

PAULA CRISTINA RODRIGUES

***SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÕES
ESTRUTURA / PROPRIEDADES DE REDES MISTAS DE
POLIANILINA / POLIURETANO COM ARQUITETURA
MOLECULAR PRÉ-DESENHADA.***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Leni Akcelrud

Curitiba

2004

Os resultados desta Tese foram parcialmente publicados

em:

***“Thermal treatment and dynamic mechanical thermal
properties of polyaniline”***

Polymer 43 (2002) 5493-5499

***“Networks and blends of polyaniline and polyurethane:
correlations between composition and thermal, dynamic
mechanical and electrical properties”***

Polymer 44 (2003) 6891–6899

***“Polyaniline / Polyurethane networks. II. A spectroscopic
study”***

Polymer (no prelo)

Ao José Lazaris

AGRADECIMENTOS

À Profa. Leni Akcelrud, pela amizade, entusiasmo e orientação recebida durante este período.

Aos amigos do LaPPS e do LACTEC, os quais me acompanharam e auxiliaram na realização deste trabalho.

Aos professores, secretários e técnicos do Departamento de Química da UFPR.

Aos funcionários da Biblioteca de Ciência e Tecnologia da UFPR.

Ao Prof. Antônio S. Mangrich pelas medidas de EPR.

Ao Prof. Joaquim Delphino da Motta Neto pelas otimizações da geometria da Pani.

À Melissa Umata Lucato pelas medidas de espectroscopia na região do UV-Vis-NIR.

Ao Gabriel Pinto de Souza, à Marilda Munaro e à Cleuza Wasilkoski pelo auxílio na caracterização térmica dos materiais.

Ao Prof. René Robert pelas medidas de condutividade elétrica.

À UFPR e ao LACTEC por tornarem possível este trabalho.

A CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

À minha família.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO HISTÓRICA.....	1
1.1 Polianilina	4
1.1.1 Síntese da polianilina	12
1.1.2 Processamento da Pani	13
1.2 Poliuretano.....	15
2 OBJETIVO.....	20
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	21
3.1 Materiais	21
3.2 Procedimentos de polimerização.....	21
3.2.1 Síntese da polianilina (Pani).....	21
3.2.2 Síntese do pré-polímero de poliuretano (PU).....	22
3.2.3 Síntese da rede polianilina/poliuretano (Rede Pani/PU) [61]	23
3.3 Preparação das blendas de polianilina/poliuretano (blenda Pani/PU) ...	24
3.4 Tratamento térmico dos filmes de polianilina (base de esmeraldina)	24
3.5 Caracterização dos materiais sintetizados.....	25
3.5.1 Determinação de Mn e Mw do PU.....	25
3.5.2 Ressonância eletrônica paramagnética - EPR.....	25
3.5.3 Caracterização espectroscópica das redes Pani/PU.....	25
3.5.4 Caracterização térmica	26
3.5.5 Caracterização eletroquímica dos materiais	26

3.5.6 Caracterização morfológica dos materiais por microscopia eletrônica de varredura	27
3.5.7 Caracterização elétrica (dc) das redes de Pani/PU.....	27
3.5.8 Otimização da geometria molecular	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 Determinação da massa molar do poliuretano	28
4.2 Síntese das redes e blendas de polianilina / poliuretano.....	28
4.3 Caracterização espectroscópica dos materiais.....	30
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho	30
4.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	39
4.3.3 Caracterização eletroquímica.....	45
4.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	51
4.4 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	60
4.5 Caracterização térmica dos materiais.....	62
4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)	62
4.5.2 Análise termo-dinâmica mecânica (DMTA)	67
4.6 Caracterização elétrica das redes	81
4.7 Otimização da geometria molecular dos sistemas estudados.	82
4.8 Exploração inicial da morfologia dos materiais por microscopia eletrônica de varredura.	84
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
6 CONCLUSÃO.....	91
TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 01 – Dopagem de polímeros isolantes através da inclusão de partículas de negro de fumo (a) e de metais (b) [4].</i>	2
<i>Figura 02 – Exemplo de formação de uma rede condutora numa blenda composta por um polímero condutor e um isolante [5].</i>	3
<i>Figura 03 – Esquema representativo das propriedades e aplicações dos polímeros condutores [7].</i>	4
<i>Figura 04 – Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação [14].</i>	5
<i>Figura 05 – Tautomerização do tetrâmero de anilina.</i>	6
<i>Figura 06 – Tautomerização e segregação de fase na Polianilina [15].</i>	7
<i>Figura 07 – Equilíbrios redox e ácido-base da Pani.</i>	8
<i>Figura 08 - Condutividade da base de esmeraldina em função do pH da solução de HCl [20].</i>	9
<i>Figura 09 – Representação da forma bipolarônica (a) e polarônica (b) da Pani.</i>	10
<i>Figura 10 – Correlações entre a viscosidade de soluções de Pani dopada com ácido canforsulfônico em clorofórmio e m-cresol, e o espectro eletrônico, condutividade, constante dielétrica e difratogramas de raios-X dos filmes [28].</i>	12
<i>Figura 11 – Representação esquemática da separação de fases em poliuretanos segmentados.</i>	18
<i>Figura 12 – Síntese do Poliuretano (PU): pré-polímero (a) e composto modelo (b).</i>	23
<i>Figura 13 – Representação da estrutura proposta para a rede de Pani / PU.</i>	29
<i>Figura 14 – Espectros de IV dos filmes de Pani-BE e Pani-SE.</i>	31
<i>Figura 15 – Espectros de IV da base de esmeraldina na forma de pó e de filme.</i>	32
<i>Figura 16 – Espectro de IV dos filmes de Poliuretano: (a) com solvente e (b) sem solvente residual.</i>	33
<i>Figura 17 – Espectros de IV das Redes (a) e Blendas (b) de Pani / PU.</i>	37

<i>Figura 18 – Estrutura química provável da Pani reticulada.</i>	38
<i>Figura 19 - Espectros de IV do PU e da Pani reticulada.</i>	38
<i>Figura 20 - Espectros de absorção no UV-Vis dos polímeros puros: Pani (a) e PU (b).</i>	40
<i>Figura 21 – Espectros de UV-Vis da Pani e da rede Pani/PU 10/90 na forma de base de esmeraldina.</i>	40
<i>Figura 22- Espectros de absorção no UV-Vis das redes (a) e blendas (b) de Pani/PU dopadas com CSA.</i>	42
<i>Figura 23- Espectros de absorção no UV-Vis-NIR das amostras dopadas com ácido canforsulfônico antes (a) e após a exposição de vapores de m-cresol (b).</i>	44
<i>Figura 24 – Voltamogramas cíclicos do filme de Pani (a) e PU (b) em H₂SO₄ 1,0 mol/L. Velocidade de varredura: 50mV/s.</i>	46
<i>Figura 25 – Voltamogramas cíclicos das redes Pani/PU: (a) 30/70, (b) 25/75 e (c) 5/95 em H₂SO₄ 1,0 mol/L. Velocidade de varredura: 50mV/s.</i>	48
<i>Figura 26 – Voltamogramas cíclicos das blendas Pani/PU: (a) 30/70, (b) 15/85 e (c) 5/95 em H₂SO₄ 1,0 mol/L. Velocidade de varredura: 50mV/s.</i>	50
<i>Figura 27 – Espectro de XPS da Pani na forma de base e sal de esmeraldina.</i>	52
<i>Figura 28 – Espectro de XPS da Pani-BE (a) e PU (b).</i>	53
<i>Figura 29 – Espectro de XPS das Redes Pani/PU 25/75 (a) e 5/95 (b).</i>	55
<i>Figura 30 – Espectro de XPS da Pani reticulada.</i>	55
<i>Figura 31 – Espectro de XPS das Blendas Pani/PU 25/75 (a) e 5/95 (b).</i>	56
<i>Figura 32 – Espectro de XPS dos filmes dopados com ácido canforsulfônico: Pani-SE (a) e PU (b).</i>	58
<i>Figura 33 – Espectro de XPS dos filmes dopados com ácido canforsulfônico: Rede Pani/PU 25/75 (a), Blenda Pani/PU 25/75 (b) e Pani reticulada (c).</i>	60
<i>Figura 34 – Espectros de EPR da Pani e da rede Pani/PU dopadas com CSA.</i>	61

<i>Figura 35 – Termogramas da Pani na forma de pó e filme.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 36 – Curvas termogravimétricas para as amostras de polianilina tratadas termicamente a 70°C (a) e 100°C (b).</i>	<i>64</i>
<i>Figura 37 – Termogramas do PU com e sem solvente residual.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 38 – Termogramas das redes (a) e blendas (b) de Pani/PU.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 39 - Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') para o filme de Pani.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 40 – Gráfico do módulo de perda (E'') em função da temperatura para as amostras de polianilina tratadas termicamente a 70°C (a) e 100°C (b).</i>	<i>69</i>
<i>Figura 41 – Interações entre a Pani e seus solventes.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 42 – Efeito do solvente na conformação da Pani. (a) Pani-BE, (b) Pani-BE/H₂O e (c) Pani-BE/NMP/H₂O.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 43 – Variação do módulo de armazenamento (E') para as amostras de Pani tratadas termicamente a 70°C (a) e a 100°C (b).</i>	<i>75</i>
<i>Figura 44 – Variação do comprimento da amostra em função da temperatura para filmes de Pani-BE. Filme sem tratamento (A), filmes tratados a 100°C durante 1h (B), 3,5h (C) e o filme da condição “B” após a exposição à umidade ambiente (D).</i>	<i>77</i>
<i>Figura 45 – Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') para o filme PU com (a) e sem solvente residual (b).</i>	<i>78</i>
<i>Figura 46 – Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') para as redes de Pani/PU: (a) 5/95, (b) 20/80 e (c) 25/75.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 47 - Variação do comprimento da amostra em função da temperatura para filmes de PU, Pani e Redes Pani / PU.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 48 – Variação da condutividade elétrica em função da concentração de Pani na rede.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 49 – Conformação otimizada dos sistemas estudados: (a) tetrâmero de Pani, (b) trímero de PU com terminação NCO e (c) segmento da rede Pani/PU.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 50 – Micrografias de filmes de Pani (a) e PU (b).</i>	<i>85</i>

<i>Figura 51– Micrografias das blendas de Pani/PU 5/95 (a) e (b) e 30/70 (c)</i>	
<i>e (d).....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 52 – Micrografias das Redes de Pani/PU: 5/95 (a) e 30/70 (b).....</i>	<i>87</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 01- Atribuições das principais absorções do espectro da Pani [31,62].</i>	31
<i>Tabela 02 - Atribuições das principais absorções do espectro do PU [64-67].</i>	34
<i>Tabela 03 – Potenciais de pico dos processos redox dos filmes.</i>	50
<i>Tabela 04 – Concentração percentual das diferentes espécies de nitrogênio encontradas nas amostras.</i>	57
<i>Tabela 05 – Valores de g e ΔH_{pp} para o sistema estudado.</i>	62
<i>Tabela 06 – Transições observadas nos filmes de Pani.</i>	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	Relaxação α - principal
β	Relaxação β - secundária
ΔE_p	Varição entre os potenciais de pico catódico e anódico
ΔL	Varição da extensão linear da amostra
ν	estiramento
δ	deformação
B.....	Anel benzenóide
BE.....	Base de esmeraldina
CSA.....	Ácido canforsulfônico
dc.....	Corrente contínua
DMA.....	Análise dinâmico-mecânica
DMTA.....	Análise termo-dinâmico mecânica
E.....	Potencial elétrico
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
ECS.....	Eletrodo de calomelano saturado
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EPR.....	Ressonância eletrônica paramagnética
ENH.....	Eletrodo normal de hidrogênio
GPC.....	Cromatografia de permeação em gel
HDO.....	Hexanodiol
I.....	Corrente elétrica
IV.....	Infravermelho
LED.....	Diodo emissor de luz
MEV.....	Microscopia eletrônica de varredura
M_n	Massa molecular numérica média
M_w	Massa molecular ponderal média
n.....	Dopagem por injeção de elétrons (redução)
NMP.....	N-metil pirrolidona
NCO.....	Isocianato

p.....	Dopagem por injeção de buracos (oxidação)
PMMA.....	Poli (metacrilato de metila)
Pani.....	Polianilina
PS.....	Poliestireno
PU.....	Poliuretano
PVC.....	Poli (cloreto de vinila)
Q.....	Anel quinóide
S.....	Siemens
SBR.....	Borracha estireno-butadieno
SE.....	Sal de esmeraldina
TDI.....	2,4 / 2,6 tolueno diisocianato
TGA.....	Análise termogravimétrica
Tg.....	Transição vítrea
THF.....	Tetrahidrofurano
UV-Vis.....	Ultravioleta-visível
UV-Vis-NIR.....	Ultravioleta-visível-infravermelho próximo
XPS.....	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

RESUMO

A combinação entre as propriedades de condução elétrica da polianilina (Pani) com as propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) foi obtida pela interconexão dos dois polímeros por meio da reação de condensação entre um pré-polímero uretânico com terminações isocianato (NCO) e os grupos amina da Pani. A densidade de ligações cruzadas nas redes resultantes foi fixada através da proporção dos dois componentes, sendo que o comprimento do PU foi mantido constante ($M_w=40.000$ e $M_n=23.000$). A região de composição estudada situou-se entre 1 e 30% de Pani em massa. Blendas de mesma composição foram preparadas para fins comparativos. Levando em conta o deslocamento das bandas de absorção no infravermelho, os resultados obtidos através de análise dinâmico mecânica, voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, ressonância eletrônica paramagnética, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e no infravermelho próximo, aliadas aos resultados de condutividade elétrica e de otimização da conformação de um segmento da rede, foi proposta uma interpretação morfológica na qual as cadeias de Pani formaram uma rede de percolação contínua dispersa na matriz de PU, sendo as fases ligadas uma a outra através de uma interfase / interface, a qual apresentou um certo grau de miscibilidade. Esta interfase pode ser responsável pela conectividade entre os dois componentes e pelas boas propriedades mecânicas observadas. A condutividade elétrica das redes obtida situou-se na faixa de 10^{-4} S/cm.

ABSTRACT

The combination of the electrical conducting properties of polyaniline (Pani) with the mechanical performance of polyurethanes (PU) was accomplished through the interconnection of the two polymers via condensation of a NCO terminated PU prepolymer and the amine groups of polyaniline. The crosslinking density of the resulting networks was set by the proportion between the two components, since the PU length was kept constant ($M_w=40000$, $M_n=23000$). The composition range Pani/PU spanned from 1% to 30%. Blends of the same composition were prepared for comparison purposes. Taking into account the IR absorption shifts, DMTA spectra, cyclic voltammetry, scanning electronic microscopy, electrical conductivity results and computer generated optimized chain conformation, a morphological interpretation was proposed in which Pani chains formed a continuous percolating phase dispersed in a polyurethane matrix, linked together by an interphase, with a certain degree of miscibility. This interphase would be responsible for the connectivity between the two components and the good mechanical properties observed. Electrical conductivity of the networks was in the 10^{-4} S/cm range.

1 INTRODUÇÃO HISTÓRICA

Materiais poliméricos na forma de madeira, ossos, pele e fibras têm sido utilizados desde a época pré-histórica. Embora a química orgânica, como ciência, tenha surgido por volta de 1700, a ciência dos polímeros com uma base molecular desenvolveu-se a partir do século XX. Esta ciência iniciou-se em 1920, quando Herman Staudinger formulou o conceito de macromoléculas como princípio estrutural para plásticos, borrachas, fibras, tintas e adesivos [1].

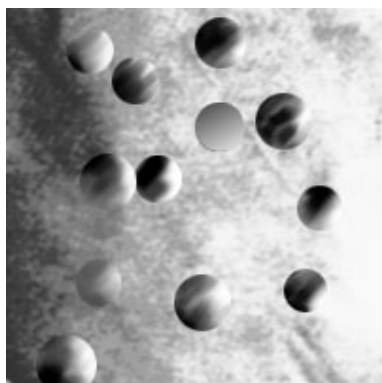
Após a formulação do conceito de macromoléculas, os materiais poliméricos passaram a ser estudados como uma ciência com características próprias, e isto propiciou um rápido desenvolvimento desta área. Nas décadas de 30 e 40, foram sintetizados e comercializados os primeiros polímeros sintéticos, como o poliestireno (PS), o cloreto de polivinila (PVC), poliacrilatos, polietileno de baixa densidade, borracha estireno-butadieno (SBR) e as fibras de poliamidas alifáticas (Nylon) [1-2].

Na década de 50, a grande novidade foi à síntese dos polímeros vinílicos, obtidos por polimerização via radicais livres. Surgiram também materiais poliméricos com melhores propriedades como: polietileno de alta densidade, policarbonatos, poliuretanos, resinas epóxi, fibras acrílicas de poliácrlonitrila, novas borrachas sintéticas e tintas em forma de látex [2].

Na década de 60, polímeros especiais foram desenvolvidos para atender novas exigências do mercado. Estes possuíam uma estrutura química mais complexa, tendo uma elevada resistência mecânica e química e alta temperatura de amolecimento (acima de 300°C). Nesta categoria pode-se citar

as poliimidas, poliésteres aromáticos, poliamidas aromáticas (Kevlar[®]), fluorpolímeros (Teflon[®]) e termoplásticos elastoméricos (Kraton[®]) [1].

Até então os polímeros eram considerados como materiais isolantes, apresentando condutividade elétrica da ordem de 10^{-15} a 10^{-5} S/cm, quando misturados com negro de fumo ou metais [3]. Porém, a inclusão deste tipo de partículas na matriz isolante pode fazer com que ocorra uma fragilização do material, pois é necessária uma grande concentração destas partículas para que a condutividade elétrica alcance um valor adequado (Figura 01).



(a)



(b)

Figura 01 – Dopagem de polímeros isolantes através da inclusão de partículas de negro de fumo (a) e de metais (b) [4].

Em meados de 1970, um novo marco nos materiais poliméricos foi alcançado através da descoberta dos chamados “metais sintéticos”, isto é, polímeros orgânicos que possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes às de um metal, mantendo a leveza, processabilidade e propriedades mecânicas de um polímero convencional. Esta nova classe de materiais foi descoberta por acidente e o primeiro polímero condutor relatado

na literatura foi o poliacetileno que, quando dopado com iodo passou da forma isolante para a condutora [4]. Com os polímeros condutores, pequenas quantidades de material (cerca de 5%) são suficientes para alcançar valores de condutividade elétrica satisfatórios, devido à formação de redes condutoras dentro da matriz isolante (Figura 02).

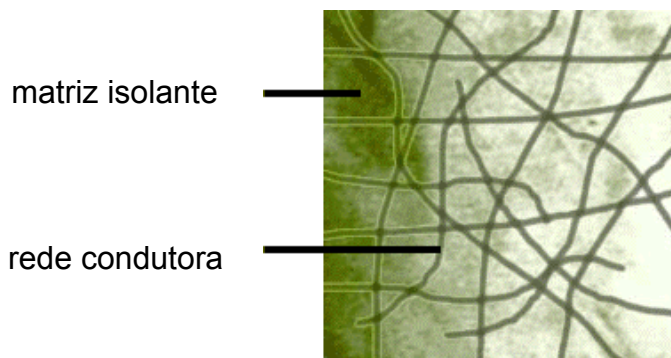


Figura 02 – Exemplo de formação de uma rede condutora numa blenda composta por um polímero condutor e um isolante [5].

Um requisito para que um polímero seja condutor de eletricidade, consiste no fato de que a cadeia polimérica deve possuir um sistema π conjugado de longo alcance e que os elétrons π possam ser facilmente adicionados e/ou removidos do sistema para formar o íon polimérico, sem a destruição das ligações σ , necessárias para a estabilidade da macromolécula [6].

As aplicações e propriedades dos polímeros condutores podem ser representadas esquematicamente na Figura 03 [7].

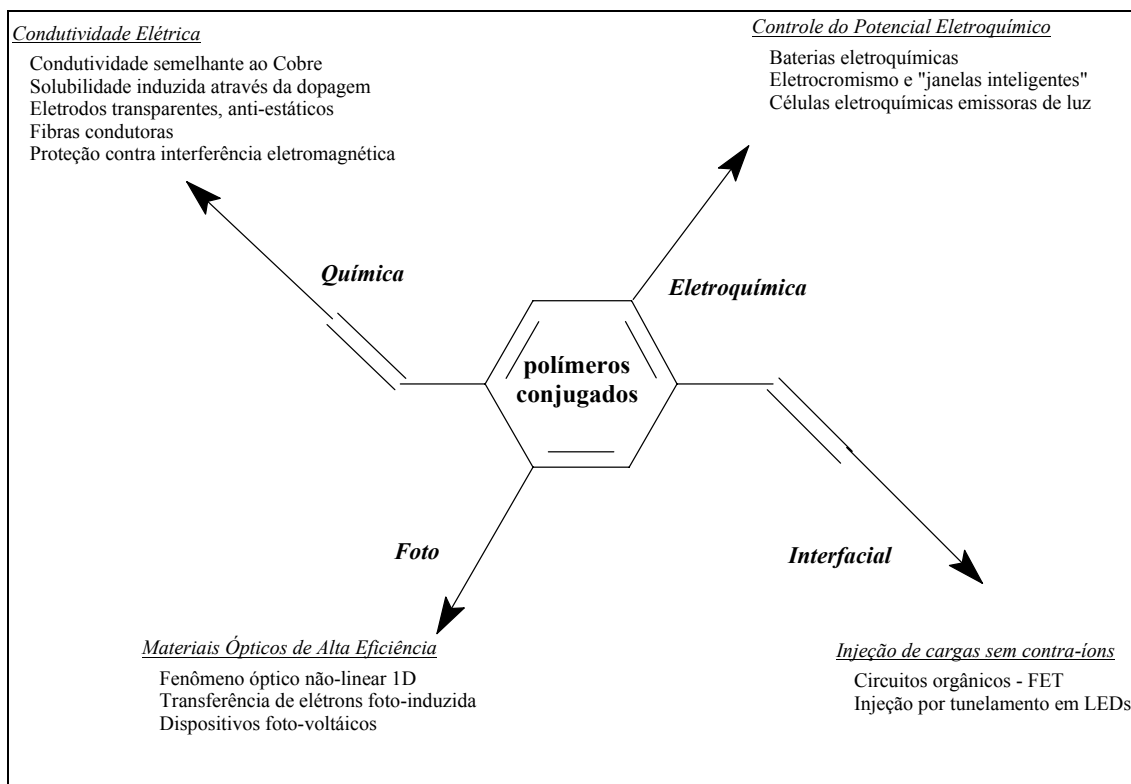


Figura 03 – Esquema representativo das propriedades e aplicações dos polímeros condutores [7].

Associados aos polímeros condutores, surgiram os chamados polímeros conjugados de segunda geração, os quais possuem propriedades eletro-ópticas, tendo particular interesse os polímeros eletroluminescentes. Esta nova área surgiu em 1990, com a descoberta da possibilidade de emissão de luz do poli (p-fenileno vinileno), PPV [8].

1.1 Polianilina

A polianilina (Pani) é o produto da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido e foi primeiramente relatada em 1862, como negro de anilina. A partir desta data, iniciaram-se estudos para caracterizar este produto e seus intermediários. Em 1910, Green e Woodhead [9] publicaram um dos primeiros

estudos sobre a polimerização da anilina. Estes autores relataram a polimerização oxidativa da Pani utilizando ácidos minerais e diversos oxidantes, como persulfatos, dicromatos e cloratos e determinaram o estado de oxidação da cadeia formada através de titulação redox com cloreto de titânio. Embora conhecida durante muitos anos, as propriedades condutoras da Pani só foram descobertas quando se aplicou o conceito de dopagem estabelecido para semicondutores inorgânicos aos polímeros. Conforme mencionado, o poliacetileno foi o primeiro polímero a ser dopado, seguido por outras estruturas conjugadas como o polipirrol, o politiofeno e a polianilina [10-12]. A dopagem destes polímeros é feita através de redução ou oxidação da cadeia polimérica (dopagem do tipo n ou p); já a Pani possui uma dopagem diferenciada, do tipo não-redox, obtida através da protonação da cadeia. Este processo coloca a Pani num lugar de destaque entre os polímeros condutores, aliados à facilidade de síntese, estabilidade química e térmica [13], sendo por isso, o polímero condutor mais explorado.

A estrutura da polianilina, representada na Figura 04, possui unidades reduzidas (1-y) e oxidadas (y), onde y pode variar entre zero e um.

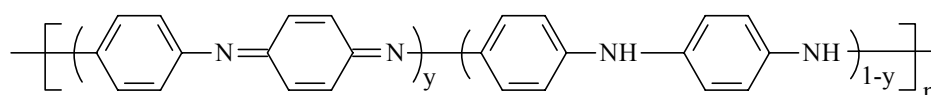


Figura 04 – Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação [14].

Dependendo do valor de y, a Pani pode apresentar os seguintes estados de oxidação:

- y = 0 leucoesmeraldina (isolante)
- y = 0,5 esmeraldina (condutor)
- y = 1 pernigralina (isolante)

Recentemente, MacDiarmid et. al. [15-16], através de estudos de fotoluminescência, sugeriram que a Pani na forma de base de esmeraldina teria a estrutura de um copolímero em bloco. Supõe-se que na Pani, quando dissolvida em NMP (N-metil pirrolidona) e possivelmente em outros solventes, as posições relativas dos grupos benzênicos e quinóides da base de esmeraldina trocam de posição, através do mesmo tipo de reação de tautomerismo observada em oligômeros de anilina (Figura 05). Assim, após a evaporação do solvente e a secagem do filme, um segmento de Pani (base de esmeraldina) pode ser constituída de sequências estendidas de base de leucoesmeraldina, base de pernigralina e base de esmeraldina não modificada, com um encadeamento diferente da estrutura apresentada na Figura 04.

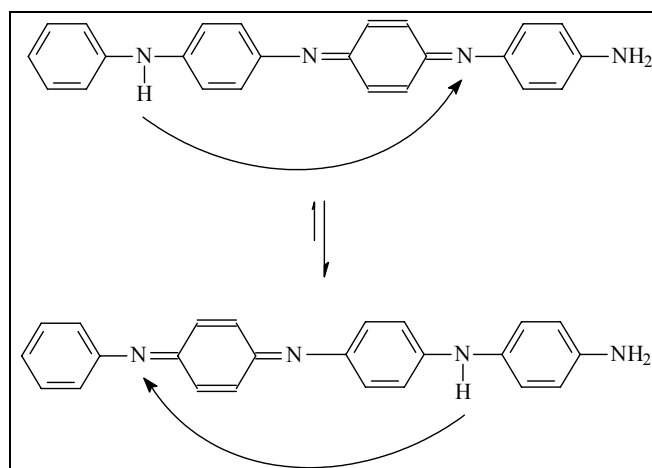


Figura 05 – Tautomerização do tetrâmero de anilina.

Desta forma, MacDiarmid e Shimano [15] acreditam que a Pani, no estado de base de esmeraldina, é um copolímero em bloco dinâmico, como ilustrado na Figura 06. Este copolímero em bloco conteria domínios de esmeraldina, leucoesmeraldina e pernigralina. Já que não existe evidência experimental que as bases de pernigralina e leucoesmeraldina possam ser protonadas (dopadas) para atingirem um estado de alta condutividade, como

na base de esmeraldina, tais segmentos conduziram a uma redução da condutividade da Pani.

Outra evidência para a estrutura proposta é que, na Pani, menos de 1% dos transportadores de carga existentes na cadeia contribuem para a condutividade elétrica observada. Se todos os carreadores participassem do transporte de carga, a condutividade do polímero na temperatura ambiente seria comparável à do cobre ($\sim 10^5$ S/cm) [17].

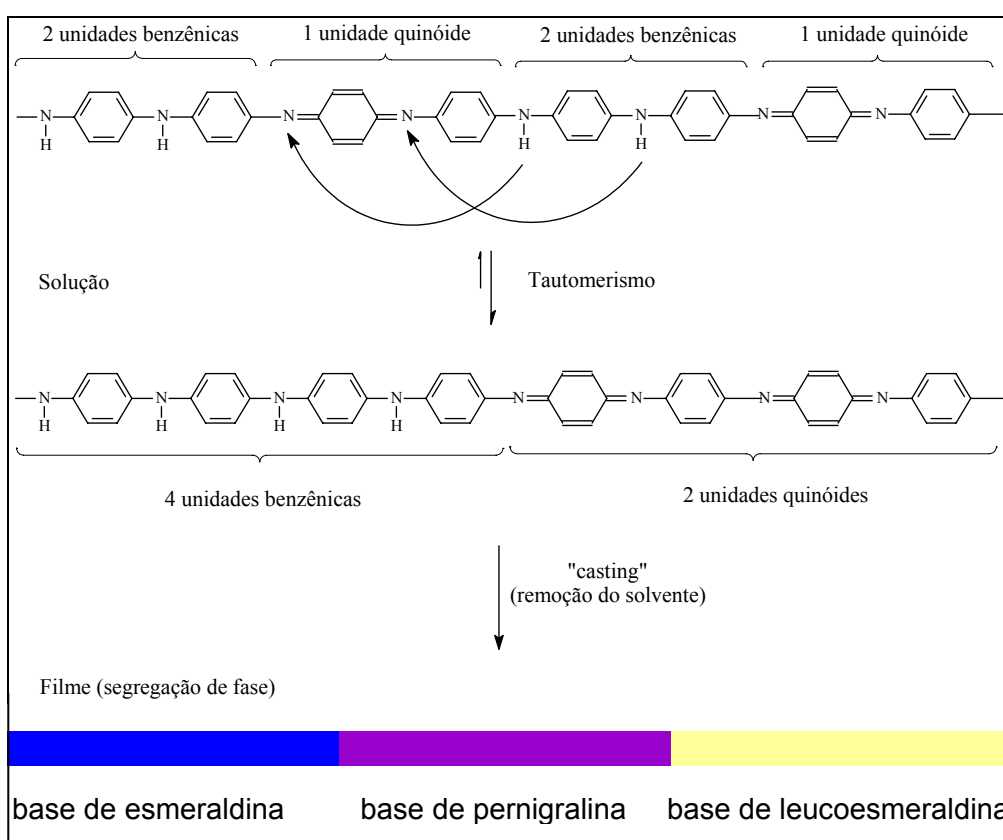


Figura 06 – Tautomerização e segregação de fase na Polianilina [15].

Os estados de oxidação da Pani envolvem equilíbrios redox e ácido-base, como pode ser observado na Figura 07 [18].

Quando a base de esmeraldina é colocada em um ácido protônico (por exemplo, HCl), os nitrogênios imina podem ser protonados totalmente ou parcialmente, levando a um aumento de condutividade da ordem de

aproximadamente 10^{10} S/cm (1-5 S/cm para a pastilha prensada) para um polímero com nível de dopagem máxima de 50% [19]. O grau de protonação da base de esmeraldina e sua condutividade dependem do pH da solução ácida, em que é possível observar que o máximo de condutividade é atingido quando o pH aproxima-se de zero (Figura 08) [20].

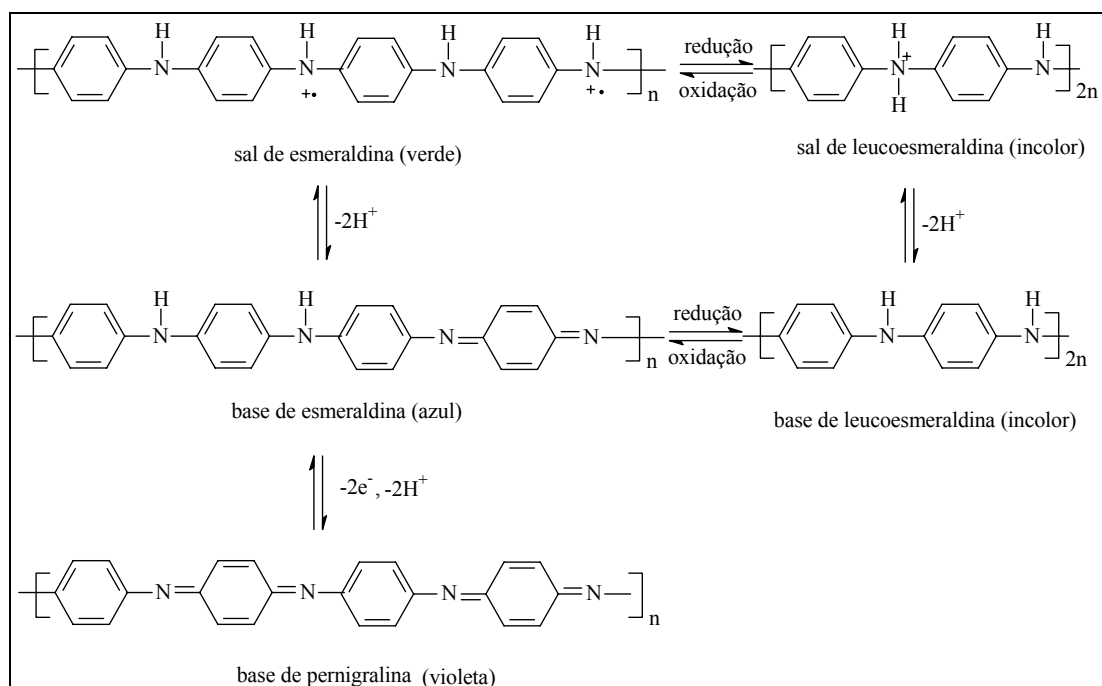


Figura 07 – Equilíbrios redox e ácido-base da Pani.

O aumento da condutividade eletrônica, que ocorre após a transição base de esmeraldina \rightarrow sal de esmeraldina, envolve um novo tipo de dopagem dentro da classe dos polímeros condutores. Isto ocorre pela adição de prótons ao polímero, ao invés da oxidação parcial do sistema π polimérico, como é o caso da dopagem “*p*” que ocorre em outros polímeros condutores [19, 21-22]. Este tipo de dopagem, na qual ocorre a protonação do átomo de nitrogênio, é denominada dopagem primária. O dopante primário é uma substância que, quando utilizada em pequenas quantidades, altera drasticamente as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais do polímero [20].

Ácidos minerais, como HCl e H₂SO₄, são os principais exemplos de dopantes primários.

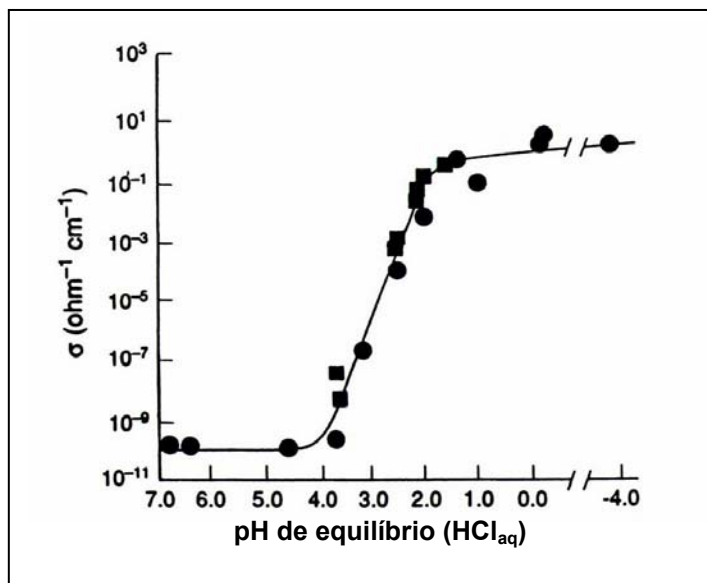


Figura 08 - Condutividade da base de esmeraldina em função do pH da solução de HCl [20].

A razão para estas mudanças é que, ao protonar os nitrogênios do tipo imina, ocorre uma modificação local da estrutura química. Para explicar o aumento de condutividade eletrônica que ocorre na Pani, utiliza-se um modelo que descreve dois tipos de distorções locais da cadeia: polaron e bipolaron. A Figura 09 mostra uma cadeia de Pani dopada na qual se representa a forma polarônica e bipolarônica [23].

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica mostraram que o sal de esmeraldina apresenta um comportamento fortemente paramagnético, e que a susceptibilidade magnética de Pauli (independente da temperatura) aumenta linearmente com o grau de protonação. Como a forma bipolarônica tem características diamagnéticas, esses estudos indicam que o polímero protonado é formado por cátions radicais poli(semiquinona), uma forma de ressonância constituída de dois polarons separados, que possui

paramagnetismo. De forma hipotética, se toda a cadeia estiver na forma de sal de esmeraldina (SE), o estado de oxidação de todos os anéis torna-se equivalente, o mesmo ocorrendo com os átomos de nitrogênio da cadeia [24-25].

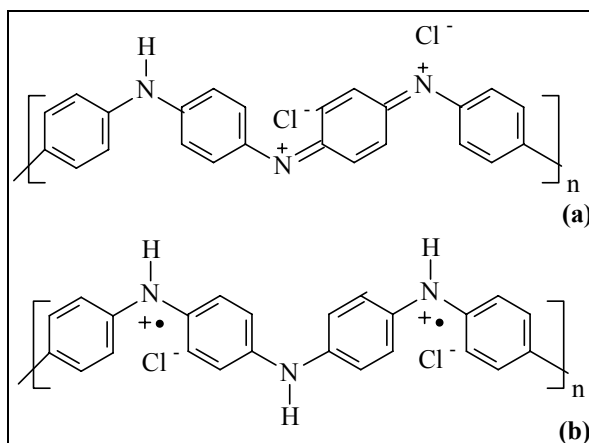


Figura 09 – Representação da forma bipolarônica (a) e polarônica (b) da Pani.

Estes estudos também indicaram que a protonação na Pani não é um processo homogêneo, pois leva à formação de ilhas condutoras (regiões onde as cadeias de Pani foram protonadas) embebidas em uma matriz isolante (cadeias de Pani não protonadas) [24].

Apesar da boa condutividade elétrica obtida através da dopagem primária, um problema que surge quando se utiliza um dopante como HCl, é a facilidade com que ocorre o processo de dedopagem, seja por envelhecimento ou por contato com a água, provocando assim uma perda de condutividade elétrica. Acredita-se que as espécies dopantes são muito pequenas e podem ser eliminadas do polímero através de evaporação ou sublimação [26].

A fim de resolver este problema, outros processos de dopagem foram propostos. Um outro tipo de dopagem, a dopagem secundária [27-28], é um método no qual o dopante secundário é normalmente uma substância “inerte”,

que aumenta ainda mais a condutividade elétrica quando aplicado a um polímero dopado primariamente. Quando o dopante secundário é removido do polímero a propriedade permanece. A dopagem secundária faz com que a cadeia polimérica passe de uma estrutura enovelada para uma estrutura mais estendida, portanto mais planar e assim promovendo um aumento da condutividade elétrica e da cristalinidade do polímero.

A Figura 10 ilustra as características principais da Pani quando sujeita a este tipo de dopagem. O aumento da quantidade de m-cresol na solução de Pani em clorofórmio, dopada com ácido canforsulfônico (CSA), promove uma mudança conformacional, a qual é acompanhada através dos seguintes efeitos: (a) aumento da viscosidade da solução, indicando um aumento do volume hidrodinâmico da cadeia polimérica, consistente com a mudança da conformação molecular, que passa de compacta para estendida; (b) presença no espectro de UV-Vis da banda referente à formação de polarons; (c) aumento da cristalinidade do filme e (d) aumento da condutividade elétrica.

Isto ocorre porque o m-cresol interage tanto com a cadeia de Pani quanto com o ácido canforsulfônico, solvatando ambas espécies e promovendo o desenovelamento da cadeia. Já o clorofórmio, por ser menos polar, apresenta uma menor interação com o polímero e com o dopante primário, fazendo com que a cadeia permaneça enovelada. Filmes produzidos a partir da evaporação de uma solução de Pani em m-cresol apresentaram condutividade entre 100 a 400S/cm. Esta condutividade é alcançada porque o solvente interage bem com o polímero e com o dopante, facilitando o desenrolamento da cadeia e fazendo com que esta se torne mais planar [29].

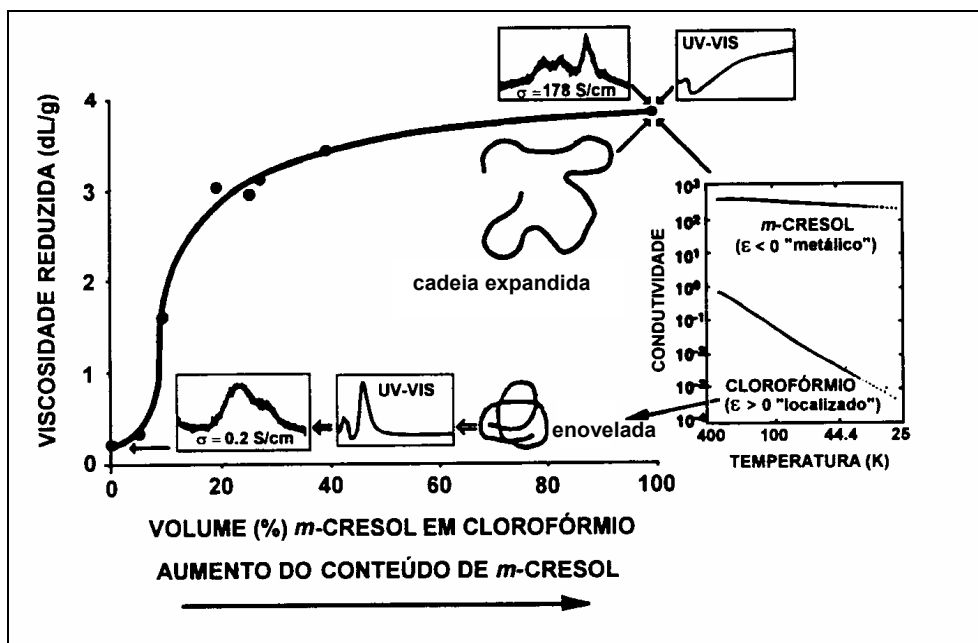


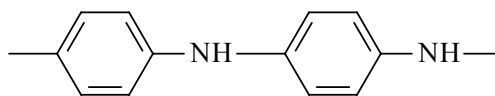
Figura 10 – Correlações entre a viscosidade de soluções de Pani dopada com ácido canforsulfônico em clorofórmio e *m*-cresol, e o espectro eletrônico, condutividade, constante dielétrica e difratogramas de raios-X dos filmes [28].

1.1.1 Síntese da polianilina

A Pani pode ser preparada através da oxidação química [19, 30] ou eletroquímica [8, 31-33] da anilina em meio ácido. A síntese eletroquímica tem a vantagem de produzir filmes puros e com estado de oxidação controlado; os filmes obtidos, entretanto, não são destacados facilmente do eletrodo e a massa de polímero obtida é baixa. Já a síntese química é vantajosa quando se necessita de grandes quantidades de polímero. Portanto, a escolha do método de síntese depende da aplicação destinada ao polímero.

No método de síntese química usual, utiliza-se ácido clorídrico ou sulfúrico (pH variando entre 0 e 2) com persulfato de amônio como oxidante. O pH da síntese (tanto química como eletroquímica) é um dos fatores que mais influencia a estrutura do polímero obtido [22], pois existem três tipos diferentes

de acoplamento do monômero em função do pH da solução. Quando o pH de síntese é ácido, ocorre o encadeamento do tipo cabeça-cauda:



A síntese eletroquímica é realizada através da oxidação da anilina sobre eletrodos de metais nobres (ouro ou platina), metais de transição (como o ferro), ou sobre outros tipos de materiais, como o vidro condutor. Na síntese eletroquímica, utiliza-se somente uma solução contendo o monômero (num pH normalmente ácido), dispensando a presença de um agente oxidante. A oxidação do monômero é promovida através da aplicação de uma corrente (aproximadamente $0,3 \text{ mA/cm}^2$) ou de um potencial constante (entre 0,65 e 1,2V vs eletrodo de calomelano saturado - ECS) [34-35]. Outro método muito utilizado na preparação de filmes eletroquímicos de Pani é através da técnica de voltametria cíclica, no qual o eletrodo é submetido a uma ciclagem de potenciais entre $-0,2$ a $0,8\text{V}$ vs ECS, a velocidades de varredura variáveis [33, 36-37].

1.1.2 Processamento da Pani

Como a forma condutora da Pani, o sal de esmeraldina (SE), é solúvel somente em ácido sulfúrico concentrado e ácido acético 80% [9], sendo insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e também infusível, torna-se difícil a utilização comercial do polímero. Desta forma, diversas metodologias foram propostas para contornar este problema: inserção de grupos laterais na cadeia, obtenção de copolímeros contendo blocos condutores e isolantes e preparação de blendas entre polímeros convencionais e condutores.

A adição de um grupo lateral à cadeia principal da Pani ligado ao nitrogênio [38-41] ou ao anel aromático [42-45] pode aumentar a processabilidade e solubilidade do polímero, porém causa uma torção na cadeia, diminuindo a conjugação efetiva e, por consequência, a condutividade elétrica do material.

A copolimerização entre um polímero condutor e um isolante é uma metodologia inovadora e recentemente tem sido abordada na literatura. Neoh et. al. [46] e Tan et. al. [47] relataram a preparação de copolímeros graftizados de polietileno glicol e ácido poliacrílico sobre um esqueleto de Pani, respectivamente. Este tipo de reação levou à formação de copolímeros mais solúveis que a Pani pura. Wang et. al. [48] citaram a preparação de um copolímero em bloco de Pani/PU através da reação entre um pré-polímero uretânico e um octâmero de anilina, tendo sido observado que o material obtido possuía condutividade elétrica semelhante à observada em materiais semicondutores. Um dos mais interessantes exemplos de copolímeros é o preparado por Scherf et. al. [49-50], em cujo trabalho foi sintetizado um copolímero em bloco sendo um segmento responsável pela emissão de luz (Polifluoreno) e o outro pelo transporte de buracos (Pani), aumentando assim a eficiência da emissão de luz do diodo emissor de luz (LED) construído com o copolímero.

A preparação de misturas (blendas) entre polímeros condutores e convencionais é uma das áreas em polímeros condutores que tem recebido uma grande atenção, com um grande número publicações na última década [51-52]. Este interesse deve-se ao fato da possibilidade de produzir materiais com boas propriedades mecânicas associadas a uma resistência elétrica baixa. A presença de polímeros convencionais possibilita também uma melhora na

processabilidade da Pani pois utiliza solventes orgânicos de baixo custo e mais aceitos na indústria. Porém, a baixa miscibilidade das cadeias conjugadas dentro da matriz hospedeira leva a uma grande variedade de morfologias, que constituem o fator determinante para a compreensão das propriedades físicas observadas no material. Uma forma de aumentar a compatibilidade entre os materiais foi desenvolvida por Cao et. al. [21], realizada através da inserção de moléculas entre as cadeias que funcionam como contra-íons, as quais tem o papel de dopar a Pani e plastificar o material. Exemplos comerciais utilizando o processamento induzido por contra-íons são atribuídos aos diésteres fosfóricos [53], sendo que estes materiais podem ser preparados através do processamento por fusão.

A preparação de redes poliméricas semi-interpenetrantes é uma outra forma de se tentar contornar o problema da miscibilidade. Assim, o polímero condutor é sintetizado dentro de uma matriz isolante e exemplos desta metodologia são IPNs de Pani com PU/PMMA [54] ou carboxi metil celulose [55].

1.2 Poliuretano

Os poliuretanos (PU) constituem uma grande classe de polímeros que possuem somente um aspecto em comum: a presença do grupo uretânico (-NHCO-O-). O grupo uretânico (carbamato) é usualmente formado através da reação entre grupos isocianato e hidroxila [56].

Estes polímeros são industrialmente importantes devido à variedade dos grupos presentes entre as ligações uretânicas, os quais podem dar origem aos mais diversos produtos, como elastômeros, plásticos e espumas; e à

possibilidade de polimerização controlada pela formação de intermediários estáveis (pré-polímeros). Estes permitem a adaptação do processo e da composição para a obtenção de materiais que possam cumprir as mais variadas exigências. A forma mais simples de um poliuretano é a linear, na qual o composto hidroxilado e o isocianato possuem funcionalidade igual a dois. Porém, ao incorporar materiais com funcionalidade maior do que dois, são produzidos poliuretanos reticulados (ou entrecruzados), os quais são mais resistentes mecânica e termicamente, além de exibirem maior resistência aos solventes, visto que são insolúveis. Por estas razões, os poliuretanos podem ser sintetizados com grande variação nas propriedades físicas [57-58].

A química envolvida na síntese de um poliuretano baseia-se nas reações do grupo isocianato. Estes grupos são extremamente reativos e facilmente convertidos em grupos uretânicos sem a formação de sub-produtos. A alta reatividade dos isocianatos também pode gerar problemas, como danos à saúde e possíveis reações laterais e não desejadas como a reação com a umidade do ar ou com grupos uretânicos ou uréia da cadeia polimérica previamente formados [59].

Os elastômeros são uma classe de materiais que apresentam uma deformação altamente reversível. Este tipo de comportamento requer uma alta flexibilidade das cadeias, isto é, um baixo grau de interação intermolecular e a presença de entrecruzamentos, os quais previnem uma deformação plástica causada pelo deslizamento das cadeias. A natureza do entrecruzamento pode ser física ou química, sendo ambas utilizadas nos elastômeros. O entrecruzamento físico é obtido através da formação de ligações de hidrogênio, as quais levam à formação de domínios rígidos. Já o entrecruzamento químico é introduzido via constituintes tri- ou multifuncionais. Uma vez introduzido, o

entrecruzamento químico produz uma rede irreversível, a qual não pode ser facilmente destruída por tratamento térmico, como ocorre no entrecruzamento físico [56].

Poliuretanos com ligações cruzadas físicas ou virtuais são um tipo de copolímeros em bloco, consistindo de 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 (Figura 11). Assim, os segmentos rígidos atuam como pontos de entrecruzamento físico. Poliuretanos segmentados são, desta forma, polímeros constituídos de duas fases (bifásicos), sendo que as propriedades do material são afetadas pela extensão da separação [56].

Além da razão rígido/flexível entre segmentos e a natureza química destes, a morfologia dos poliuretanos é afetada por uma série de outros fatores, tais como condições de polimerização, reatividade relativa entre as hidroxilas do macroglicol e as do extensor de cadeia, compatibilidade entre os reagentes, efeitos de concentração, partição dos reagentes entre fases e viscosidade, para citar os mais relevantes. A correlação entre algumas destas variáveis com a morfologia final e comportamento físico destes materiais tem sido objeto de intensa pesquisa [56].

Os elastômeros de PU são obtidos através de dois procedimentos básicos: a técnica do pré-polímero e o método em uma etapa “one shot process”. Dentro do método do pré-polímero, um diisocianato e um diol de cadeia longa (denominado polioli) são misturados em quantidades pré-estabelecidas, de modo a se obter uma concentração específica de segmentos

rígidos e flexíveis, sendo que a reação é conduzida até que todos os grupos hidroxilas sejam consumidos. Quando um excesso de grupos isocianatos é utilizado, a molécula de pré-polímero formada tem a terminação NCO, sendo que a razão $[OH]/[NCO]$ determina a massa molecular do pré-polímero [56].

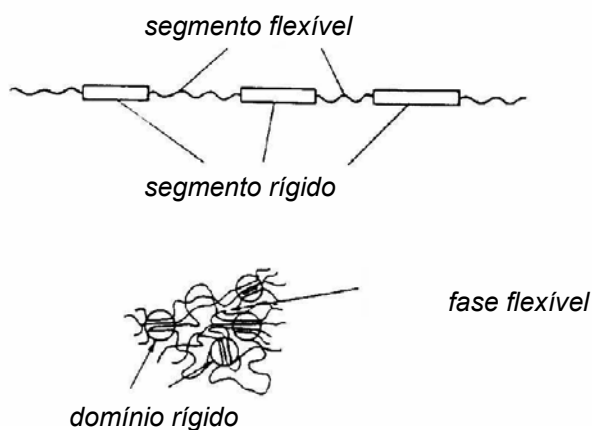
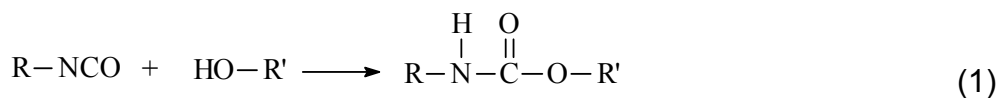


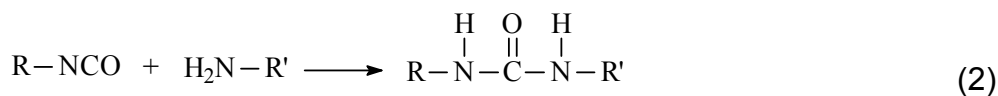
Figura 11 – Representação esquemática da separação de fases em poliuretanos segmentados.

As principais reações da química dos poliuretanos são as seguintes [56,59]:

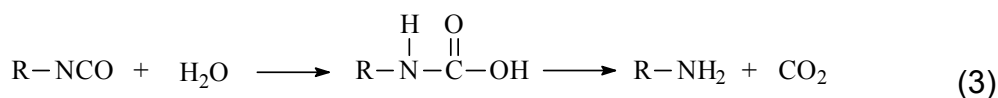
- Formação da ligação uretânica



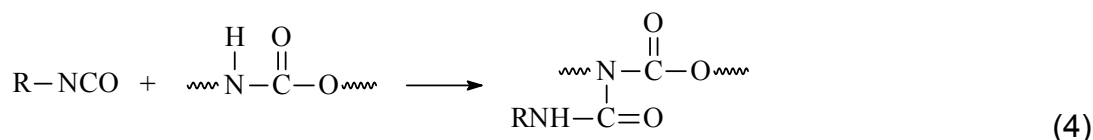
- Formação da ligação uréia



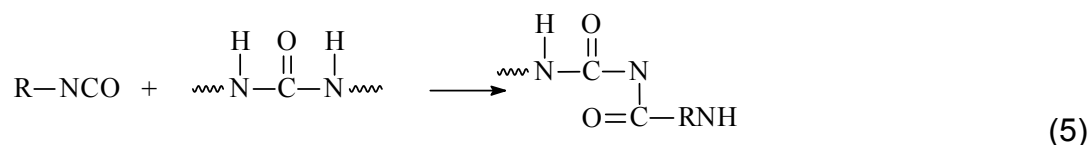
- Reação com a água



- Formação de alofanato



- Formação de biureto



Para preparar um segmento de PU ideal (sem ligações cruzadas), as reações 4 e 5 devem ser eliminadas, sendo que a reação 2 é uma consequência da reação 3. Alofanatos são formados a uma velocidade de reação considerável em temperaturas entre 120 e 150°C, sendo que esta reação também pode ocorrer a temperaturas mais baixas quando um excesso de isocianato está presente. A formação de biureto ocorre na mesma faixa de temperatura que a de alofanato. A propriedade básica dos grupos alofanato e biureto é sua baixa estabilidade térmica, desde que a dissociação aos componentes de partida ocorre a partir de 150°C. Isto significa que o material que foi quimicamente entrecruzado com grupos alofanato e biureto irá sofrer uma quebra de ligações, visto que o entrecruzamento é um processo reversível acima desta temperatura. Todas as temperaturas citadas acima podem ser consideradas como aproximadas, desde que as reações químicas podem ocorrer em velocidades baixas, mesmo quando a síntese é realizada em temperaturas baixas. Assim, o tempo é um fator tão importante quanto os limites de temperatura utilizados [56, 59].

2 OBJETIVO

Sintetizar redes de polianilina e poliuretano com arquitetura molecular pré-definida, através da variação sistemática da densidade de ligações cruzadas;

Caracterizar as propriedades das redes formadas e elucidar a morfologia do material, correlacionando-a com as propriedades obtidas;

Preparar blendas de polianilina e poliuretano a fim de verificar a influência da reticulação nas propriedades das redes.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Síntese da polianilina: Anilina (Vetec) foi bi-destilada à vácuo (5mmHg) sob zinco metálico (agente redutor) e armazenada em refrigerador. Os reagentes persulfato de amônio, ácido clorídrico, hidróxido de amônio (P.A., Merck), m-cresol e ácido canforsulfônico (P.A., Acros) foram utilizados sem purificação.

Síntese do poliuretano: O hexanodiol, HDO, (Aldrich) foi primeiramente tratado com hidreto de cálcio e posteriormente destilado à vácuo (5mmHg). O diisocianato de tolueno, TDI, (composto de uma mistura de isômeros 2,4/2,6 na proporção 80/20) (Bayer do Brasil) foi destilado sob pressão reduzida (5mmHg) e armazenado em refrigerador. O solvente utilizado para a reação de síntese do PU, o N-metilpirrolidona (Vetec), foi primeiramente tratado com $MgSO_4$ anidro e depois desta secagem inicial, o solvente foi tratado com hidreto de cálcio. Em seguida, o NMP foi destilado sob pressão reduzida (5mmHg) e armazenado sob peneira molecular de 4Å. O isopropanol (P.A., Merck) foi utilizado após a secagem e destilação.

3.2 Procedimentos de polimerização

3.2.1 Síntese da polianilina (Pani)

A Pani foi sintetizada através da oxidação química da anilina em meio ácido, de forma semelhante à descrita por MacDiarmid et. al. [15]: 11,5g (0,0504 mol) de persulfato de amônio foram dissolvidos em 200mL de HCl

1 mol/L e 20,0 mL (0,219 mol) de anilina foram dissolvidos em 300 mL de HCl 1 mol/L, sendo que ambas soluções foram resfriadas a 1°C utilizando um banho de gelo. A solução de oxidante foi adicionada rapidamente à solução de anilina, sob agitação constante. A mistura ficou em agitação por um período de 1,5 h, mantendo a temperatura da reação em torno de 5°C. Após este período a solução foi filtrada utilizando-se um funil de Büchner. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de HCl 1 mol/L. O polímero obtido (sal de esmeraldina, SE) foi colocado em 1500 mL de NH₄OH 0,1 mol/L e agitado durante 16 h. A solução foi novamente filtrada e o polímero (agora na forma de base de esmeraldina, BE) foi seco por 10 min. O pó obtido foi disperso em 50 mL de NH₄OH 0,1 mol/L e misturado até a obtenção de uma pasta, na qual foram adicionados 550 mL de NH₄OH 0,1 mol/L. Esta mistura foi agitada durante um período de 30 min e depois filtrada. Este procedimento (formação da pasta) foi repetido 5 vezes. O polímero obtido foi seco em estufa a vácuo e armazenado em dessecador.

3.2.2 Síntese do pré-polímero de poliuretano (PU)

O pré-polímero foi sintetizado adaptando-se o procedimento relatado por Akcelrud et. al. [60], descrito a seguir: 1 mol de HDO, dissolvido em NMP, reagiu com excesso de TDI (5% em massa), a 65°C e sob atmosfera de nitrogênio, durante 3 h. Na preparação do composto modelo do PU, adicionou-se excesso de isopropanol para reagir com as terminações NCO livres do pré-polímero. Esta reação está representada na Figura 12.

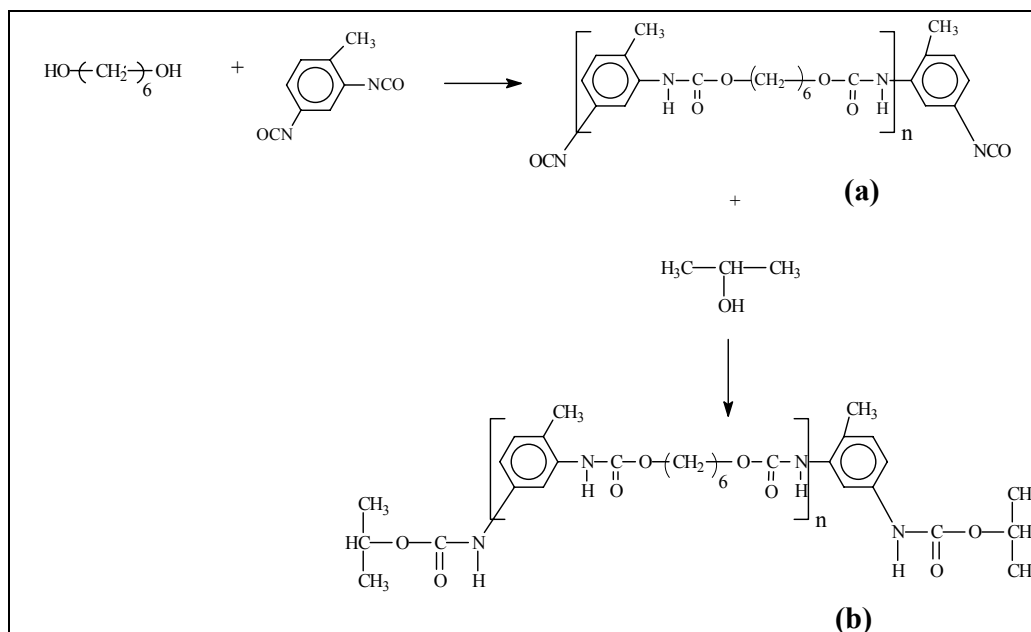


Figura 12 – Síntese do Poliuretano (PU): pré-polímero (a) e composto modelo (b).

3.2.3 Síntese da rede polianilina/poliuretano (Rede Pani/PU) [61]

A rede Pani/PU foi obtida através da reação entre cadeias de PU com terminação NCO (pré-polímero uretânico, Figura 12, a) e Pani-BE dissolvida em NMP. O pré-polímero uretânico utilizado em todas as sínteses das redes foi preparado imediatamente antes da adição da base de esmeraldina, a fim de garantir o teor de NCO livre. Foram preparadas redes de Pani/PU para as quais a concentração máxima de Pani adicionada foi de 50% (m/m).

Dois tempos de reação foram utilizados na preparação das redes: 6h e 24h, sendo que neste período estava incluída a síntese do pré-polímero uretânico. Após o término da reação o produto foi vertido sobre uma placa de teflon e curado a uma temperatura de 75°C por 72h.

Para preparar filmes das redes de Pani/PU dopadas, no final da síntese foi adicionado ácido canforsulfônico (CSA) à mistura reacional, antes do tratamento térmico acima descrito.

Também foi sintetizado um composto modelo para as redes, no qual a Pani-BE dissolvida em NMP reagiu com uma quantidade estequiométrica de TDI, sem a participação do diol. Este composto foi denominado Pani reticulada.

3.3 Preparação das blendas de polianilina/poliuretano (blenda Pani/PU)

As blendas de Pani/PU foram obtidas através da mistura física dos dois polímeros, ambos dissolvidos em NMP. Estas foram preparadas a fim de se obter uma comparação com as redes, em termos de propriedades físicas.

Após 24h de agitação magnética da mistura, a solução foi vertida em substratos de vidro e/ou teflon, e seca em estufa a 75°C por 72h. Assim como nas redes, as blendas de Pani/PU foram dopadas através da adição de ácido canforsulfônico (CSA) à mistura, seguido de secagem nas mesmas condições de temperatura e tempo.

3.4 Tratamento térmico dos filmes de polianilina (base de esmeraldina)

A Pani-BE foi dissolvida em NMP (2% m/m) e filtrada. Os filmes foram preparados através da evaporação do solvente numa temperatura de 65°C por 60 horas. Para o estudo da influência do solvente residual nas propriedades dinâmico-mecânicas da Pani os filmes foram posteriormente submetidos aos tratamentos térmicos a 70°C ou 100°C durante períodos de tempo pré-determinados.

3.5 Caracterização dos materiais sintetizados

3.5.1 Determinação de Mn e Mw do PU

Os valores de Mn e Mw para o PU (composto modelo) foram determinados utilizando um cromatógrafo de permeação em gel, HPLC Agilent 1100, com colunas PL gel (A e B) conectadas a um detector de índice de refração. O PU foi dissolvido em THF a 30°C e a calibração do equipamento foi feita utilizando-se padrões de poliestireno monodisperso.

3.5.2 Ressonância eletrônica paramagnética - EPR

Os resultados de EPR foram obtidos utilizando-se um equipamento Bruker ESP 300E X-band spectrometer, sendo que as amostras foram colocadas numa célula “flat” de tecido, orientada no sentido paralelo ou perpendicular ao campo magnético do equipamento para a verificação de anisotropia no material.

3.5.3 Caracterização espectroscópica das redes Pani/PU

Para caracterizar os materiais poliméricos através de espectroscopia na região do infra-vermelho foi utilizado um espectrofotômetro Bomem, modelo MB 100. Os filmes poliméricos foram preparados através da evaporação das soluções sobre pastilhas de KBr a uma temperatura de ~75°C.

Na espectrometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2401PC e para a região estendida até o infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) foi utilizado um espectrofotômetro Cary 17. Filmes dos materiais sintetizados foram preparados através da evaporação das soluções poliméricas sobre substratos de vidro.

Na caracterização por XPS utilizou-se um sistema VG ESCA 3000, com uma pressão de base de 2×10^{-10} mbar. O espectro foi coletado utilizando uma fonte de raios-X $MgK\alpha$ e a escala de energia foi calibrada utilizando o nível de Fermi e o pico do C1s (284eV).

3.5.4 Caracterização térmica

Equipamentos da Netzsch - Thermisch Analyse (TG 209 e DMA 242) foram utilizados para a realização da caracterização térmica dos polímeros. Para os testes termogravimétricos (TGA) realizados entre a temperatura ambiente e 800°C foi utilizada uma taxa de aquecimento de 20°C/min com um fluxo de nitrogênio de 15mL/min (até 550°C) e de oxigênio (até 800°C). A caracterização termo-dinâmico mecânica (DMTA) foi realizada no modo de tração, aplicando-se uma tensão estática de 1,78 MPa e uma tensão dinâmica de 1,98 MPa, sob um fluxo de nitrogênio de 50mL/min. As varreduras foram realizadas num intervalo de temperatura de -150°C a 250°C a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min. A frequência utilizada na caracterização foi de 5Hz e a dimensão das amostras utilizadas nesta caracterização foi de (4,8x10,0x0,65)mm.

3.5.5 Caracterização eletroquímica dos materiais

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se um potenciostato-galvanostato EG & G - Princeton Applied Research, modelo 263A. Uma célula eletroquímica de dois compartimentos foi utilizada nesta caracterização, tendo como contra-eletródo uma chapa de platina e como referência, o eletródo de calomelano saturado (ECS). Foram utilizados filmes

poliméricos (polímeros puros, blendas e redes) depositados sobre platina como eletrodos de trabalho.

Antes do início das medidas voltamétricas, os eletrodos foram imersos no eletrólito (ácido sulfúrico 1,0mol/L) e o potencial de circuito aberto foi acompanhado até que este ficasse estável.

3.5.6 Caracterização morfológica dos materiais por microscopia eletrônica de varredura

Filmes de Pani, PU, redes e blendas de Pani/PU foram recobertos com ouro utilizando-se um metalizador BAL-TEC modelo SCD 005. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento PHILIPS modelo XL30, com ampliações entre 1000x e 4000x e tensão de aceleração de 12 kV.

3.5.7 Caracterização elétrica (dc) das redes de Pani/PU

A condutividade elétrica das redes de Pani/PU foi determinada através do método das quatro pontas, utilizando-se um multímetro HP de alta impedância.

3.5.8 Otimização da geometria molecular

Para a simulação do tetrâmero de Pani, trímero de PU (com grupos NCO terminais) e de uma unidade da rede Pani/PU, foi usado o software HYPERCHEM PRO-6 utilizando-se o método Hamiltoniano semiempírico – AM1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação da massa molar do poliuretano

Através da cromatografia de permeação em gel (GPC), encontrou-se para o PU uma massa molar ponderal média (M_w) igual a 40.000 e uma massa molar numérica média (M_n) de 23.000. A polidispersão do material foi de aproximadamente 1,7 e o grau de polimerização (n) encontrado para o PU foi igual a 136.

4.2 Síntese das redes e blendas de polianilina / poliuretano.

A Figura 13 apresenta uma proposta de estrutura para a rede de Polianilina/Poliuretano sintetizada neste trabalho. Neste esquema observa-se que os grupamentos NCO do pré-polímero de PU reagem com os grupos amina da Pani, tanto nos blocos de esmeraldina quanto nos blocos de leucoesmeraldina. Considerando-se que o tamanho médio dos segmentos poliuretânicos foi mantido constante, a distância média entre os pontos de entrecruzamento (densidade de ligações cruzadas) foi variada sistematicamente através da variação da razão $[Pani]/[PU]$ na síntese.

Para verificar o tempo de reação necessário para preparar a rede Pani/PU foram utilizadas duas condições: síntese com seis horas (a) e com 24 horas de duração (b). O tempo de reação influencia diretamente o grau de entrecruzamento da rede sintetizada, sendo este verificado através da extração das cadeias que não reagiram. Estudos envolvendo extração com THF (tetrahidrofurano), o qual dissolveu o PU, e NMP, que dissolveu o PU e a Pani, indicaram que nas sínteses com duração de 6 horas a quantidade de material dissolvida foi de aproximadamente 70%.

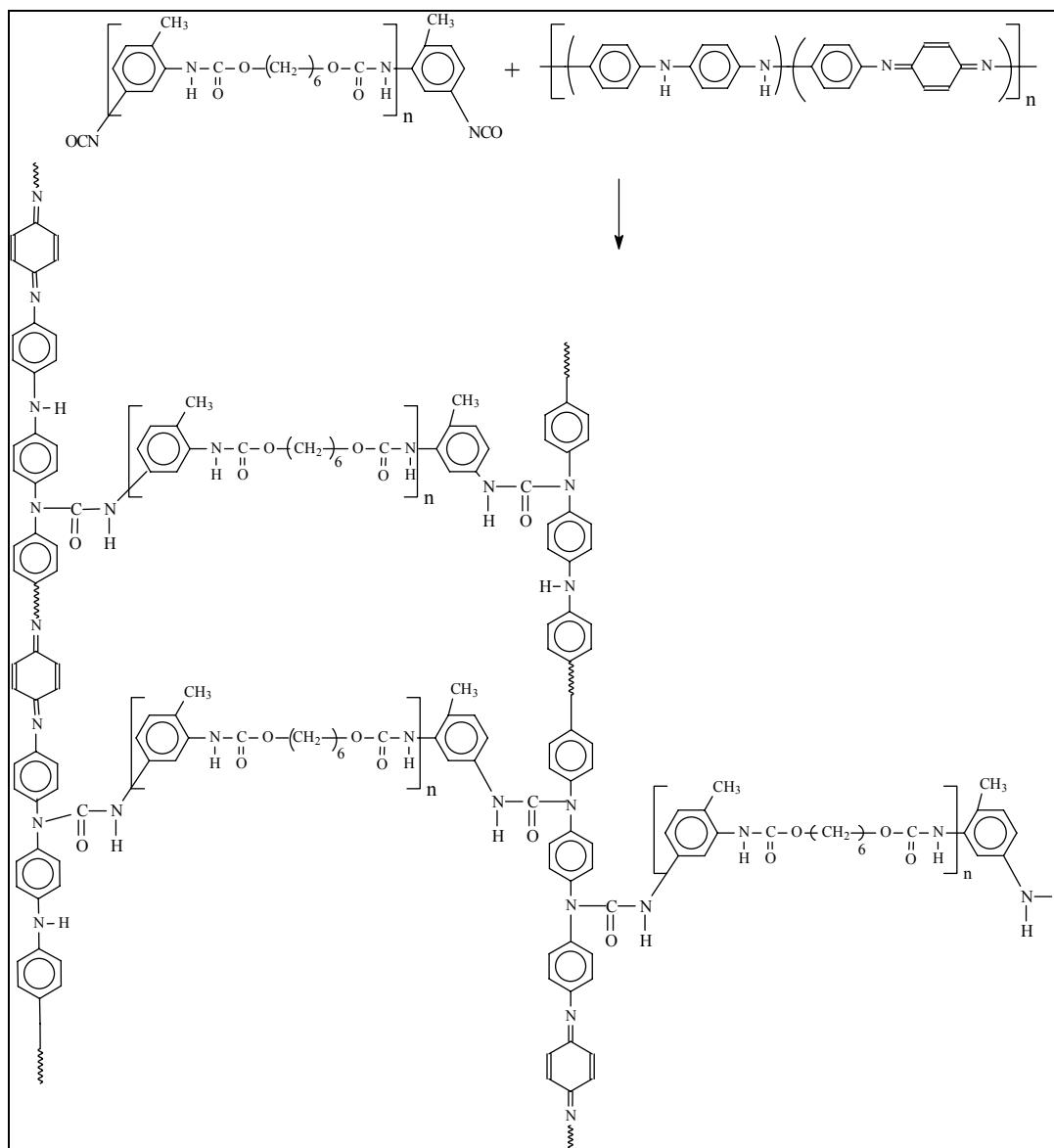


Figura 13 – Representação da estrutura proposta para a rede de Pani / PU.

Para a síntese com 24 horas de duração, cerca de 60% da massa inicial do filme permaneceu insolúvel nos solventes, comprovando o entrecruzamento entre os dois polímeros, já que era esperado que o polímero entrecruzado não solubilizasse. Seria possível obter uma percentagem ainda maior de polímero sem dissolver se durante a extração a rede não ficasse tão frágil com o inchamento causado pelo solvente, o qual acabou provocando a fragmentação do material. O fato da rede preparada através da síntese com duração de 24 horas apresentar um maior grau de entrecruzamento sugere que a reação

entre a Pani e o PU é lenta, devido provavelmente ao impedimento estérico do nitrogênio aromático da Pani [56].

Observou-se também que as redes com uma concentração de Pani acima de 30% são extremamente frágeis e quebradiças, o que dificulta a caracterização deste material nesta faixa de concentração. Quando a concentração de Pani na rede é inferior a 30%, os filmes de Pani/PU possuem uma superfície brilhante e são maleáveis, podendo ser moldados facilmente. Por este motivo a maior parte dos estudos utilizou amostras na concentração máxima de 30%(m/m) de Pani. Já os filmes das blendas de Pani/PU apresentaram-se mais frágeis mecanicamente do que os das redes, mesmo quando a concentração de Pani na mistura era baixa. Quando estes filmes foram colocados em NMP não se observou um inchamento da amostra e o mesmo foi quase que totalmente dissolvido num curto intervalo de tempo.

4.3 Caracterização espectroscópica dos materiais

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

4.3.1.1 Polianilina

A Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes de Pani-BE e Pani-SE sobre KBr. Analisando primeiramente o espectro da Pani-BE, encontram-se as absorções características deste polímero na forma de base de esmeraldina [20, 31, 62], sendo que as atribuições dos picos principais estão representadas na Tabela 01.

Com a adição de ácido canforsulfônico na Pani-BE (Figura 14), ocorre a protonação dos nitrogênios imina, formando um poli (cátion radical semiquinona), o qual é denominado sal de esmeraldina (Pani-SE). A formação desta estrutura é comprovada por espectroscopia de IV através do aumento da

intensidade relativa a banda localizada em 1040cm^{-1} , a qual está relacionada ao modo vibracional de aminas protonadas, ($\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ ou $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$) [62-63]. A presença de ácido canforsulfônico no filme foi comprovada através das bandas de $\nu(\text{C}=\text{O})$, localizada na região de 1740cm^{-1} e $\nu(\text{O}-\text{H})$, em 3220cm^{-1} .

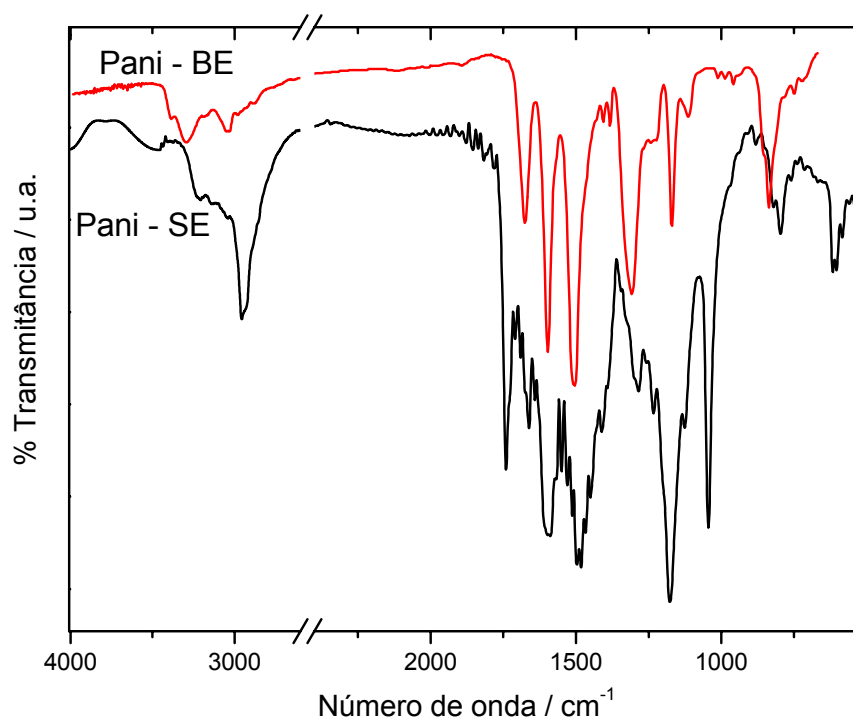


Figura 14 – Espectros de IV dos filmes de Pani-BE e Pani-SE.

Tabela 01- Atribuições das principais absorções do espectro da Pani [31,62].

Bandas / cm^{-1}	Atribuição
3383	$\nu(\text{N}-\text{H})$ de amina 2 ^a (H livre)
3292	$\nu(\text{N}-\text{H})$ de amina 2 ^a (H ligado)
3178	$\nu(=\text{NH})$
3037	$\nu(\text{C}-\text{H})$ de anel aromático
1672	$\nu(\text{C}=\text{O})$ NMP e/ou $\nu(\text{C}=\text{N})$ de grupos iminoquinona
1595	$\nu(\text{C}=\text{C})$ de anel quinóide
1500, 1402	$\nu(\text{C}=\text{C})$ de anel benzênico
1380, 1308, 1230	$\nu(\text{C}-\text{N})$ de aminas aromáticas
1167	Absorção eletrônica $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$
1111, 1010	$\nu(\text{C}-\text{H})$ de anel arom.1,4 disubst. (no plano)
833	$\nu(\text{C}-\text{H})$ de anel arom.1,4 disubst (fora do plano)

Abreviaturas: ν , estiramento; B, anel benzenóide; Q, anel quinóide

Os filmes poliméricos, produzidos através do método de evaporação do solvente, apresentam sempre uma quantidade de solvente residual (NMP). Na Figura 15 estão representados os espectros de IV da base de esmeraldina na forma de filme e de pó. Pode-se comprovar no espectro do filme de Pani-EB a presença NMP através de uma banda relacionada à carbonila do solvente, em 1670cm^{-1} . Isto é devido às ligações de hidrogênio que ocorrem entre a carbonila do solvente e os grupos amínicos da Pani. O solvente residual também foi detectado nas análises termogravimétricas do filme livre, que serão discutidas no item 4.5.1.1.

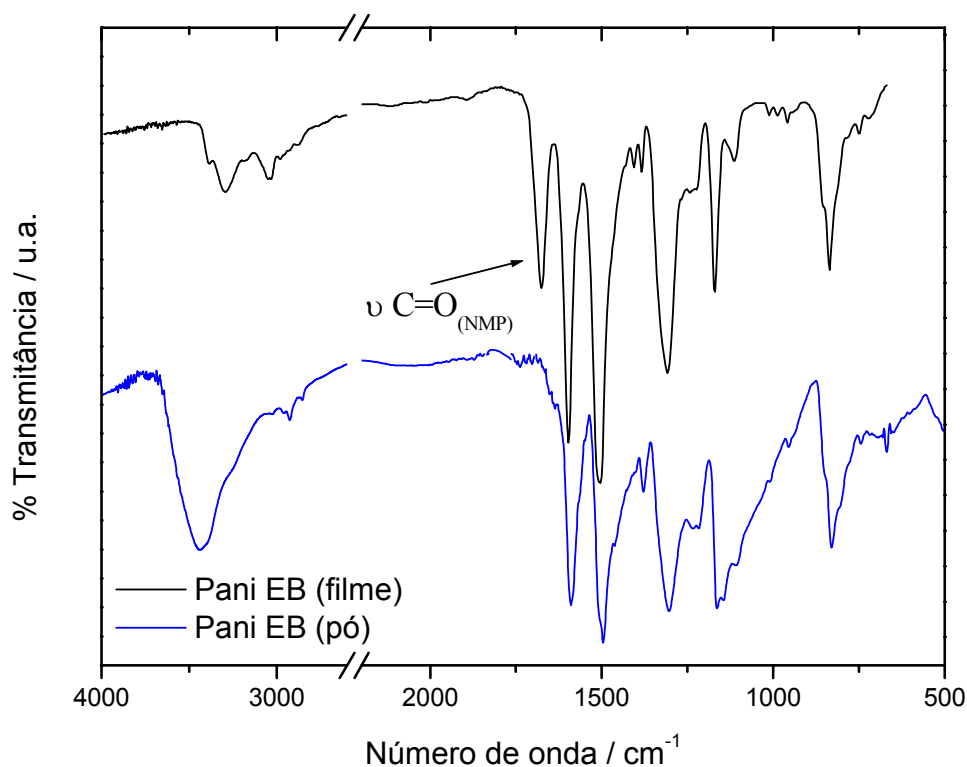


Figura 15 – Espectros de IV da base de esmeraldina na forma de pó e de filme.

4.3.1.2 Poliuretano

A espectroscopia de infravermelho tem sido utilizada para caracterizar a separação de fases em poliuretanos [56]. Este método é baseado na existência de bandas de absorção sensíveis aos estados miscíveis ou imiscíveis. Sabe-se

que as bandas relativas à carbonila e ao grupamento N-H sofrem um deslocamento de cerca de $20\text{-}25\text{cm}^{-1}$, saindo do estado ligado (através de ligações de hidrogênio) para o estado livre. Considerando que fortes forças intermoleculares levam a uma diminuição da frequência de absorção, o deslocamento destas bandas pode ser utilizado como um indicativo da intensidade destas forças.

Para avaliar a extensão das ligações de hidrogênio através dos deslocamentos das absorções dos grupamentos carbonila e -NH- e correlacioná-los com as interações Pani/PU, foi feito o espectro do composto modelo de PU (Figura 12, b). Os espectros de IV do PU na forma de filme com solvente residual (preparado com NMP) e sem (preparado com THF) são apresentados na Figura 16.

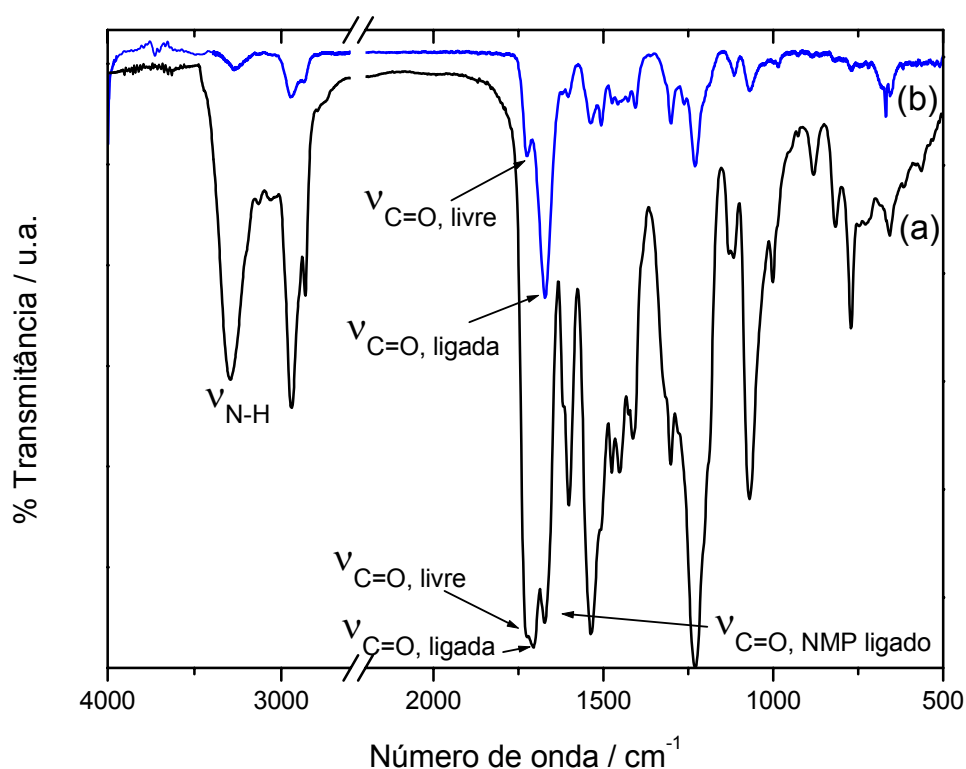


Figura 16 – Espectro de IV dos filmes de Poliuretano: (a) com solvente e (b) sem solvente residual.

Considerando-se a absorção –NH-, partindo do espectro do polímero sem solvente para o com resíduo de NMP, observou-se um deslocamento de 24cm^{-1} , indicando que as forças intermoleculares polímero-polímero são mais fortes que as interações polímero-solvente. Dois picos foram observados para a absorção de grupamentos carbonila no espectro do filme: a 1724 e 1671cm^{-1} , os quais são assinaladas as formas livres e ligadas (mais intensa). Em solução, três absorções relativas à carbonila são encontradas: 1716 e 1708cm^{-1} , atribuídas às carbonilas livres e ligadas, respectivamente, e uma nova absorção em 1670cm^{-1} , relativa à carbonila do solvente que fica ligada aos grupamentos –NH- do polímero. As demais absorções relativas ao PU estão relacionadas na Tabela 02.

Tabela 02 - Atribuições das principais absorções do espectro do PU [64-67].

Bandas / cm^{-1}	Atribuição
3293	ν (N – H) de amida (H ligado)
2941, 2860	ν assim. CH_2
1706	ν (C=O) uretânico (carbonila ligada)
1671	ν (C=O) NMP e δ (N – H) de amida secundária
1602, 1537	ν (C=C) de anel benzênico
1229, 1070	ν C-O-C
769	ν (C – H) de anel aromático

4.3.1.3 Redes e blendas de Pani/PU

O espectro de IV das redes de Pani/PU mostrados na Figura 17 (a), apresentaram um significativo deslocamento nos estiramentos das bandas -NH-

e carbonila quando comparados aos respectivos polímeros puros. A banda -NH- é deslocada de 3292cm^{-1} (relativo aos polímeros puros) para menores frequências: 3290 , 3268 e 3259 cm^{-1} , para as redes Pani/PU 1/99, 10/90 e 30/70, respectivamente. Isto indica que um certo grau de mistura está presente nas amostras e que a carbonila uretânica interage mais fortemente com o grupo -NH- da Pani do que com o próprio NH da cadeia de PU. É claro que nem todos grupos -NH- da Pani são influenciados pela presença do outro componente, desde que o PU seja o componente majoritário do sistema. Adicionalmente, o fato de esta banda estar alargada reflete a presença de diversos graus de associação.

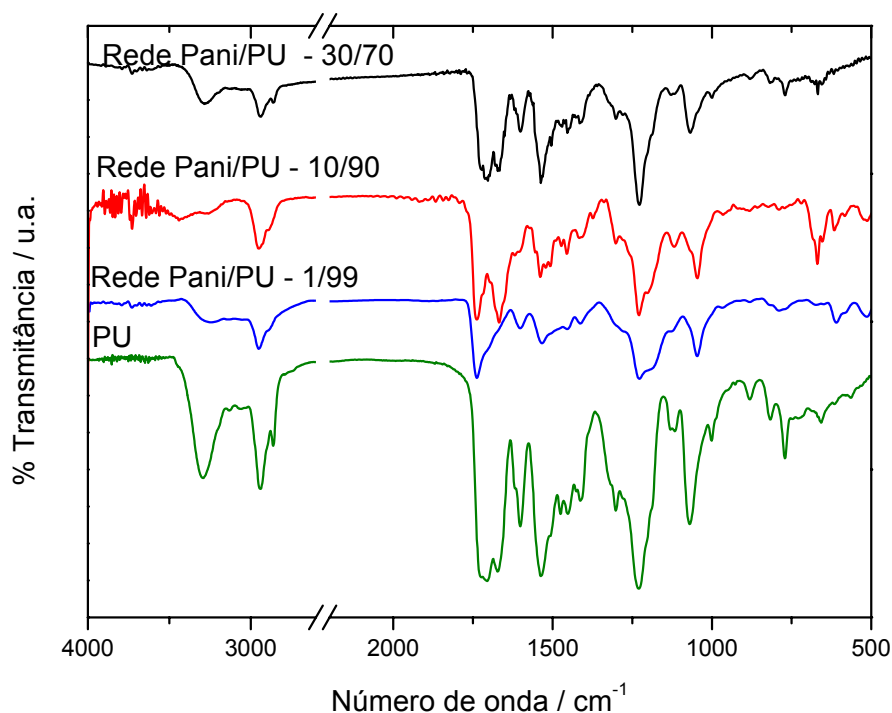
Da mesma forma as mudanças na absorção da carbonila uretânica são causadas, até certo ponto, pela proximidade das cadeias de Pani. A interpretação das mudanças no espectro observadas na região de 1670 - 1720cm^{-1} não é direta, desde que um grande número de absorções se sobrepõem numa região relativamente estreita: carbonilas uretânicas, seja na forma livre ou ligada (ao -NH- da Pani ou ao -NH- de uma molécula parente), uma carbonila do tipo uréia [68-71], característica da ligação formada entre os segmentos de Pani e PU, e finalmente, a carbonila do solvente residual. Um deslocamento para maiores frequências foi observado na carbonila das redes quando comparada com o PU puro: de 1716cm^{-1} a 1740cm^{-1} , relativo às redes Pani/PU 30/70 e 10/90, respectivamente. Este deslocamento pode ser atribuído a interrupção de algumas interações intercadeia no PU, devido à presença de cadeias de Pani interdispersas na matriz.

Assim, o deslocamento dos estiramentos da carbonila uretânica e da ligação N-H para maiores frequências é um indicativo que a inclusão de Pani enfraquece as interações de hidrogênio que existiam entre as cadeias de PU,

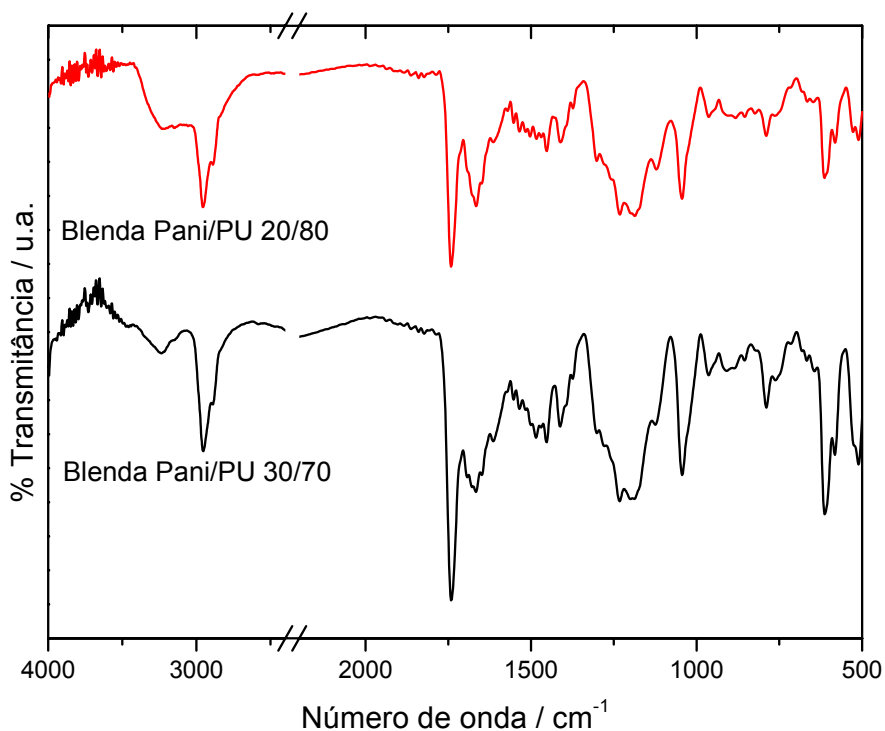
indicando que a Pani fica dispersa na matriz de PU. Interações do tipo ligações de hidrogênio podem estar ocorrendo entre as cadeias de Pani e PU, só que estas interações devem ser mais fracas do que as observadas entre as cadeias de PU puro, pois as bandas da carbonila e de N-H estão deslocadas para números de onda mais elevados [72]. Desta forma, o comportamento observado sugere que nas redes de Pani/PU existe uma fase na qual se observa um certo grau de miscibilidade entre os dois polímeros.

O mesmo comportamento foi observado nas blendas Pani/PU (Figura 17, b). Entretanto, é notável que a intensidade relativa das absorções em 1740 e 1660 cm^{-1} nas blendas é invertida quando comparada com as redes: nas blendas, a banda em 1660 cm^{-1} , atribuída à carbonila do NMP e da ligação uréia é menos intensa. Isto se deve ao fato de que a nova ligação (PU/Pani) não se encontra presente nas blendas.

É importante ressaltar que nos espectros das redes e blendas de Pani/PU não foi detectada a presença de isocianato residual (2250 cm^{-1}).



(a)



(b)

Figura 17 – Espectros de IV das Redes (a) e Blendas (b) de Pani / PU.

4.3.1.4 Pani reticulada

Para comprovar a formação da ligação uréia nas redes Pani/PU, foi preparado um composto modelo do segmento rígido (Pani reticulada). Nesta estrutura há somente ligações do tipo uréia, não havendo a interferência das ligações uretânicas. Na Figura 18 representa-se a estrutura química provável deste composto.

Através da espectroscopia na região do infravermelho, observou-se que a carbonila na Pani reticulada (Figura 19) sofreu um deslocamento para menores frequências, de 1676 (carbonila uretânica) para 1656 cm^{-1} . Esta última banda é característica de ligações do tipo uréia [70-71], comprovando a formação deste tipo de ligação nas redes. A banda em 1070 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C-O-C, característico da ligação uretânica, está ausente

no espectro da Pani reticulada. A outra absorção deste estiramento, em 1230cm^{-1} aparece no espectro do composto reticulado, porém neste espectro é atribuído ao estiramento C-N de aminas aromáticas. Além disso, no espectro do PU observou-se ainda a banda relativa a carbonila do NMP, em aproximadamente 1671cm^{-1} .

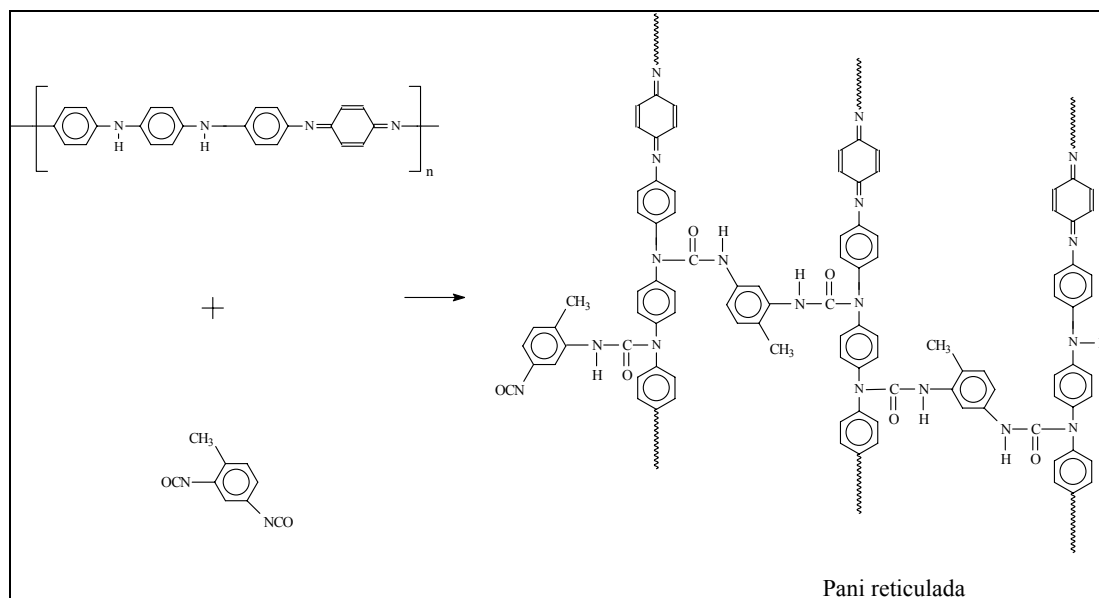


Figura 18 – Estrutura química provável da Pani reticulada.

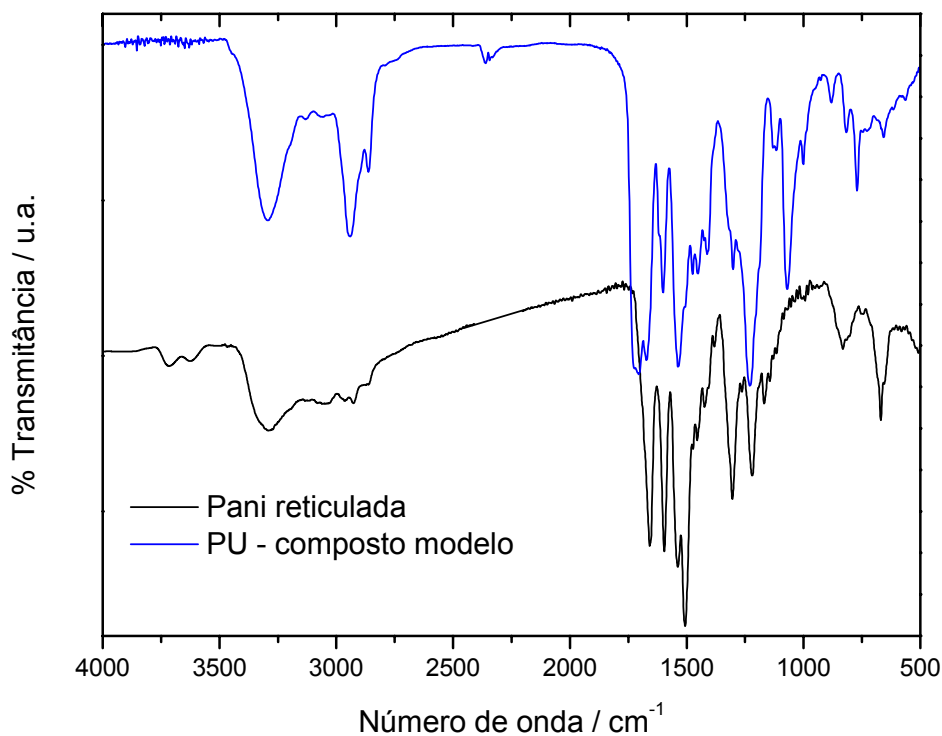
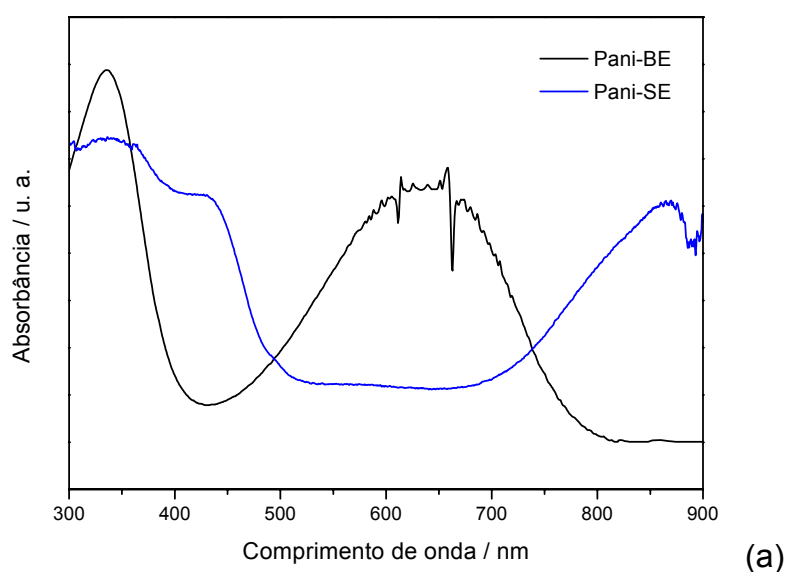


Figura 19 - Espectros de IV do PU e da Pani reticulada.

4.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A espectroscopia na região do UV-Vis é extremamente importante na caracterização dos polímeros condutores, pois através desta técnica é possível prever o comportamento elétrico do polímero (isolante ou condutor) e até certo ponto morfológico [73], inspecionando-se a presença de absorções características das espécies conjugadas.

Para a Pani-BE (Figura 20, a) observa-se a presença de duas bandas: 328nm (transição $\pi - \pi^*$) e 640nm (transições $n-\pi^*$) [74]. Quando a Pani-BE é dopada com ácido canforsulfônico, observa-se que a banda localizada em 640nm (Pani-BE) desaparece após a dopagem, pois esta absorção está relacionada com transições nos anéis quinóides, os quais não estão presentes na forma de sal de esmeraldina devido à conversão destes segmentos em cátions radicais polisemiquinona. Assim, no filme de Pani dopada, observam-se as duas bandas correspondentes aos polarons (420nm e 860nm), indicando que o polímero é condutor [27, 75-76]. O fato deste filme apresentar polarons localizados deve-se ao fato do mesmo ter sido preparado a partir de uma solução de NMP, o qual não age como dopante secundário e faz com que as cadeias da Pani permaneçam enoveladas [27-28].



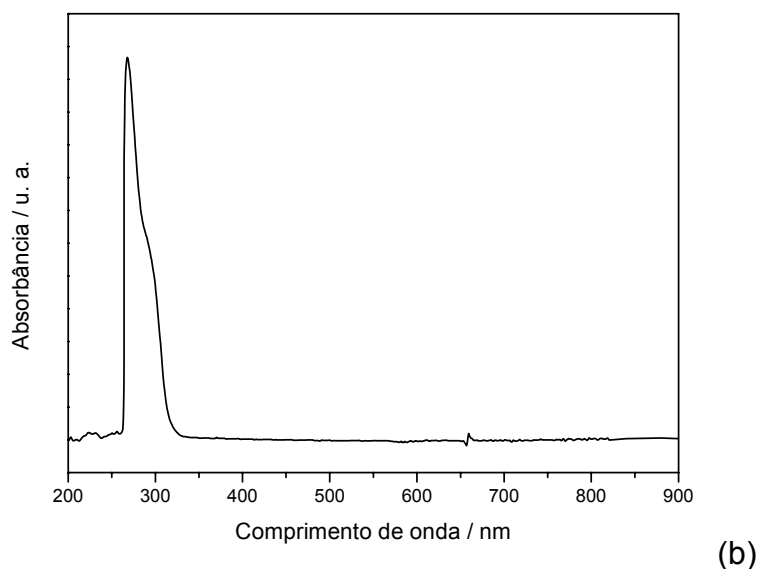


Figura 20 - Espectros de absorção no UV-Vis dos polímeros puros: Pani (a) e PU (b).

No filme de PU (Figura 20, b) observou-se somente um pico em 266nm e um ombro em aproximadamente 288nm, ambos relacionados às transições no anel benzênico.

Para as redes de Pani/PU (Figura 21), nas quais a Pani está na forma deprotonada (BE), observou-se que as transições eletrônicas da Pani não foram afetadas pelo entrecruzamento.

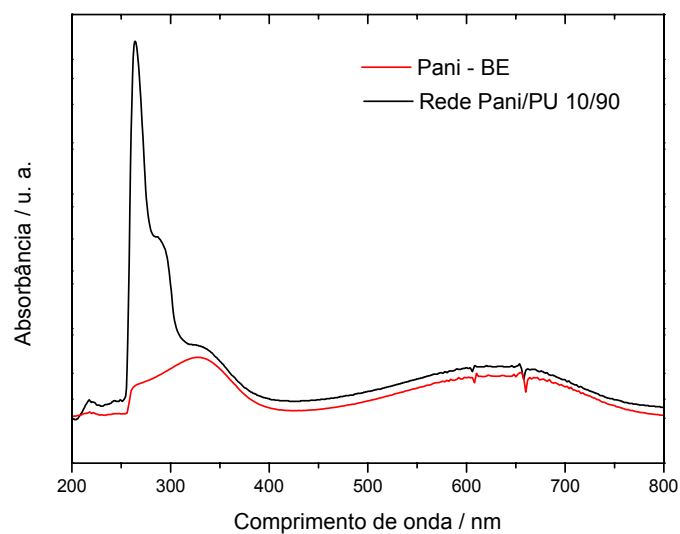
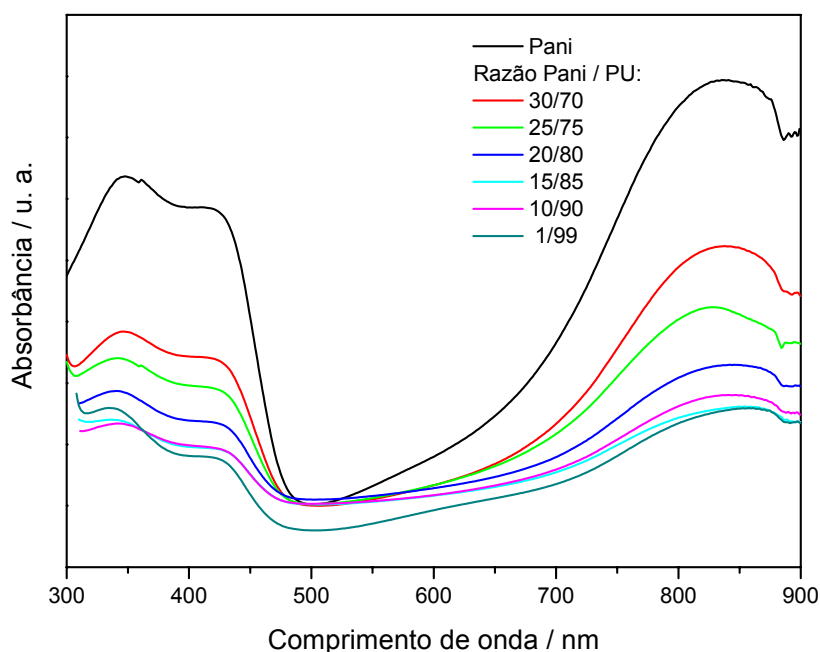


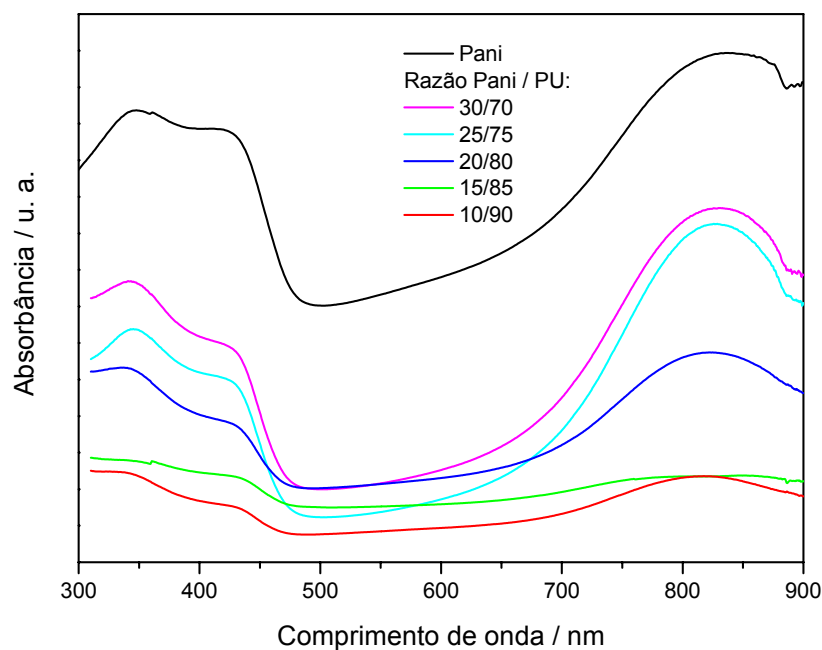
Figura 21 – Espectros de UV-Vis da Pani e da rede Pani/PU 10/90 na forma de base de esmeraldina.

Nos espectros de UV-Vis das redes dopadas (Figura 22, a) é possível observar que a intensidade dos picos referentes às espécies polarônicas da Pani aumentaram de intensidade com o aumento da concentração de Pani nas redes. É interessante notar que mesmo com 1% de Pani estas transições são detectadas. Da mesma forma que na rede, na qual a Pani estava em sua forma deprotonada, não foram observados deslocamentos nas bandas.

Para as blendas de Pani/PU também se observou que uma pequena quantidade de Pani inserida na mistura fez com que apareçam as bandas relativas à presença de polarons (Figura 22, b). Esta transição ($\lambda=840\text{nm}$) sofre um deslocamento máximo de 21nm em relação a Pani pura ($\lambda=861\text{nm}$), sendo este deslocamento relativo à blenda 10/90. Devido às ligações covalentes entre a Pani e o PU é provável que as cadeias de Pani estejam numa conformação mais estendida nas redes do que nas blendas correspondentes.



(a)



(b)

Figura 22- Espectros de absorção no UV-Vis das redes (a) e blendas (b) de Pani/PU dopadas com CSA.

A fim de verificar a influência de uma possível dopagem secundária, os filmes dopados dos polímeros puros, das blendas e das redes foram expostos aos vapores de m-cresol por um período de sete dias. Na Figura 23 (a) são apresentados os espectros na região do UV-Vis-NIR da Pani, Pani reticulada e da rede Pani/PU 25/75 antes da exposição ao dopante secundário. Nota-se que a absorbância das amostras decresce após a transição relacionada à espécie polarônica (após 1000nm). Após a exposição ao m-cresol, (Figura 23, b) observou-se na Pani que as bandas relativas aos polarons localizados permaneceram no espectro e que a absorbância aumentou após 1000nm. O comportamento observado após a exposição do filme ao dopante é semelhante ao citado por MacDiarmid et. al. [27-28], sendo que os autores verificaram que filmes de Pani dopada com CSA (preparados a partir de uma solução de

clorofórmio) ao serem expostos aos vapores de m-cresol têm sua condutividade elétrica aumentada devido à formação de transportadores de cargas livres (polarons delocalizados), os quais absorvem na região do IV próximo. O fato da banda em 840nm não desaparecer completamente está relacionada com o solvente que foi utilizado na preparação do filme. Sabe-se que filmes preparados a partir de soluções de Pani em NMP apresentam um teor de solvente residual de aproximadamente 16% [77]. Neste caso, ao expor o filme ao vapor de m-cresol, esperava-se que o dopante secundário desenovelasse a cadeia, promovendo uma conformação estendida, a qual reduz os defeitos da conjugação da cadeia. Entretanto, isto não foi totalmente observado, pois o NMP residual interage fortemente com a Pani, mantendo um certo grau de enovelamento entre as cadeias.

Ao expor o filme de PU puro aos vapores do solvente, observou-se que nos primeiros dias ocorreu um amolecimento do filme, sendo que até o final do período de dopagem o material escorreu quase que completamente do substrato. Fazendo um espectro com o material que permaneceu imobilizado na superfície, notou-se que não ocorreu deslocamento nas absorções do polímero.

Quando as redes foram expostas ao dopante secundário (Figura 23, b), observou-se um comportamento semelhante ao da Pani. Assim, quando as moléculas de m-cresol difundem para dentro da rede, elas solvatam e plastificam as cadeias poliméricas, fazendo com que ocorram mudanças conformacionais, de modo que as cadeias de Pani passam de enoveladas para estendidas. Estas mudanças reduzem os defeitos de conjugação entre as unidades repetitivas da Pani, aumentando a planaridade das cadeias e, por conseqüência, o comprimento da conjugação [78]. É provável que este

desenvolvimento possa estar sendo influenciado pela matriz de PU, pois com o inchamento da rede pelos vapores de m-cresol as cadeias de Pani são forçadas a se estenderem. Assim, apesar de estarem “amarradas” ao PU, as cadeias de Pani na rede conseguem se desenvolver como a Pani pura. A Figura 23 (b) mostra claramente este efeito.

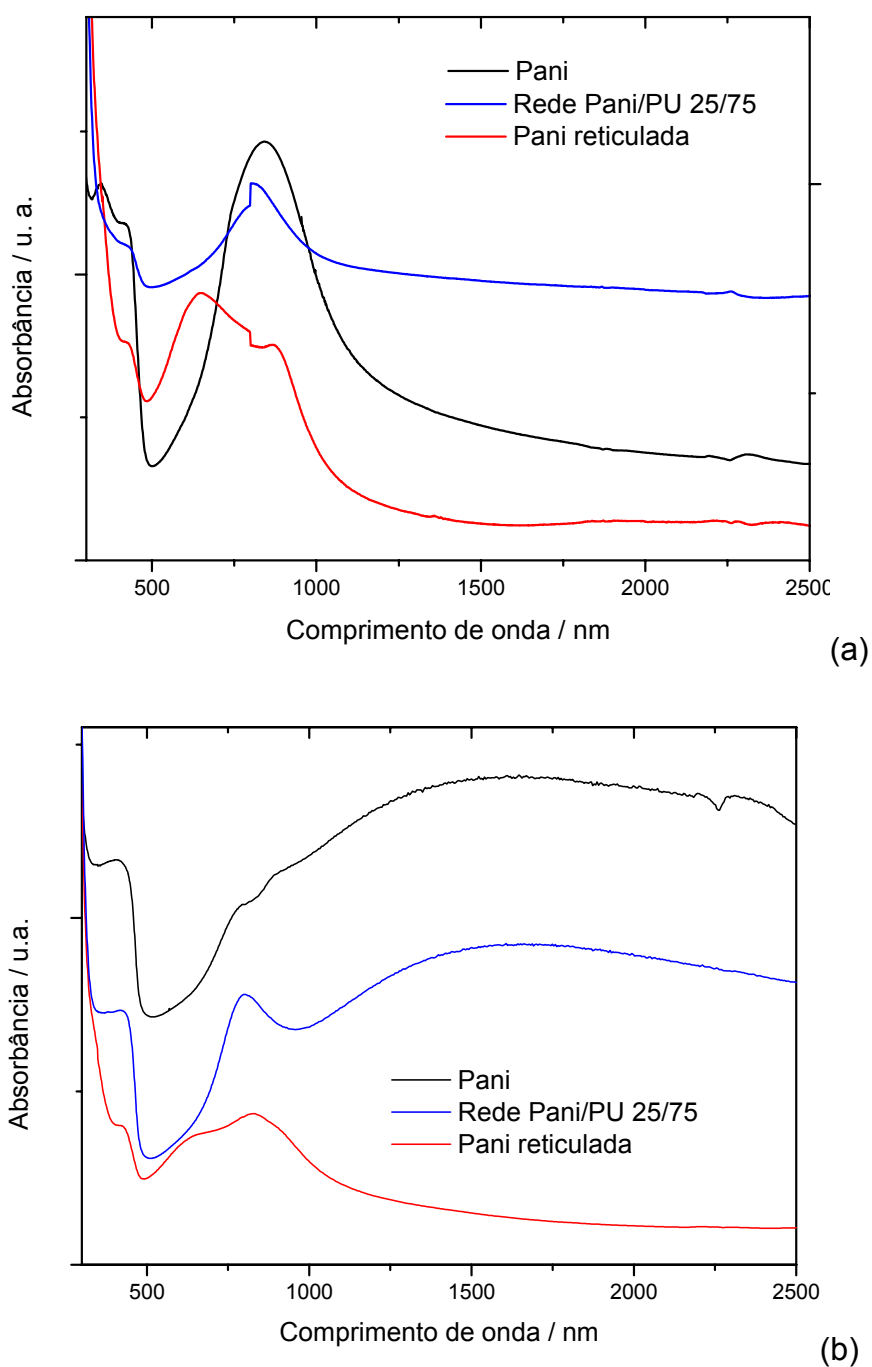


Figura 23- Espectros de absorção no UV-Vis-NIR das amostras dopadas com ácido canforsulfônico antes (a) e após a exposição de vapores de m-cresol (b).

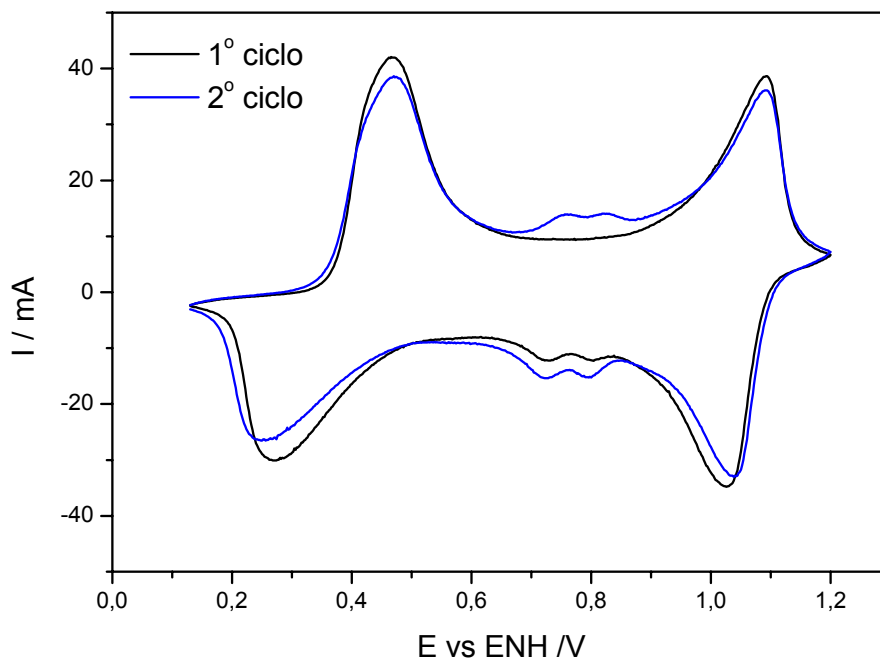
Para a Pani reticulada (Figura 23, b) não foi observado um aumento da absorvância acima de 1000nm, indicando que o alto grau de reticulação não permite a expansão da rede como um todo. Nas blendas de Pani-PU este comportamento não pode ser observado, devido ao fato de que os filmes dissolveram-se (PU) quando foram colocados na presença dos vapores de m-cresol.

4.3.3 Caracterização eletroquímica

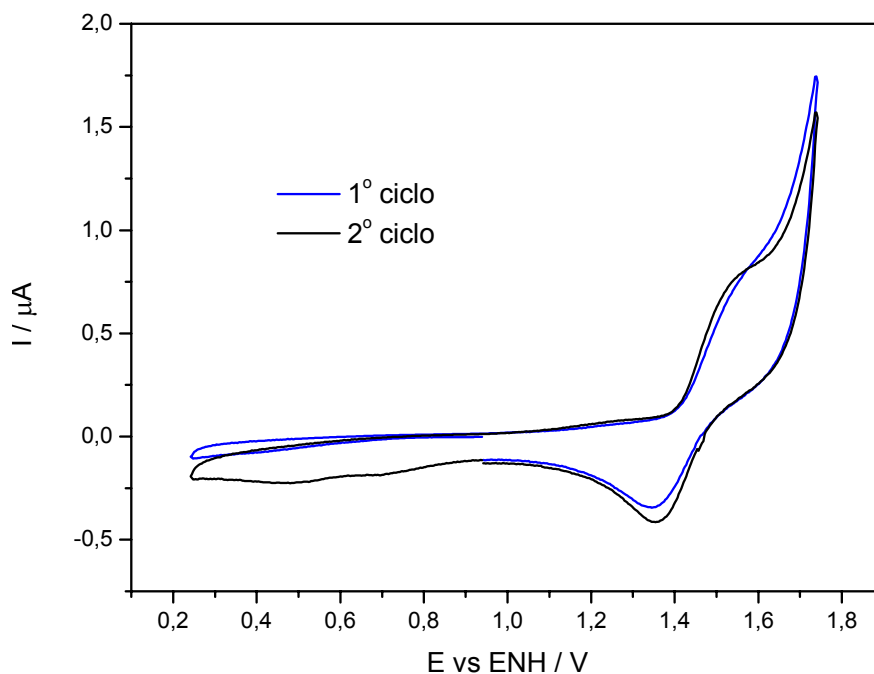
Para a Pani (Figura 24, a) estão representados o 1º e o 2º ciclo em ácido sulfúrico 1,0mol/L. Durante o 1º ciclo voltamétrico, observou-se dois picos de oxidação e quatro picos de redução. O primeiro par ($E_{pa} = 0,47V$ e $E_{pc} = 0,27V$) e o segundo par redox ($E_{pa} = 1,09V$ e $E_{pc} = 1,02V$) estão relacionados com as transições leucoesmeraldina-esmeraldina e esmeraldina-ernigralina, respectivamente [19]. A polarização do eletrodo em potenciais superiores a 0,9V levou à degradação do polímero, pois foi observado a presença de dois picos de redução intermediários, em 0,72 e 0,80V, os quais estão relacionados com a redução de produtos formados durante a degradação da Pani [32,79-81].

No 2º ciclo, além dos processos já citados, observou-se a oxidação dos produtos de degradação da Pani ($E_{pa} = 0,76V$ e $E_{pa} = 0,82V$), dentro da região capacitiva. Segundo DINH *et al* [80], o filme de Pani não pode ser polarizado em potenciais superiores a 0,90V (vs ERH), pois acima deste potencial ocorre a degradação do filme polimérico. A degradação do filme de Pani leva à formação de produtos solúveis no eletrólito (benzoquinona/hidroquinona), grupos quinona-imina terminais que permanecem no eletrodo [32, 79] e entrecruzamento entre as cadeias de Pani [81]. Estes produtos de degradação

apresentam processos de oxidação e redução entre 0,6 e 0,9V. Desta forma, os pares redox observados entre 0,6 e 0,9V na Figura 24 (a), podem ser atribuídos à formação dos produtos de degradação da Pani.



(a)



(b)

Figura 24 – Voltamogramas cíclicos do filme de Pani (a) e PU (b) em H₂SO₄ 1,0 mol/L. Velocidade de varredura: 50mV/s.

Para o PU (Figura 24, b), observou-se no 1º ciclo um aumento da corrente anódica em potenciais superiores a 1,4V e um “ombro” em aproximadamente 1,6V. Invertendo-se a varredura, observou-se a redução do polímero, em 1,4V. Na segunda varredura o processo de oxidação em 1,6V fica mais intenso. Na região de potenciais na qual detectaram-se processos redox para a Pani não foram observados processos de transferência de carga no PU.

Conhecendo o comportamento eletroquímico dos polímeros puros, foi verificado como este seria influenciado através da ligação química entre os dois polímeros (redes) e da interação física (blendas).

Nas redes de Pani / PU (Figura 25) observou-se um deslocamento dos potenciais de pico relativos aos processos redox da Pani, leucoesmeraldina – esmeraldina (1º processo redox) e esmeraldina-pernigralina (2º processo redox), conforme apresentado na Tabela 03. Nota-se que os picos estão bastante alargados e que a região capacitiva da Pani foi suprimida devido a este fato. Este alargamento dos picos reflete a maior resistividade das redes quando comparada com a da Pani pura, principalmente na rede Pani/PU 5/95. Também pode-se supor que isto ocorra devido à baixa miscibilidade dos polímeros, o que acabaria dificultando a transferência de carga entre o eletrodo e o filme polimérico.

Produtos de degradação também foram observados nas redes Pani /PU 30/70 e 15/85, sendo que para a rede 30/70 estes potenciais ficaram mais deslocados. Para a amostra 15/85 os potenciais dos processos de degradação ficaram próximos aos valores encontrados para a Pani, enquanto que na rede com 5% de Pani não se observou a presença de produtos de degradação.

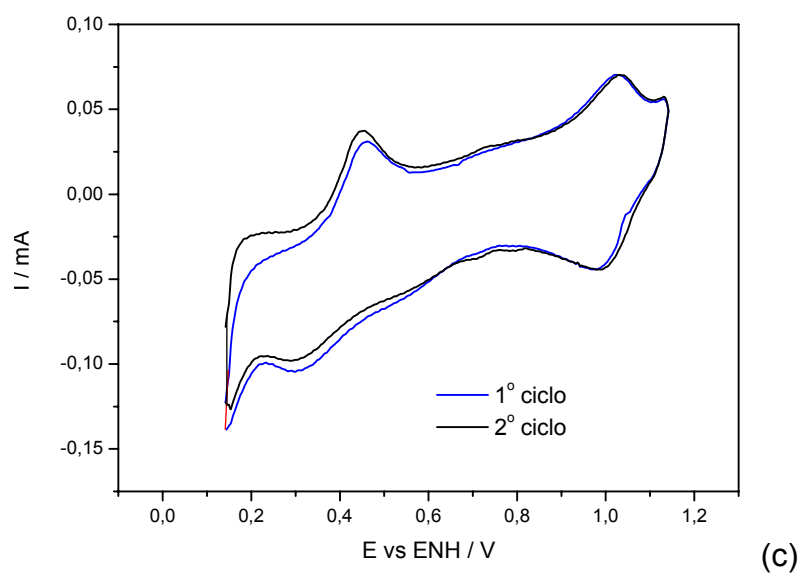
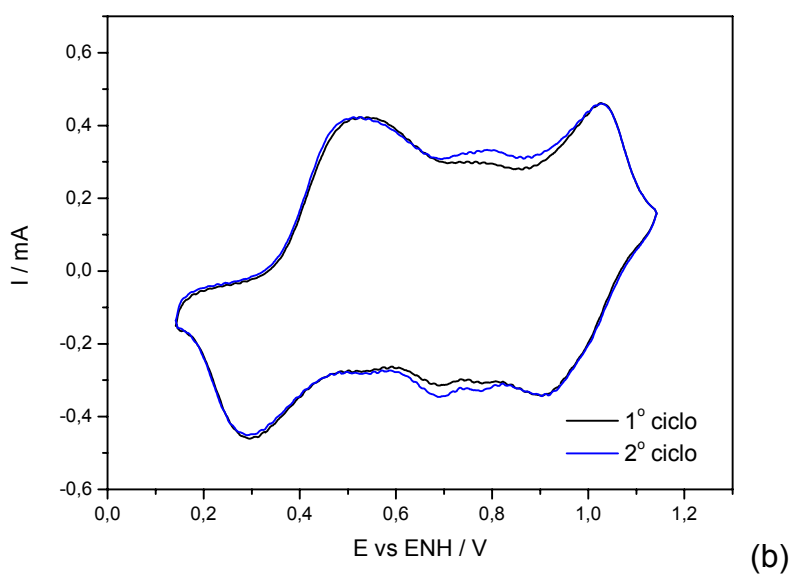
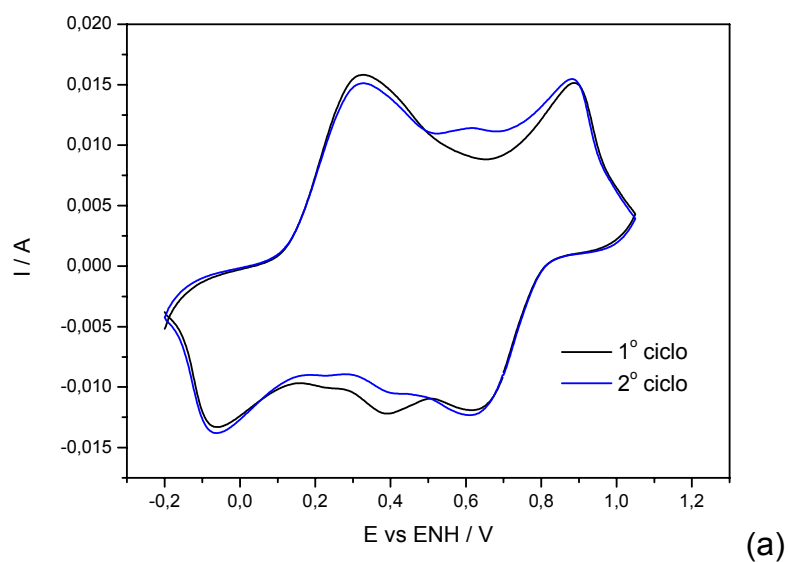
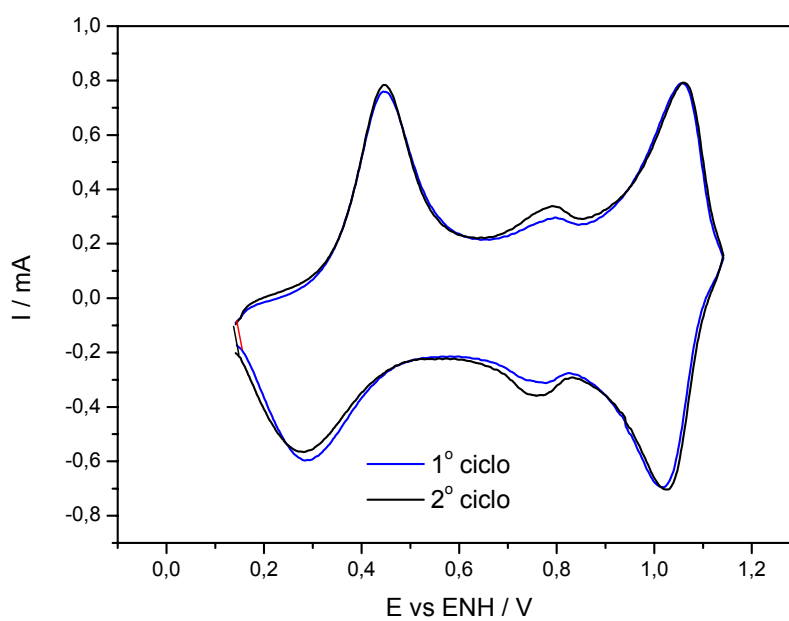
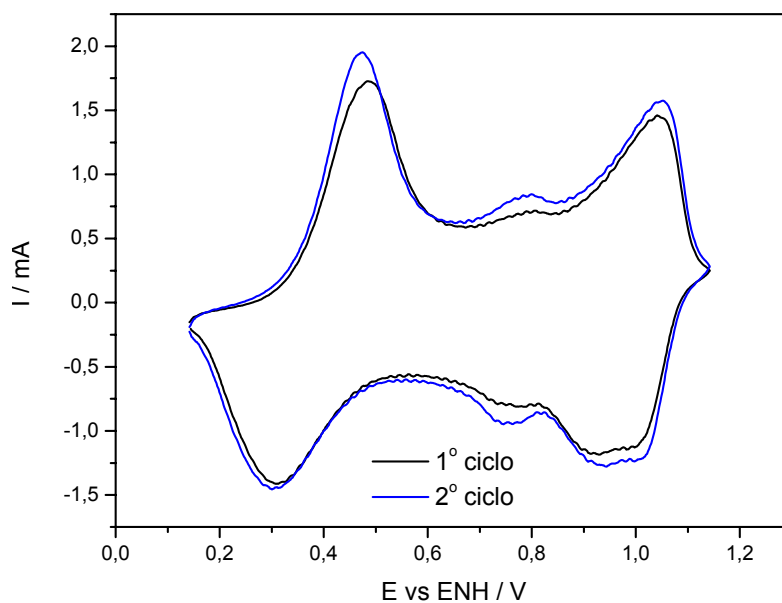


Figura 25 – Voltamogramas cíclicos das redes Pani/PU: (a) 30/70, (b) 25/75 e (c) 5/95 em H_2SO_4 1,0 mol/L. Velocidade de varredura: 50mV/s.

Para as blendas de Pani / PU (Figura 26) os deslocamentos nos potenciais de pico não foram tão significativos (Tabela 03) e o aspecto do voltamograma é semelhante ao da Pani pura. Isto pode indicar que a ligação química entre a Pani e o PU altera o comportamento eletroquímico da Pani, já que os voltamogramas das redes apresentaram maiores deslocamentos nos potenciais redox e um alargamento dos picos.



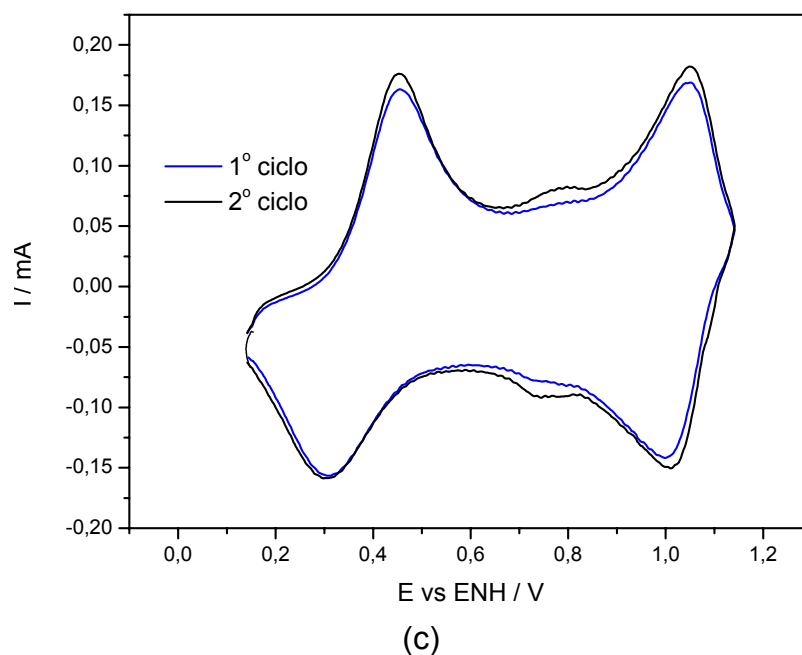


Figura 26 – Voltamogramas cíclicos das blendas Pani/PU: (a) 30/70, (b) 15/85 e (c) 5/95 em H_2SO_4 1,0 mol/L. Velocidade de varredura: 50mV/s.

Na Tabela 03 estão relacionados os valores dos potenciais de pico catódico e anódico (E_{pa} , E_{pc}) e da variação de potencial entre os picos catódico e anódico (ΔE_p) para os polímeros puros, redes e blendas.

Tabela 03 – Potenciais de pico dos processos redox dos filmes.

	1º Processo Redox (V)			Degradação (V)		2º Processo Redox (V)		
	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p
<i>Pani</i>	0,47	0,25	0,22	0,76 / 0,82	0,72 / 0,79	1,09	1,04	0,05
<i>Redes Pani / PU</i>								
5/95	0,46	0,30	0,16	-	-	1,03	0,98	0,05
15/85	0,53	0,29	0,24	0,79	0,69 / 0,77	1,03	0,90	0,13
30/70	0,57	0,18	0,39	0,86	0,63	1,12	0,85	0,27
<i>Blendas Pani / PU</i>								
5/95	0,45	0,31	0,14	0,79	0,75	1,05	1,00	0,05
15/85	0,45	0,28	0,17	0,80	0,76	1,06	1,02	0,04
30/70	0,47	0,30	0,17	0,79	0,75	1,05	0,97	0,08
<i>PU</i>	1,54	1,35	0,19					

Pode-se observar que as redes apresentaram um maior deslocamento dos potenciais de pico quando comparadas com os da Pani pura e das blendas. O maior deslocamento e alargamento do segundo processo redox sugere que o PU estaria sofrendo algum processo redox nesta faixa de potenciais, quando em presença da Pani. Também o fato das redes apresentarem um maior valor de ΔE_p poderia indicar que há outro processo redox ocorrendo em paralelo com a Pani.

4.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é uma técnica que vem sendo utilizada na caracterização de polímeros conjugados. Este tipo de caracterização fornece informações a respeito da superfície do material (~10nm) e consiste basicamente na irradiação da superfície do material com um feixe de raios-X e na análise da energia dos elétrons emitidos. Para a Pani, esta técnica fornece informações quantitativas a respeito do estado de oxidação do material e do grau de protonação.

Na Figura 27 estão representados os espectros de XPS da Pani na forma de base e sal de esmeraldina. Para a base de esmeraldina é possível observar os picos relativos aos orbitais 1s dos átomos constituintes da Pani, C, N e O. Ao dopar o polímero com ácido canforsulfônico (CSA), observa-se em 170eV um pico assinalando a presença de enxofre, proveniente do ácido canforsulfônico.

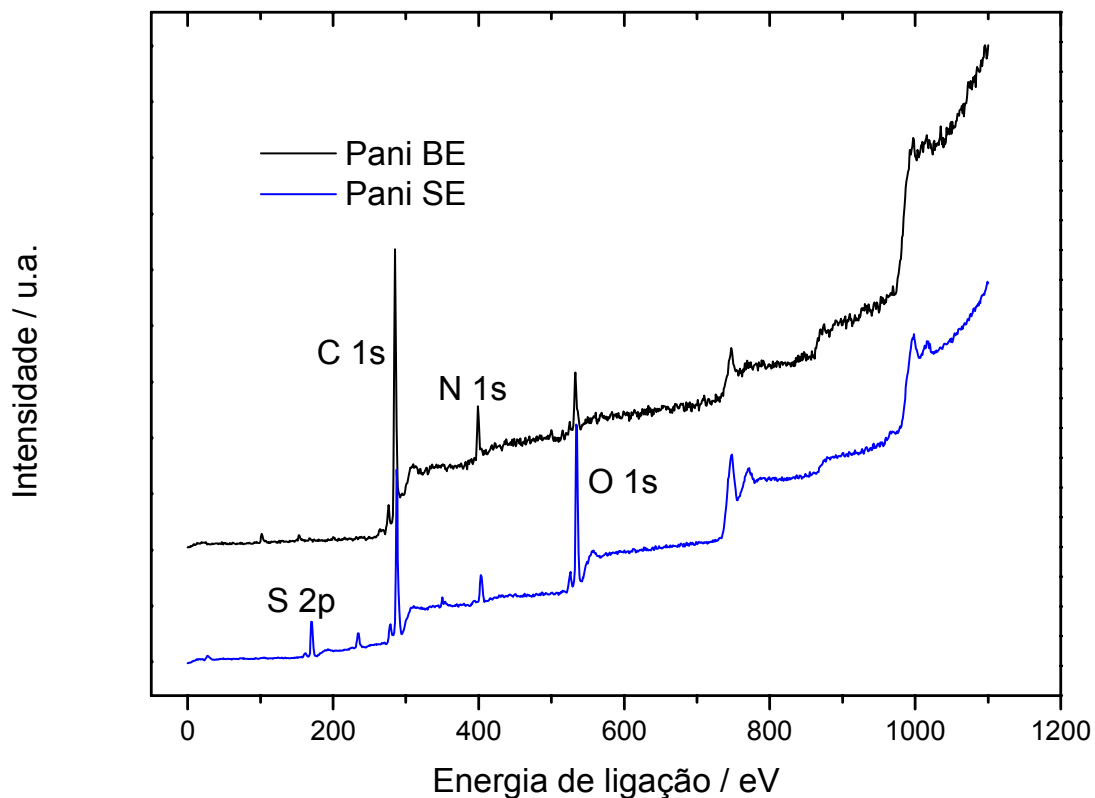
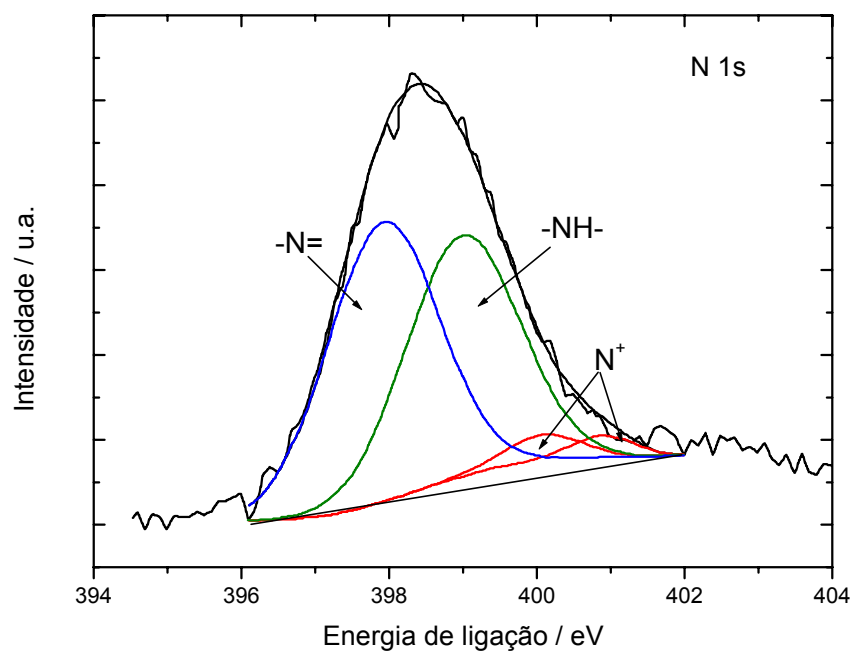
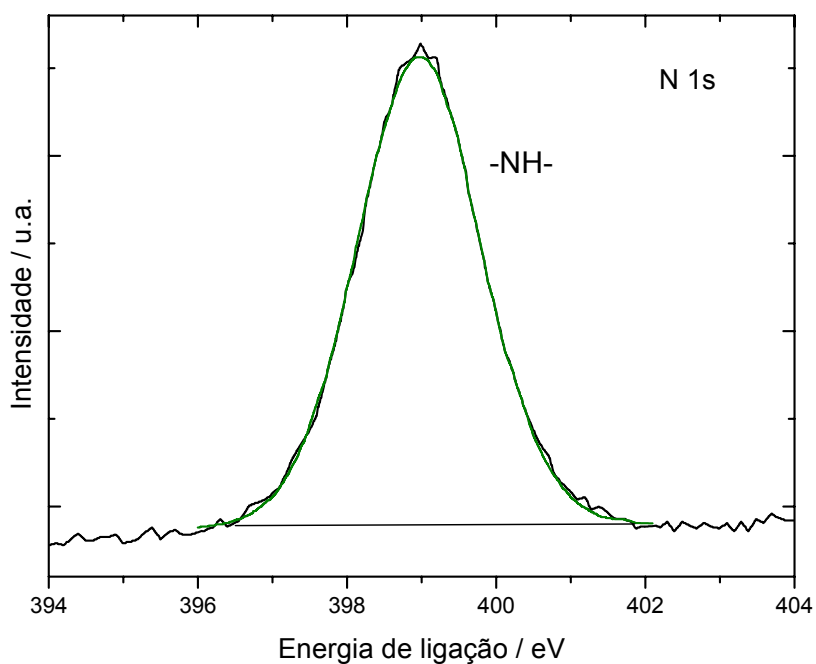


Figura 27 – Espectro de XPS da Pani na forma de base e sal de esmeraldina.

Na Figura 28 estão representados os espectros de XPS (N1s) dos filmes de Pani-BE e PU, respectivamente. Para a Pani-BE (Figura 28, a) observou-se a presença de quatro picos, sendo atribuídos ao N_{imina} (398,5 eV), N_{amina} (399,9eV) e nitrogênios carregados $-N^+$ (401,5 e 402,5eV). A razão $N_{\text{imina}} / N_{\text{amina}}$ é aproximadamente igual a 1 (Tabela 04), indicando que a Pani encontrava-se no estado de oxidação esmeraldina (base). Os N restantes (5,3%) são atribuídos à formação de N^+ [82-84], provenientes da oxidação parcial da superfície do filme polimérico ou de átomos de oxigênio complexados fracamente. Para o PU observou-se somente um pico, relativo ao $-NH-$ (398,9eV) da ligação uretânica (Figura 28, b).



(a)



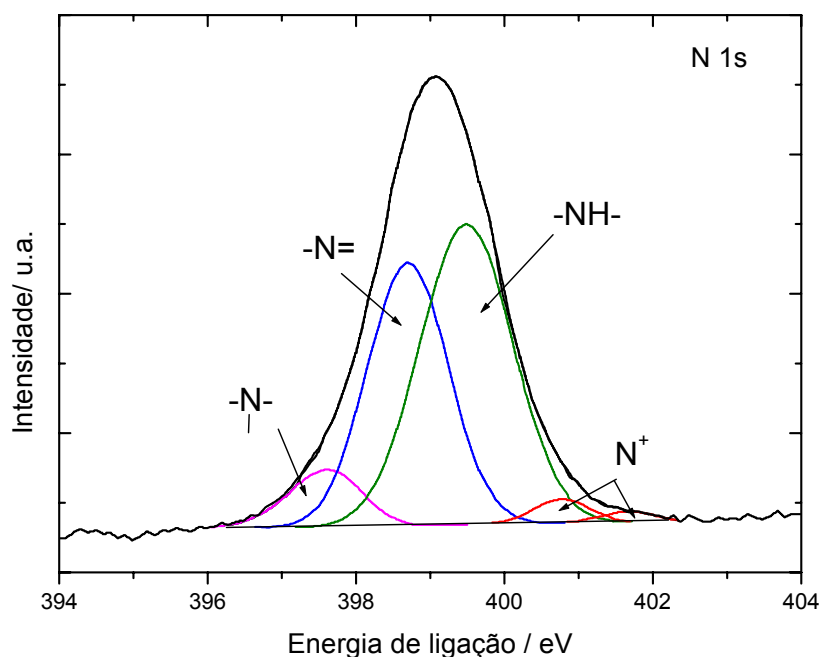
(b)

Figura 28 – Espectro de XPS da Pani-BE (a) e PU (b).

As amostras das redes de Pani/PU (Figura 29, a, b) apresentaram um pico adicional aos citados acima, localizado a 397eV. Esta nova espécie de nitrogênio é relativa à presença da nova ligação (tipo uréia), responsável pela

ligação química entre as cadeias de Pani e de PU. Este pico adicional também foi observado no espectro da Pani reticulada, Figura 30, confirmando a existência de um átomo de nitrogênio num ambiente químico diferente. Observou-se também que os nitrogênios amina, provenientes tanto do PU quanto da Pani, estão sobrepostos. O fato de ser observado um aumento significativo da área relativa ao =N-, conforme observado na Tabela 04, pode ser atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre o PU e a Pani, fazendo com que os nitrogênios amina que participam desta ligação sejam deslocados para um menor valor de energia. Esta interpretação já foi proposta em trabalhos anteriores [83].

Assim como nas redes, nas blendas de Pani/PU (Figura 31, a, b) observou-se um aumento na área relativa ao nitrogênio imina (Tabela 04), reforçando as conclusões obtidas nos resultados de espectroscopia no IV, os quais evidenciaram um certo grau de interação entre os dois polímeros (item 4.3.1.3).



(a)

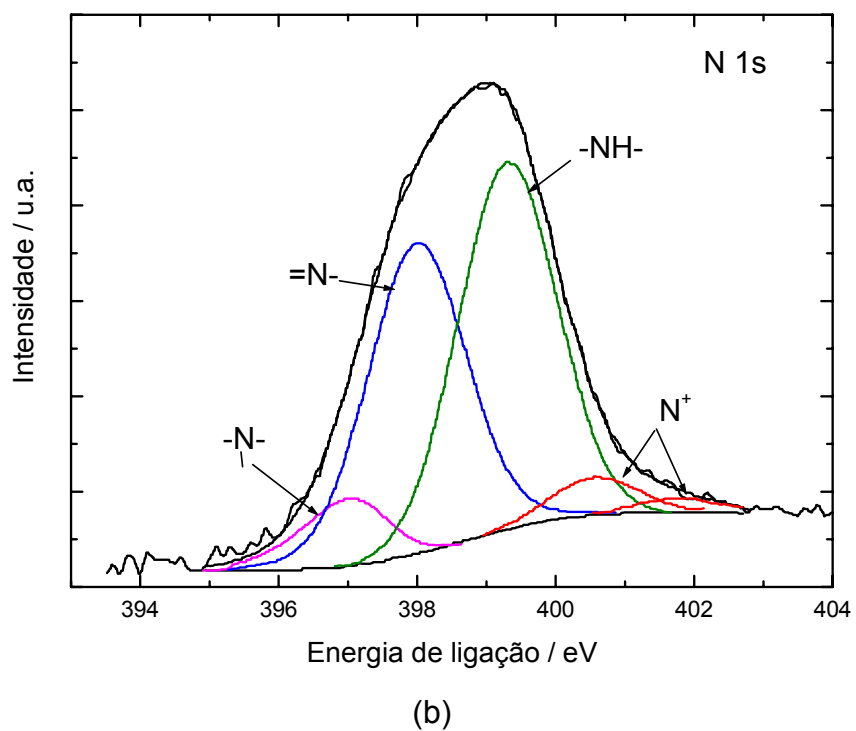


Figura 29 – Espectro de XPS das Redes Pani/PU 25/75 (a) e 5/95 (b).

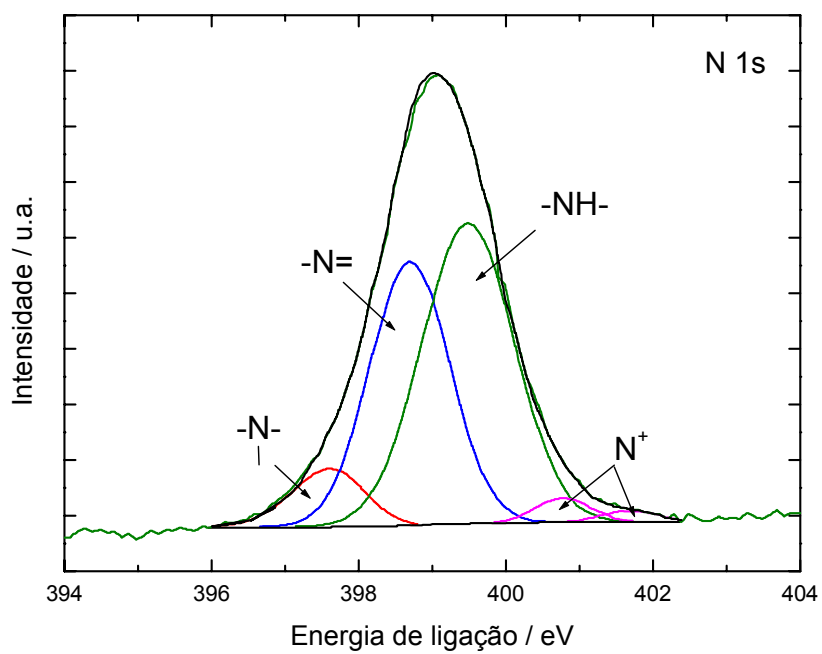
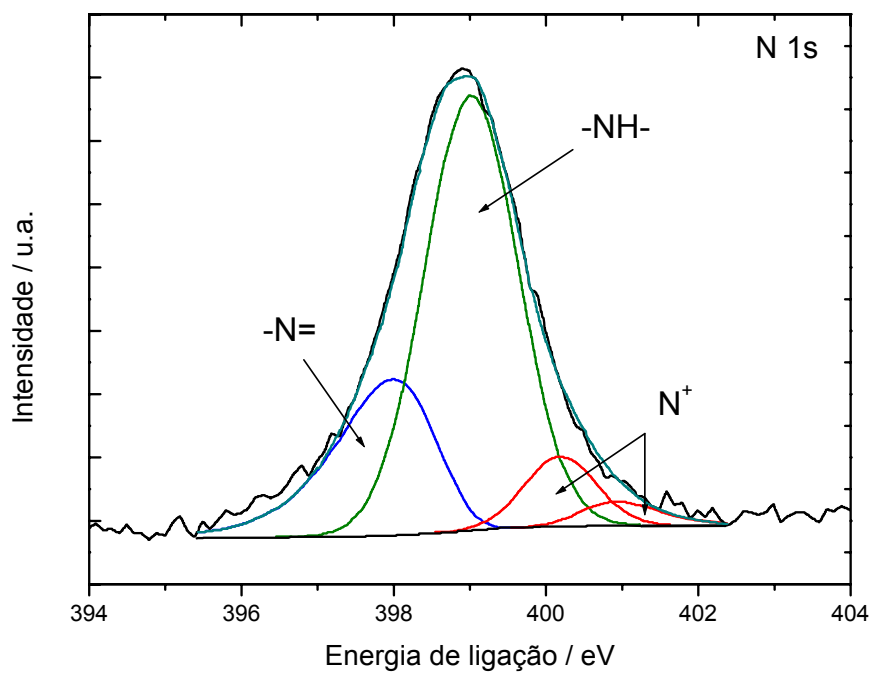
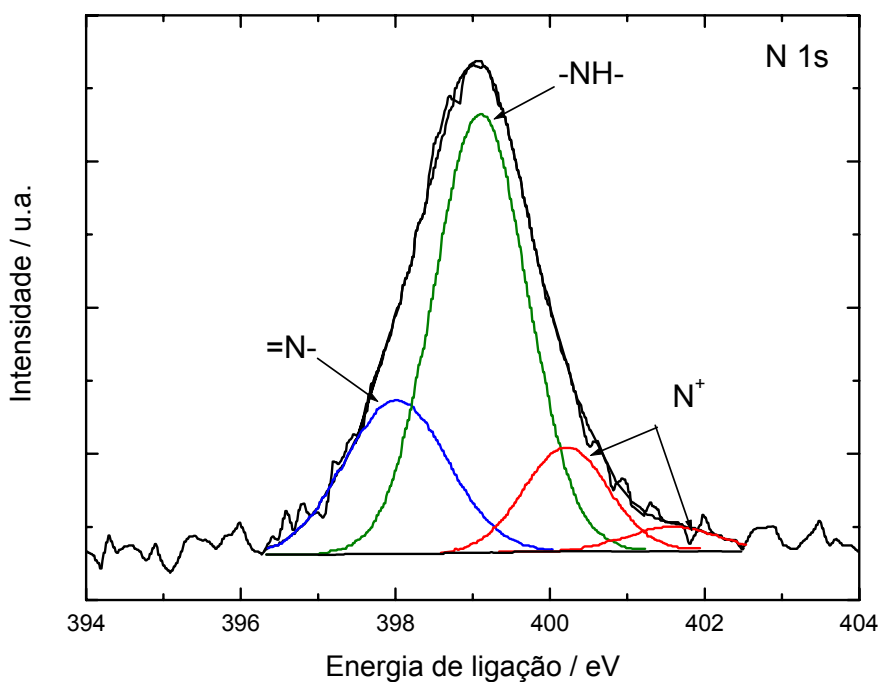


Figura 30 – Espectro de XPS da Pani reticulada.



(a)



(b)

Figura 31 – Espectro de XPS das Blendas Pani/PU 25/75 (a) e 5/95 (b).

Na Tabela 04 estão relacionadas às áreas percentuais referentes aos diferentes tipos de átomos de nitrogênio observados nos espectros de XPS.

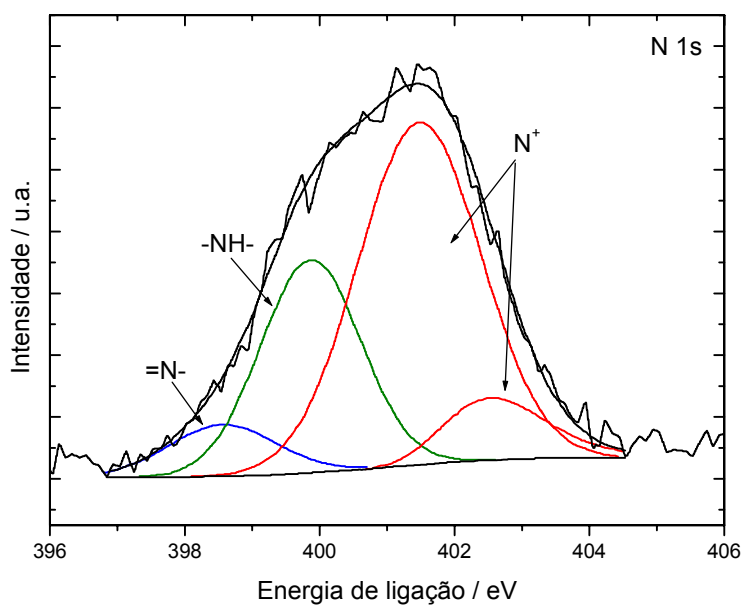
Tabela 04 – Concentração percentual das diferentes espécies de nitrogênio encontradas nas amostras.

Amostra	=N- (398eV)	-NH- (399eV)	N ⁺ (400-401eV)	-N- (397eV)
<i>Pani - BE</i>	50,4	44,3	5,3	-
<i>Rede Pani/PU</i>				
<i>5/95</i>	40,6	46,0	5,7	7,7
<i>25/75</i>	35,0	45,4	6,6	13,0
<i>Blenda Pani/PU</i>				
<i>5/95</i>	23,4	60,6	16,0	-
<i>25/75</i>	25,0	63,9	11,0	-
<i>Pani reticulada</i>	38,4	50,4	3,5	7,7
<i>PU</i>		100		-

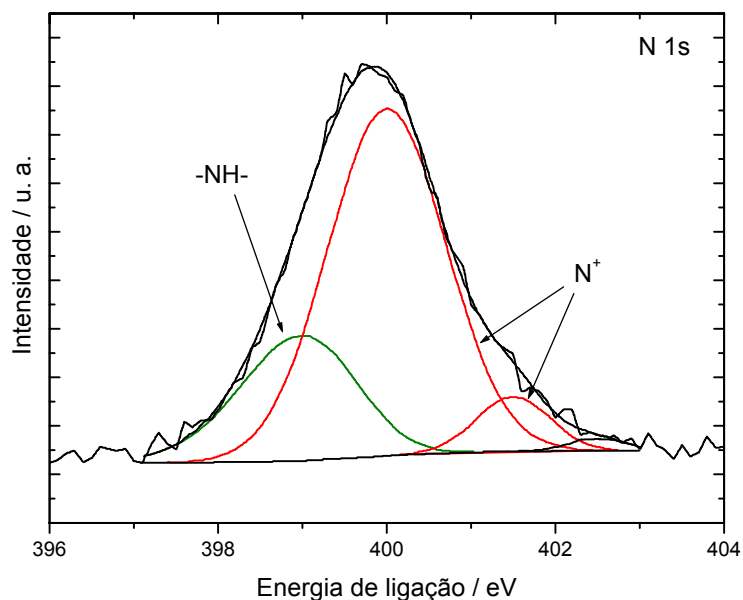
Nas Figuras 32 e 33 estão representados os espectros de XPS das amostras dopadas com ácido canforsulfônico (CSA).

Na Pani-SE (Figura 32, a), comparando-se o espectro do sal com o da base de esmeraldina (Figura 28, a), observou-se à diminuição do pico correspondente ao nitrogênio imina (397,9eV) e um aumento dos picos correspondentes ao átomo de nitrogênio carregado. Este resultado é consistente com a suposição que a protonação ocorre no átomo de nitrogênio imina [84], sendo que o grau de protonação obtido pelo método é de 64%.

Na amostra de PU puro (Figura 32, b) ao adicionar o CSA nota-se que o pico referente ao –NH- diminuiu de intensidade, devido à protonação desta espécie, conforme sugerido pelo aparecimento de um novo pico em 400eV, o qual é atribuído a espécie protonada. O grau de protonação obtido para o PU foi de 76%.



(a)

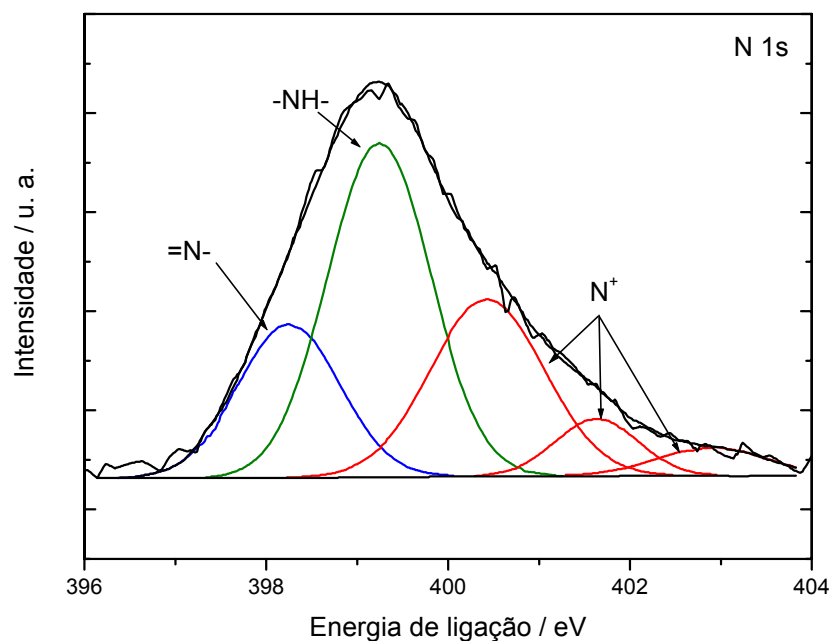


(b)

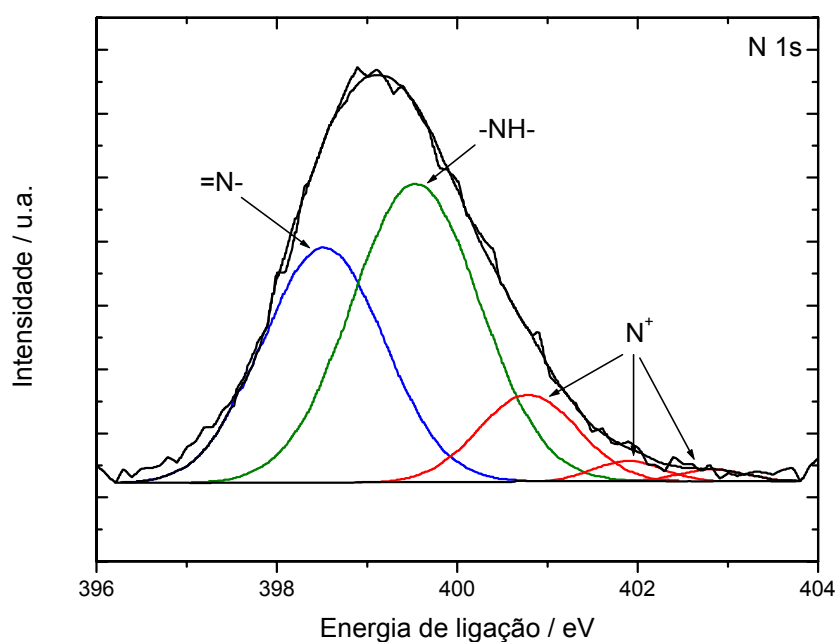
Figura 32 – Espectro de XPS dos filmes dopados com ácido canforsulfônico: Pani-SE (a) e PU (b).

Na rede (Figura 33, a) e blenda (Figura 33, b) Pani/PU 25/75 também observou-se a presença de N^+ provenientes tanto do PU quanto da Pani. O grau de protonação nas redes (36%) é superior ao das blendas (14%), indicando que a protonação é mais facilitada nas redes do que nas blendas.

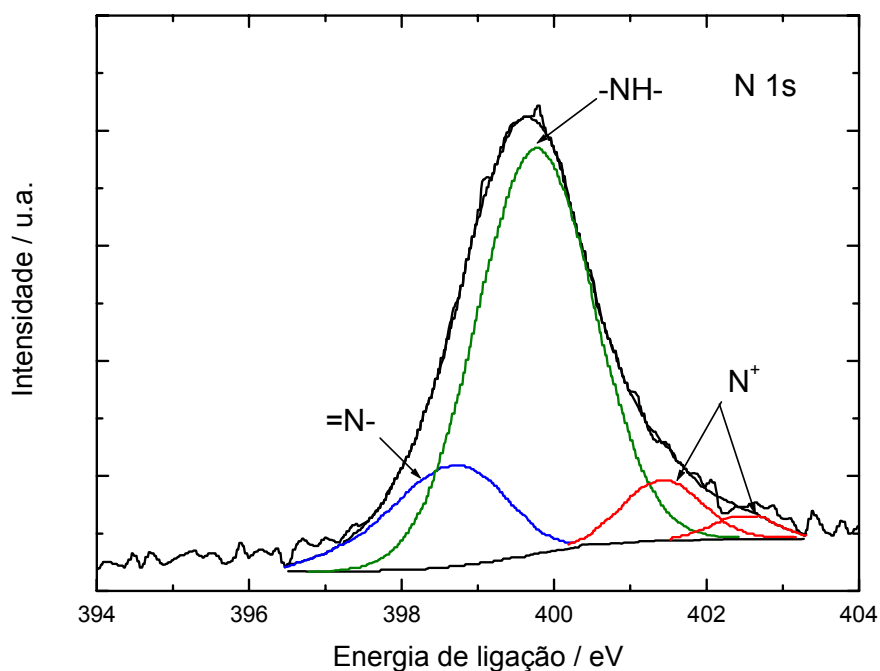
Este grau de protonação superior das redes é uma confirmação que a Pani, quando ligada covalentemente ao PU, tem suas cadeias mais estendidas do que na blenda, o que facilita a protonação do nitrogênio. Para a Pani reticulada (Figura 33, c) observou-se que ocorreu a protonação dos átomos de nitrogênio, porém esta protonação é menor que a das outras amostras (cerca de 9,8%).



(a)



(b)



(c)

Figura 33 – Espectro de XPS dos filmes dopados com ácido canforsulfônico: Rede Pani/PU 25/75 (a), Blenda Pani/PU 25/75 (b) e Pani reticulada (c).

4.4 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Através da técnica de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) foi possível determinar a existência de elétrons desemparelhados no material. Como a Pani dopada é uma espécie paramagnética, contendo em sua estrutura cátions radicais poli(semiquinona), foi possível observar o efeito do entrecruzamento das amostras em função do sinal de EPR.

Os espectros de EPR na temperatura ambiente das amostras (Pani, redes e blendas) dopadas com ácido canforsulfônico mostraram um único sinal, sem estrutura hiperfina. Espectros de EPR representativos da Pani e da Rede Pani/PU são mostrados na Figura 34. Observa-se que o parâmetro 'g' é idêntico para todas as amostras (Tabela 05), indicando que o mesmo tipo de

radical está presente nas mesmas. O valor de g (2,0028) é característico do cátion radical poli(semiquinona), a espécie presente na Pani dopada [85-86].

Através do valor de ΔH_{pp} (Tabela 05) foi possível ter uma idéia de quanto está delocalizado o cátion radical, pois quanto maior este valor menor é a delocalização [87-88]. Assim, para a Pani reticulada, o valor do ΔH_{pp} é superior ao da Pani pura, indicando que ocorreu uma diminuição da conjugação, provavelmente devido à torção da cadeia. O mesmo comportamento foi observado para a rede Pani/PU 5/95 e para as blendas 5/95 e 25/75. Na rede 5/95 acredita-se que este aumento foi provocado pela torção da cadeia, como já mencionado para a Pani reticulada, e também por um maior afastamento das cadeias de Pani, o que provavelmente deve ser o efeito predominante nas blendas. De modo geral, a delocalização eletrônica nas blendas é menor do que nas redes de mesma composição. Quando a concentração de Pani na rede é aumentada (25/75), o valor de ΔH_{pp} é coincidente com o da Pani, o que leva a crer que exista uma fase de Pani pura nestes materiais.

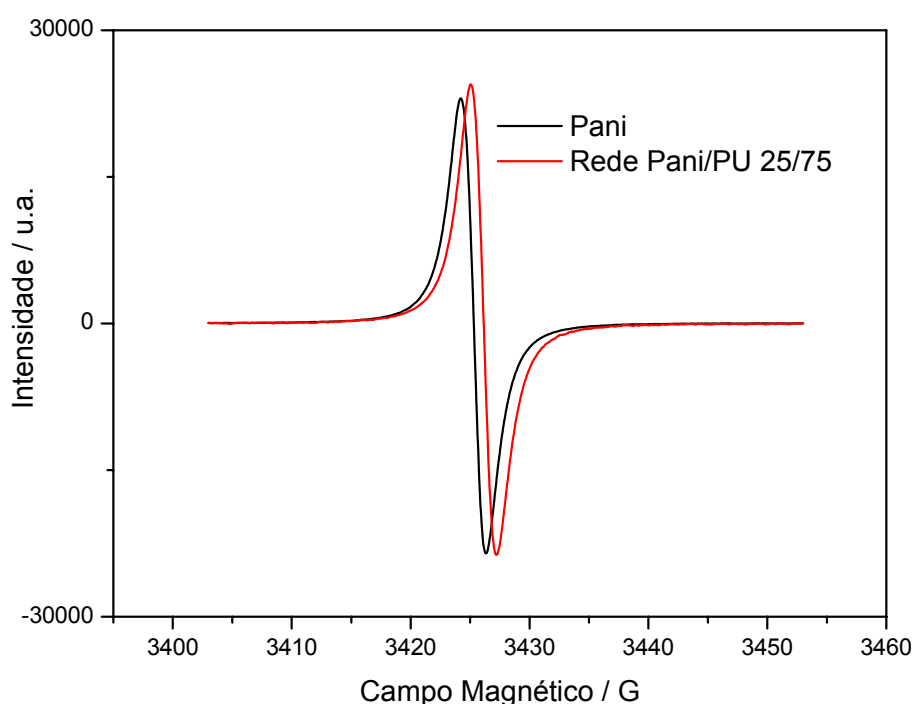


Figura 34 – Espectros de EPR da Pani e da rede Pani/PU dopadas com CSA.

Tabela 05 – Valores de g e ΔH_{pp} para o sistema estudado.

Amostra	g	ΔH_{pp} / G
<i>Pani</i>	2,0028	2,14
<i>Pani reticulada</i>	2,0028	2,36
<i>Rede Pani/PU</i>		
5/95	2,0028	2,50
25/75	2,0028	2,14
<i>Blenda Pani/PU</i>		
5/95	2,0028	2,71
25/75	2,0028	2,50

4.5 Caracterização térmica dos materiais

4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

4.5.1.1 Polianilina

Os resultados obtidos da análise termogravimétrica (TGA) para a Pani são mostrados na Figura 35. A Pani filme apresentou três regiões de perda de massa principais: a primeira, entre 25-120°C ($\Delta m=5,2\%$) é relacionada à evaporação de moléculas de água presentes no filme [75, 89-91]; a segunda, entre 120-250°C é atribuída à perda de solvente e a evaporação de um azeótropo água/NMP. A última região está relacionada com a perda de moléculas de NMP ligadas à cadeia de Pani através de ligações de hidrogênio, entre 250-360°C [77]. Entre 470-550°C observou-se uma perda de massa de cerca 24,4%, sob atmosfera de nitrogênio; a completa decomposição do polímero ocorre a temperaturas superiores a 680°C, sobre atmosfera de

oxigênio. Comparando-se os termogramas da Pani na forma de filme com o do pó (Figura 35), estimou-se que a quantidade de NMP residual foi de aproximadamente 16%.

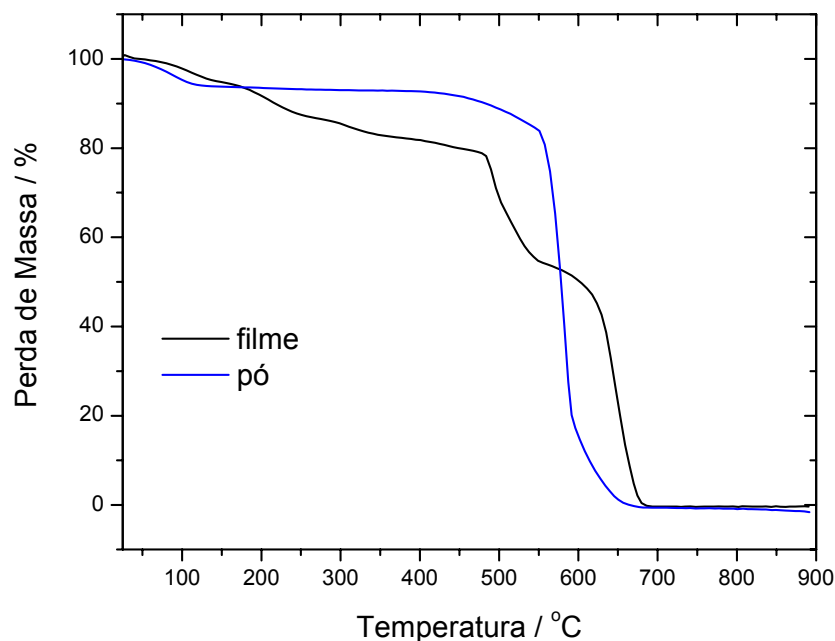
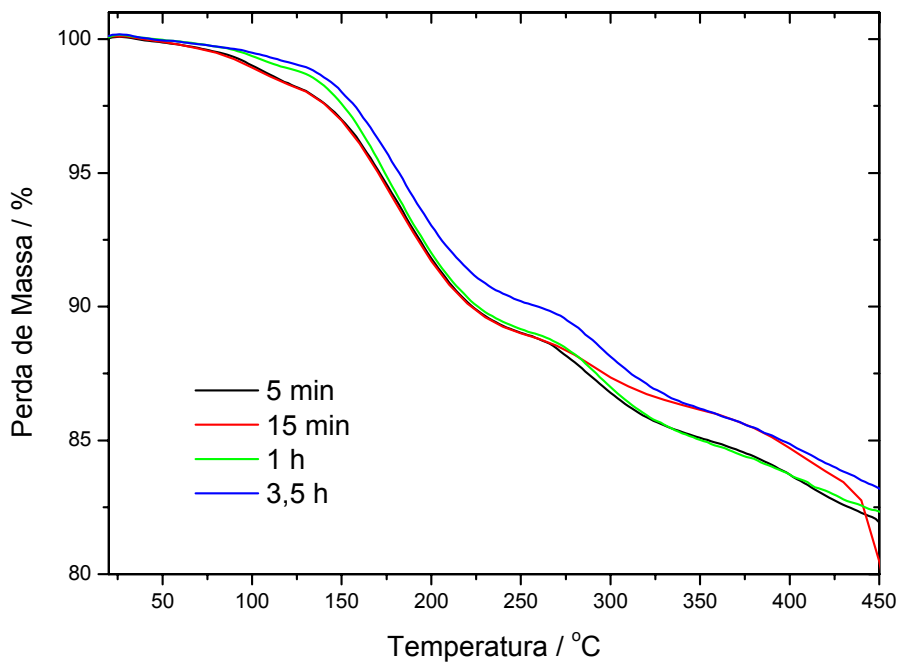


Figura 35 – Termogramas da Pani na forma de pó e filme.

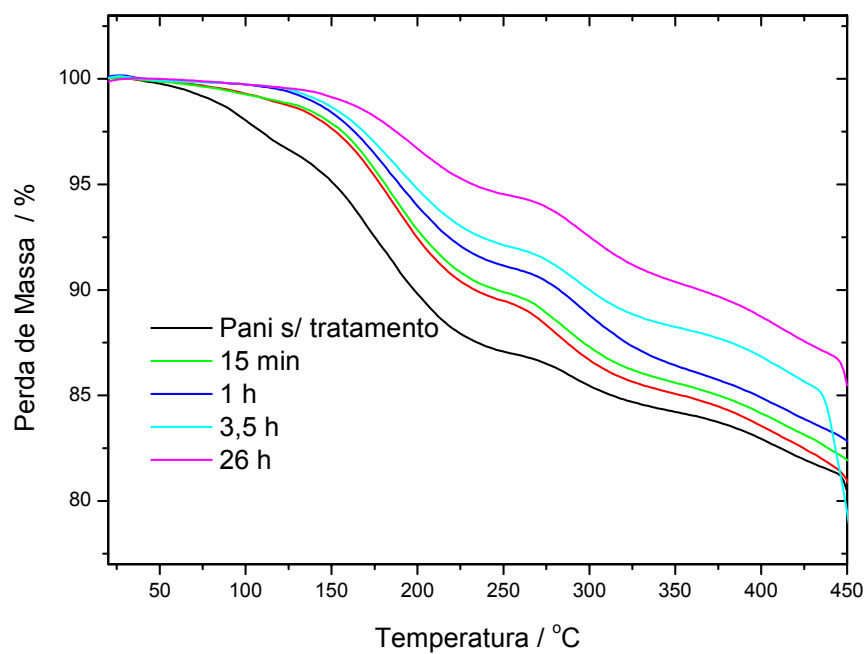
A fim de verificar o efeito do tratamento térmico, filmes de Pani, preparados de forma descrita no item 3.4, foram submetidos a duas séries de tratamento térmico: na primeira as amostras foram tratadas a 70°C por 5 min, 15 min, 1 h e 3,5 h. No segundo tratamento os filmes foram aquecidos a 100°C por 5 min, 15 min, 3,5 h e 26 h. Na Figura 36 as curvas termogravimétricas correspondentes são apresentadas.

Pode-se observar que o polímero sofreu três processos de perda de massa, os quais não apresentaram deslocamento de temperatura após o tratamento térmico. A perda total de massa até 360°C para o filme de Pani sem tratamento térmico foi de 15,9%, enquanto que as amostras tratadas a 100°C variaram entre 15,1% (5 min) a 9,8% (26 h). A perda de massa para as

amostras tratadas a 70°C permaneceram constante em aproximadamente 14,5%.



(a)



(b)

Figura 36 – Curvas termogravimétricas para as amostras de polianilina tratadas termicamente a 70°C (a) e 100°C (b).

4.5.1.2 Poliuretano

A decomposição térmica do PU (Figura 37) é caracterizada por uma perda de massa de cerca de 21%, na região entre 25-240°C, devido à evaporação do solvente residual. Para filmes sem solvente residual (lavados, Figura 37) esta perda é reduzida para 2%. Também se observa que acima de 240°C o filme de PU que possuía mais solvente residual degradou mais facilmente, provavelmente devido a um aumento na mobilidade das cadeias, a qual facilitaria as interações, levando à formação de ligações do tipo alofanato e biureto. Estas novas ligações são pouco estáveis e facilitam a decomposição do polímero.

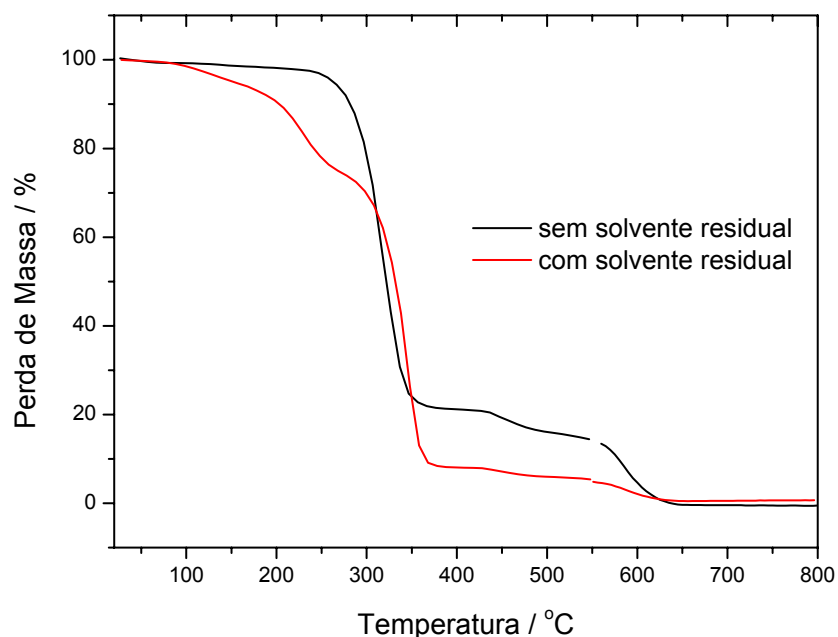


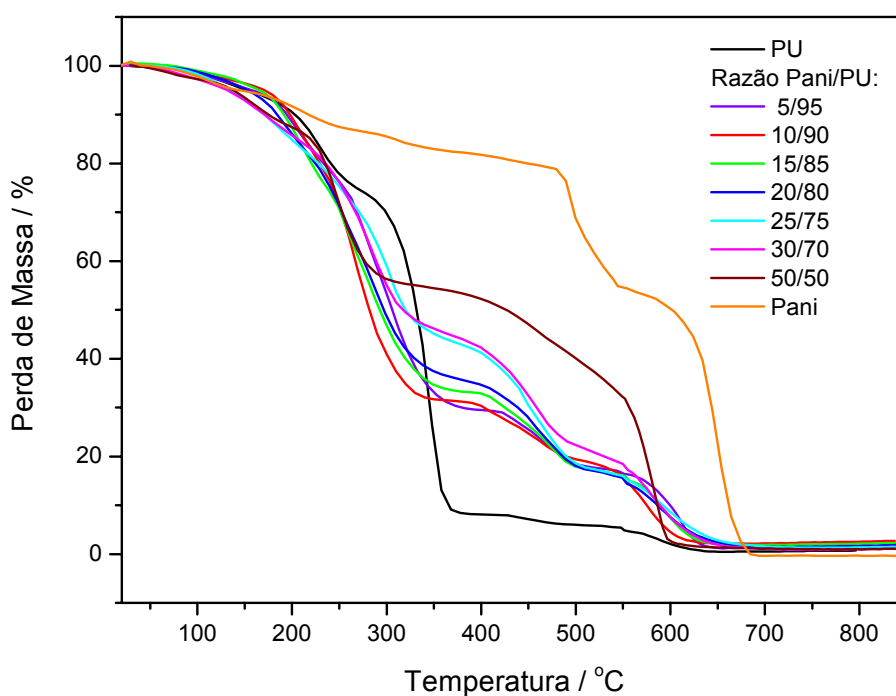
Figura 37 – Termogramas do PU com e sem solvente residual.

4.5.1.3 Redes e blendas Pani / PU

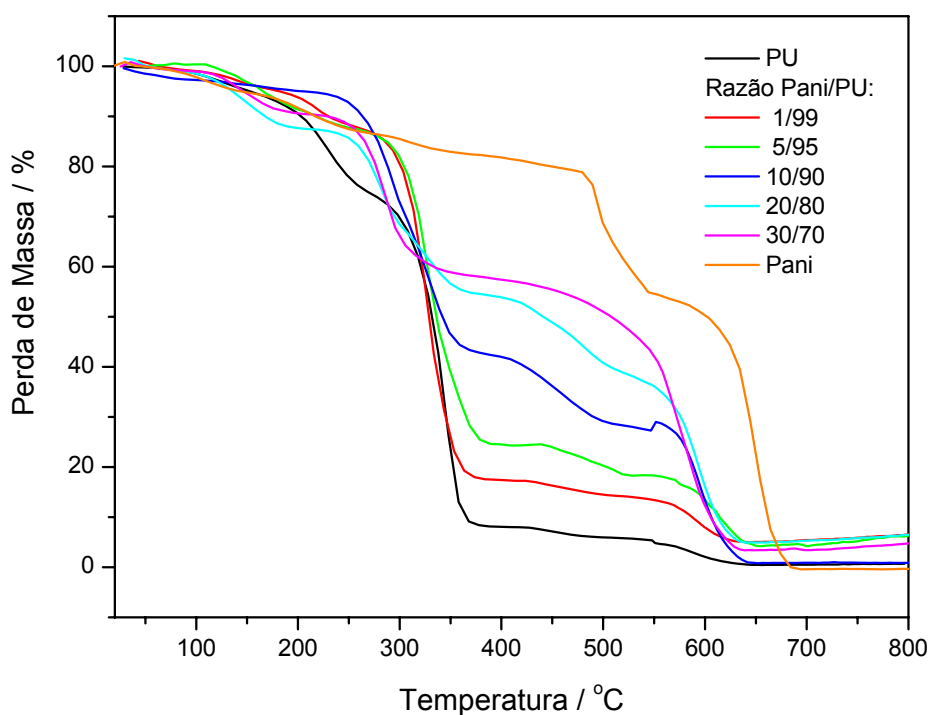
Para as redes de Pani/PU (Figura 38, a) observou-se que os filmes tem uma perda de massa superior ao PU puro até a temperatura de 300°C; acima desta, a perda de massa das redes situa-se numa região intermediária entre o

PU e a Pani. A perda acentuada de massa entre 200 e 300°C foi atribuída à quebra da ligação do tipo uréia formada entre as cadeias de Pani e PU, a qual é termicamente menos estável do que as ligações dos componentes puros. Acima de 300°C o comportamento térmico das redes foi determinado pela presença da Pani, sendo que a perda de massa diminui com o aumento da concentração de Pani na mistura. Isto pode ser um indicativo que a perda de massa envolvida nesta faixa de temperatura esteja relacionada com a presença de uma fase de Pani pura, corroborando o resultado encontrado através de espectroscopia no IV (item 4.3.1) e XPS (item 4.3.4).

Os termogramas das blendas de Pani/PU (Figura 38, b) comprovaram a indicação que a perda de massa entre 200 e 300°C, observada nas redes, foi devida à nova ligação formada entre a Pani e o PU, pois nas blendas as perdas de massa ficaram em regiões intermediárias aos polímeros puros e a perda adicional encontrada nas redes está ausente. É importante notar que o teor de NMP residual foi o mesmo para as redes e blendas (20%).



(a)



(b)

Figura 38 – Termogramas das redes (a) e blendas (b) de Pani/PU.

4.5.2 Análise termo-dinâmico mecânica (DMTA)

4.5.2.1 Polianilina

Para o filme de Pani (Figura 39), observou-se à presença de quatro relaxações: uma transição denominada β , localizada em $-82,5^{\circ}\text{C}$ e outra β' , a qual aparece como um ombro. A largura destes picos reflete diferentes graus de solvatação no filme e está relacionada com a vibração dos anéis aromáticos e/ou vibração de moléculas de água e NMP ligadas à cadeia polimérica, conforme trabalho publicado pelo grupo recentemente [77]. A temperatura de transição vítrea da Pani (relaxação α) localizada em $99,3^{\circ}\text{C}$, está em concordância com os dados reportados para a Pani plastificada com NMP [89]. A última transição, denominada D_t , localizada em $212,7^{\circ}\text{C}$ foi atribuída ao entrecruzamento e à decomposição térmica do polímero.

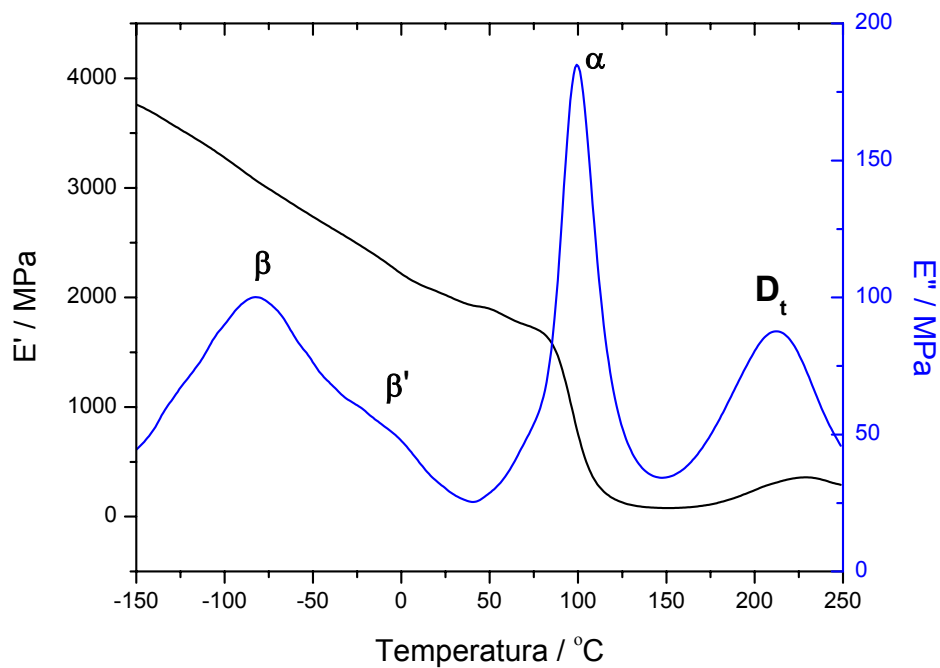
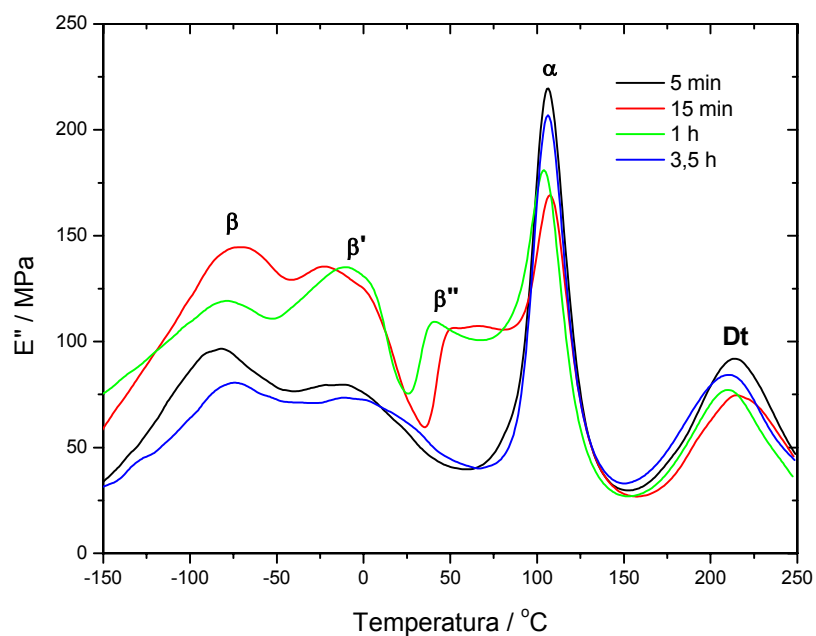
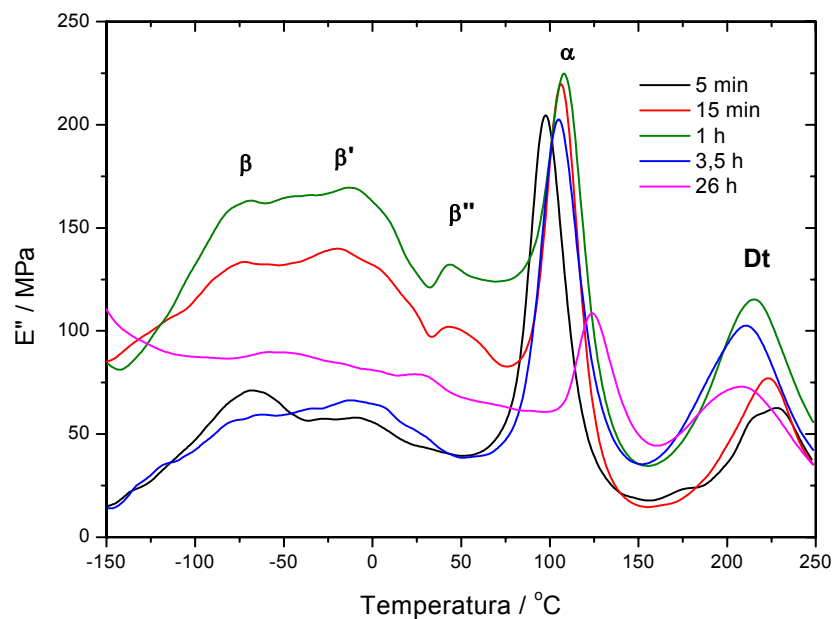


Figura 39 - Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') para o filme de Pani.

O efeito do tratamento térmico nas propriedades dinâmico-mecânicas está representado na Figura 40, através da variação do módulo de perda com o tempo de tratamento térmico para os dois regimes (70°C e 100°C).



(a)



(b)

Figura 40 – Gráfico do módulo de perda (E'') em função da temperatura para as amostras de polianilina tratadas termicamente a 70 $^{\circ}\text{C}$ (a) e 100 $^{\circ}\text{C}$ (b).

Três picos podem ser claramente observados antes da transição principal a 100 $^{\circ}\text{C}$: o primeiro, na região entre -80 $^{\circ}\text{C}$ e -60 $^{\circ}\text{C}$ (β), o segundo entre -20 $^{\circ}\text{C}$ a +2 $^{\circ}\text{C}$ (β') e o último situado entre 40-51 $^{\circ}\text{C}$ (β''). Chen [92] já havia reportado a transição β para filmes de Pani com conteúdos de NMP entre 10 a 18%, a qual aumentava progressivamente de -86 a -65 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A origem desta transição foi atribuída à movimentação local de grupos amina da Pani. As transições β' e β'' ainda não tinham sido observadas, não ocorrendo relatos destas transições até o presente momento. A localização de β' e de β'' é sensível ao tempo e às condições de tratamento, como indicado na Tabela 06.

É possível observar que, para ambos regimes de tratamento, a temperatura das transições β' e β'' aumentaram com o tempo de exposição e estão relacionadas com a quantidade residual de água / NMP presente no

filme. Isto derruba a possibilidade de relacionar estas relaxações à movimentação local de anéis benzênicos e indica que outras espécies estão envolvidas nestas relaxações. Uma possibilidade pode ser a rotação de grupos amina solvatados, como sugerido por Chen [92]. Nossa proposta, recentemente publicada [77], atribui as relaxações β' e β'' à relaxações de moléculas de água e/ou NMP ligadas aos grupos $-NH-$ da cadeia de Pani através de ligações de hidrogênio, em analogia a idéia apresentada por Lesueur para o polipirrol [93]. A Figura 41 ilustra estas possibilidades para a Pani, com as duas formas de solvente residual (NMP livre e ligado por ligações de hidrogênio).

Tabela 06 – Transições observadas nos filmes de Pani.

amostra	transição β		transição β'		transição β''		Tg		Dc	
	70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C
s/ tratamento	-82,5		-		-		99,3		212,7	
Tratado	70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C
5 min	-81,5	-72,6	-13,9	-14,0	-	-	106,7	97,5	213,7	228,0
15 min	-76,0	-71,7	-12,1	-13,2	51,2	42,6	107,5	106,5	214,6	223,5
1 h	-75,5	-68,3	-10,2	-12,5	41,1	43,3	104,1	108,1	210,3	215,2
3,5 h	-72,0	-67,4	-7,2	-8,9	-	-	106,2	104,5	210,6	210,7
26 h	-	-55,1	-	-	-	-	-	124,0	-	207,7

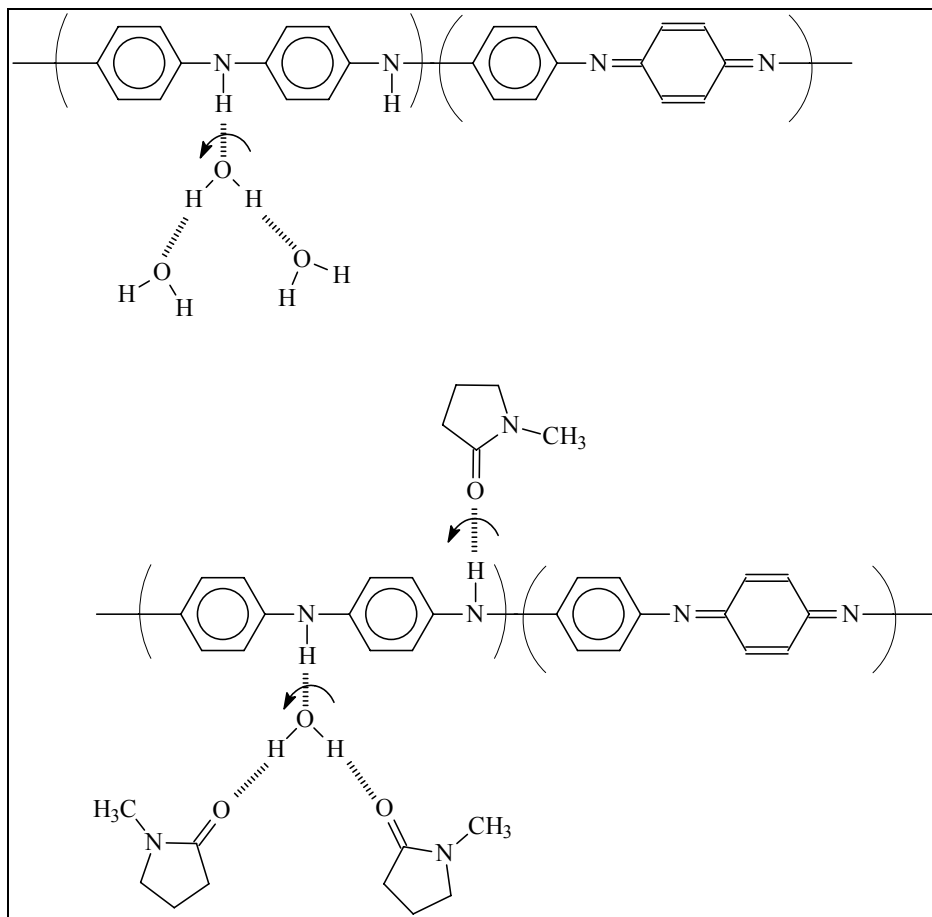


Figura 41 – Interações entre a Pani e seus solventes.

Dentro deste modelo, as moléculas de água e/ou NMP atuam como unidades laterais da cadeia polimérica. Assim, quando o grau de hidratação aumenta, a distância intercadeias também aumenta e a movimentação das moléculas de água é facilitada. Isto pode explicar o deslocamento do pico da transição β para temperaturas mais baixas, com o aumento do conteúdo de água. O mesmo argumento pode ser aplicado para explicar a origem de β' , sugerindo que esta transição é devido à movimentação de moléculas de NMP ligadas à cadeia por ligações de hidrogênio. A transição β'' foi observada somente para as amostras tratadas durante 15 minutos e 1 hora, para as duas condições de temperatura. Isto leva a crer que a origem desta transição estaria relacionada com uma composição particular de água/NMP.

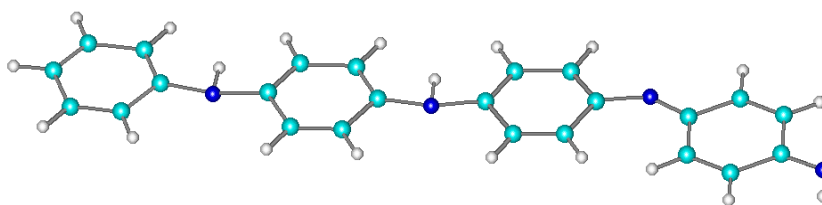
Comparando-se as curvas de DMTA para os tratamentos a 70°C e 100°C (Figura 40 e Tabela 06) é possível observar que os valores da transição β para o tratamento a 100°C são mais elevados que os citados para o tratamento a 70°C. Isto está de acordo com a suposição de que esta transição é devido à rotação de moléculas de água ligadas, como citado anteriormente. Assim, os filmes com elevados teores de água deslocam a transição β para temperaturas mais baixas. Por outro lado, os valores de β' para as amostras tratadas a 100°C são mais baixos do que os da amostra tratadas a 70°C. Isto pode ser explicado da seguinte maneira: a liberação de moléculas de água disponibiliza mais sítios na Pani que podem ser solvatados por moléculas de NMP, resultando num elevado grau de solvatação por moléculas de NMP nas amostras mais secas, reduzindo β' . Os picos correspondentes às transições β e β' nas amostras submetidas ao tratamento a 100°C estão menos resolvidos do que os a 70°C, refletindo num largo grau de mistura dos estados de solvatação.

A temperatura de transição vítrea (α) permanece praticamente constante para as amostras tratadas a 70°C e 100°C, mas para um longo período de tratamento (24h, 100°C) a transição é deslocada para temperaturas mais elevadas, indicando a evaporação de moléculas de NMP que estavam plastificando o polímero.

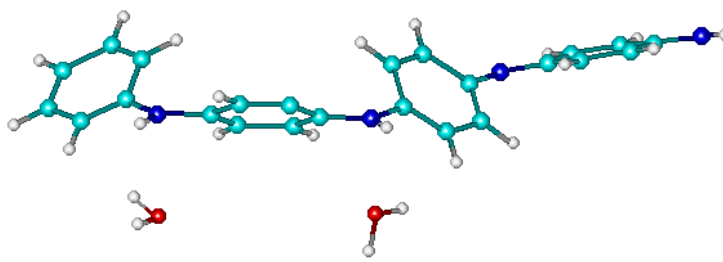
A última transição, localizada em temperaturas mais elevadas (D_c) e atribuída às reações de decomposição/entrecruzamento, ocorre em temperaturas mais baixas para as amostras tratadas a 70°C. Esta relaxação também foi atribuída a uma outra temperatura de transição vítrea, resultante da movimentação de segmentos de cadeia entre entrecruzamentos. Com o aumento da temperatura, o entrecruzamento químico se inicia e resulta numa

Pani parcialmente entrecruzada. Este entrecruzamento parcial restringe a mobilidade dos segmentos da cadeia e diminui o volume livre, resultando num estado polimérico borrachoso, dificultando a habilidade das cadeias de polímero de deslizarem uma sobre as outras. Entretanto, quando a temperatura aumenta continuamente, o aumento na mobilidade das moléculas na cadeia é maior do que o crescimento da formação de entrecruzamentos, e uma transição entre uma fase vítrea secundária e uma fase borrachosa ocorre [91].

Os solventes residuais exercem uma forte influência sobre a conformação da Pani-BE. Numa representação gerada em computador para o tetrâmero da Pani, observou-se que a conformação é praticamente planar. Quando moléculas de água ou de NMP são colocadas na vizinhança do átomo de nitrogênio amina (dentro de uma distância otimizada para uma situação de energia mínima) um dramático desvio da planaridade é observado, como ilustrado na Figura 42. Pode-se supor que estas diferenças na conformação devem influenciar a resposta dinâmico mecânica, mas no presente momento ainda não existe evidência experimental que comprove este fato.



(a)



(b)

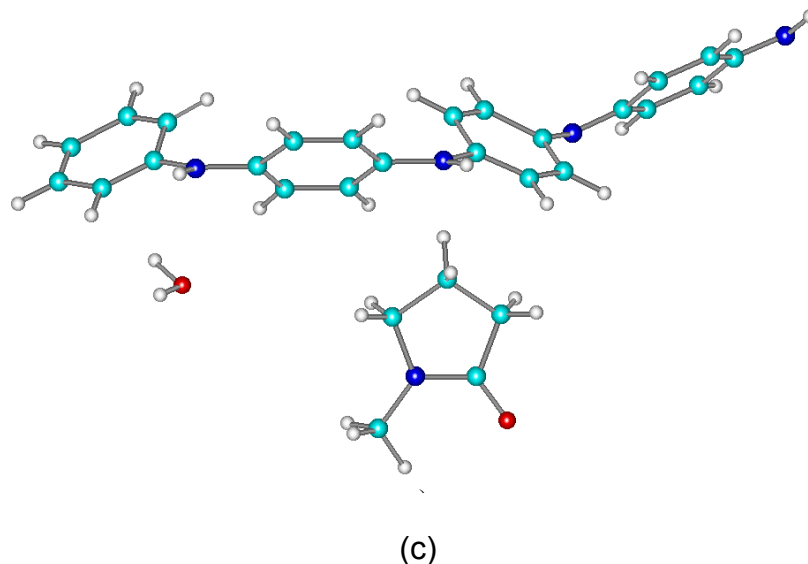
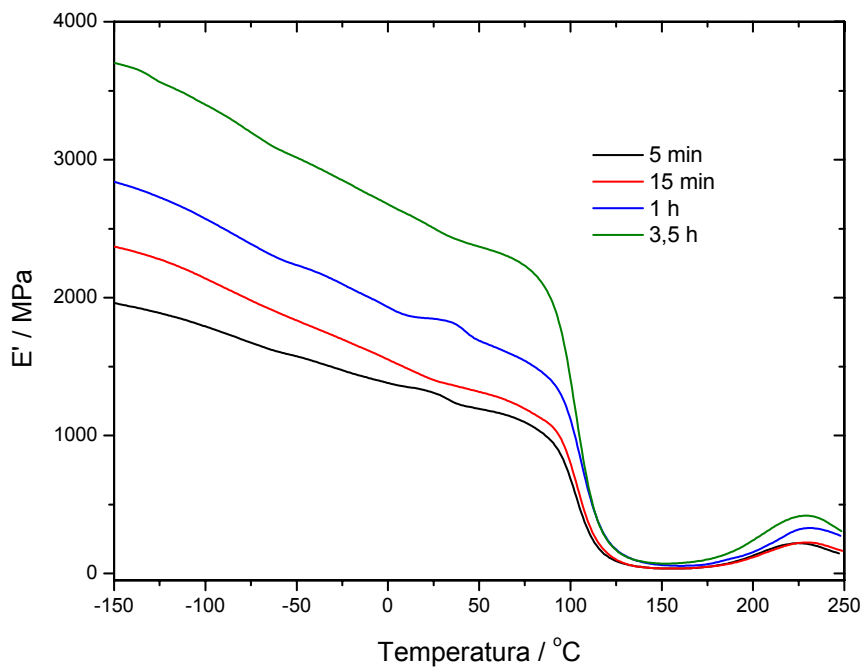
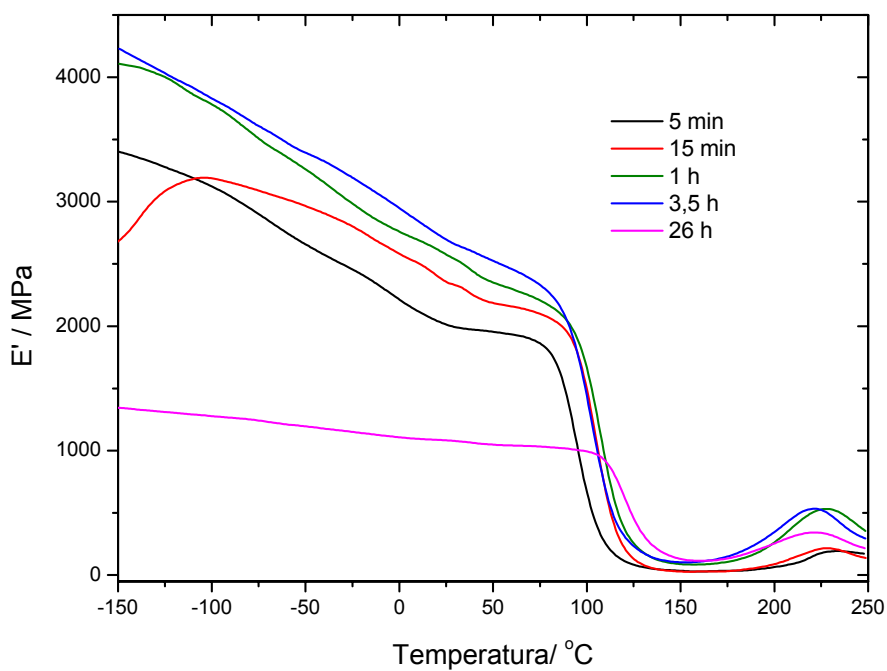


Figura 42 – Efeito do solvente na conformação da Pani. (a) Pani-BE, (b) Pani-BE/H₂O e (c) Pani-BE/NMP/H₂O.

Na Figura 43 estão representados os gráficos do módulo de armazenamento (E') para as amostras de Pani. Um decréscimo acentuado do módulo em aproximadamente 100°C caracteriza a transição vítrea, em concordância com as curvas do módulo de perda (E''), apresentados na Figura 40. Um aumento no valor do módulo com o tempo de tratamento foi observado para as temperaturas de 70 e 100°C, e isto pode ser explicado através da troca de moléculas de água (eliminadas através de evaporação) por NMP, dentro dos sítios de solvatação, permitindo um melhor alinhamento das cadeias. Também observou-se um aumento na resistência do material na direção da tensão aplicada, já que a medida foi realizada no modo de tração. Nas amostras extensivamente secas (100°C por 24 h) o ordenamento molecular induzido pelo solvente não foi possível e o módulo de armazenamento decresce significativamente.



(a)



(b)

Figura 43 – Variação do módulo de armazenamento (E') para as amostras de Pani tratadas termicamente a 70°C (a) e a 100°C (b).

A Figura 44 mostra a variação da extensão linear da amostra (ΔL) em função da temperatura. Duas observações podem ser feitas em relação a esta medida:

1. As amostras tratadas apresentaram uma expansão linear com a temperatura, como mostrado na Figura 44 (curvas B e C), sendo que a amostra não tratada (curva A) apresentou um desvio deste comportamento, isto é, uma redução na expansão linear iniciando-se a 40°C e tendo um mínimo em 74,4°C;
2. A velocidade de expansão para as amostras tratadas apresentou um desvio na inclinação da curva em aproximadamente -15°C, dentro da região de β' . Este fenômeno está relacionado ao grau de solvatação da Pani e é um processo reversível.

A curva D representa o comportamento de uma amostra tratada como na curva B (100°C por 1 hora) e depois exposta à umidade ambiente durante quatro dias, na qual é possível observar uma reversibilidade para o fenômeno de contração.

A partir de 100°C, quando ocorre à transição do estado vítreo para o borrachoso (T_g), as amostras de Pani sofreram um drástico aumento no seu comprimento. Este aumento na dimensão da amostra permanece até aproximadamente 160°C, onde se observa a presença de um patamar. As amostras tratadas termicamente têm uma dilatação menor que o filme de Pani sem tratamento. Isto está relacionado com a retirada de água e/ou NMP do filme, os quais atuam como agentes plastificantes da Pani. Acima de 160°C a diminuição da dilatação da amostra é devida ao entrecruzamento das cadeias de Pani.

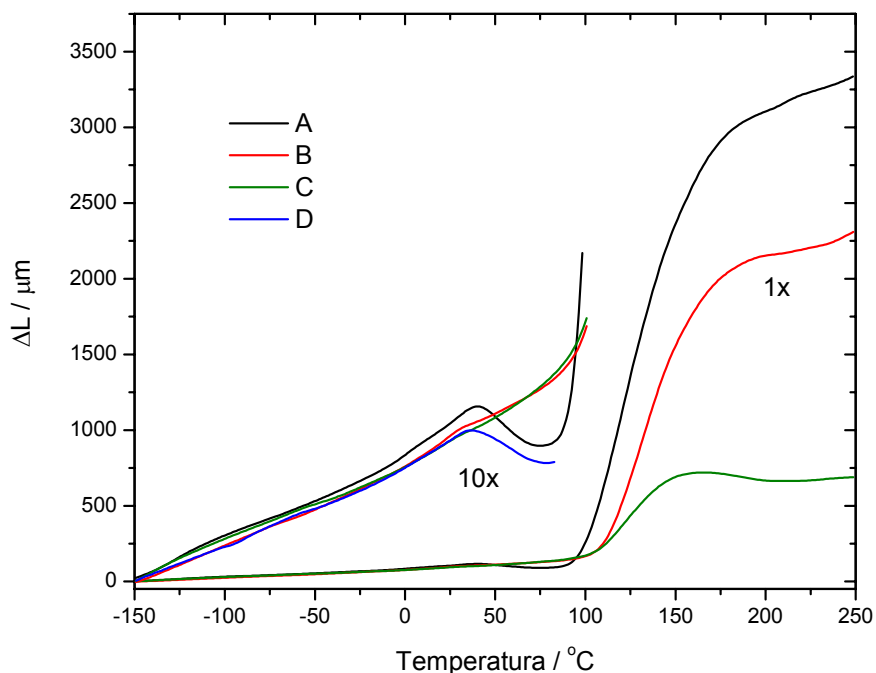
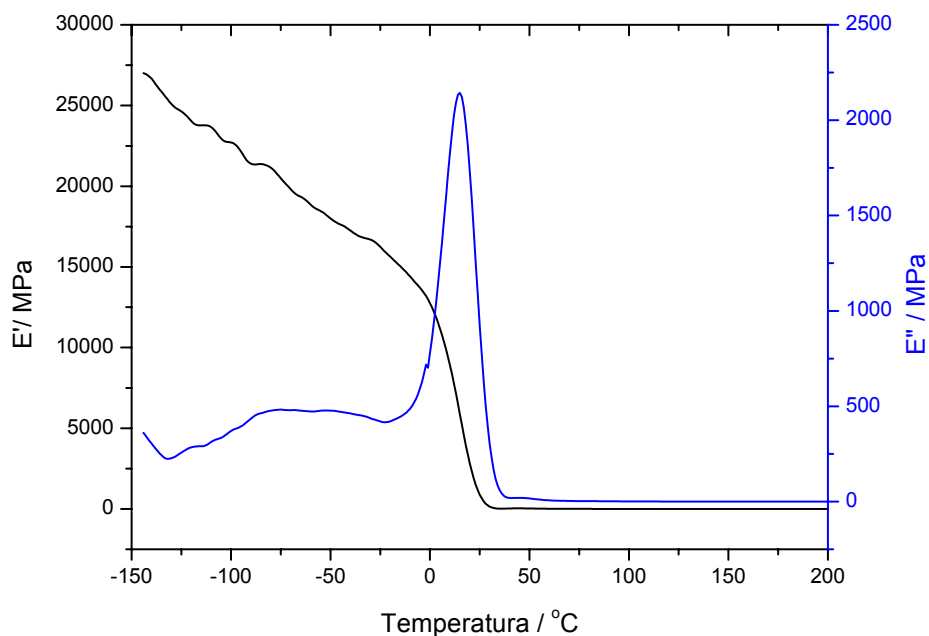


Figura 44 – Variação do comprimento da amostra em função da temperatura para filmes de Pani-BE. Filme sem tratamento (A), filmes tratados a 100°C durante 1h (B), 3,5h (C) e o filme da condição “B” após a exposição à umidade ambiente (D).

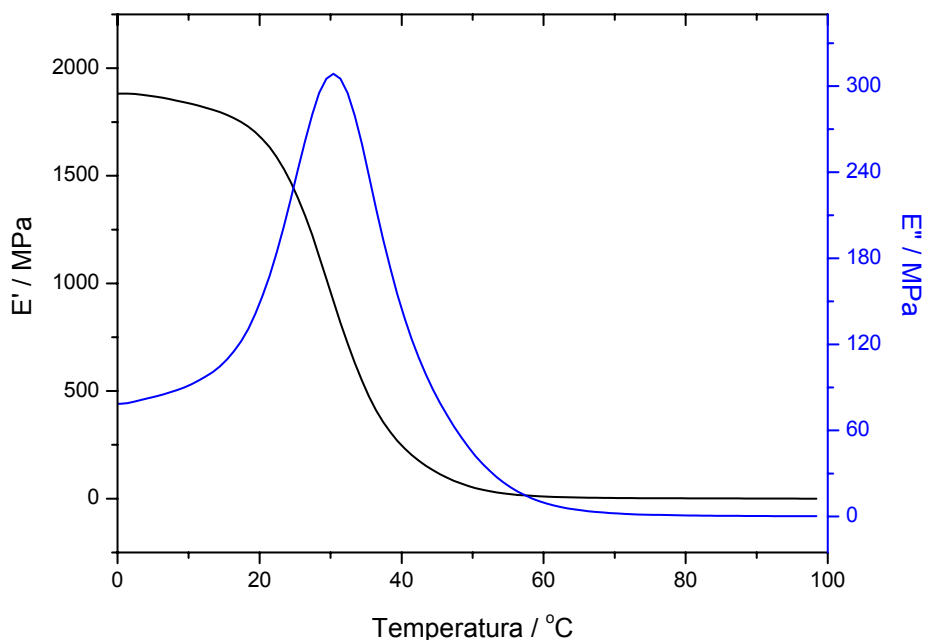
4.5.2.2 Poliuretano

A Figura 45 apresenta a influência do solvente residual nos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') para o filme de PU. Considerando-se primeiramente o PU com solvente residual (~20%, Figura 45, a) observou-se, no gráfico do módulo de perda, um pico em aproximadamente 14°C, atribuído à transição vítrea (T_g) do PU plastificado. A diminuição abrupta do módulo de armazenamento (E') nesta mesma faixa de temperatura comprova a transição. Acima de 50°C não foi possível observar nenhuma transição, pois o polímero, ao passar por T_g , escoou completamente. Para o filme de PU sem plastificante (Figura 45, b), a transição vítrea deslocou-se para temperaturas mais altas

($T=30,4^{\circ}\text{C}$), sendo que a partir de 70°C o polímero escoou completamente. Uma transição secundária, proveniente da relaxação de grupos CH_2 (hexametileno) do segmento flexível do PU foi encontrada em -70°C (Figura 45,a).



(a)

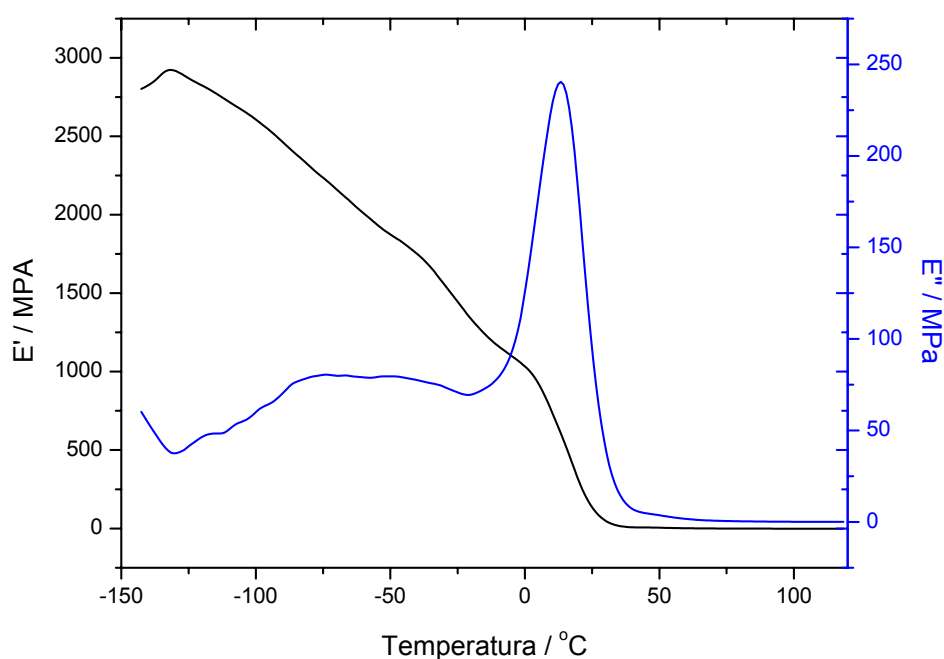


(b)

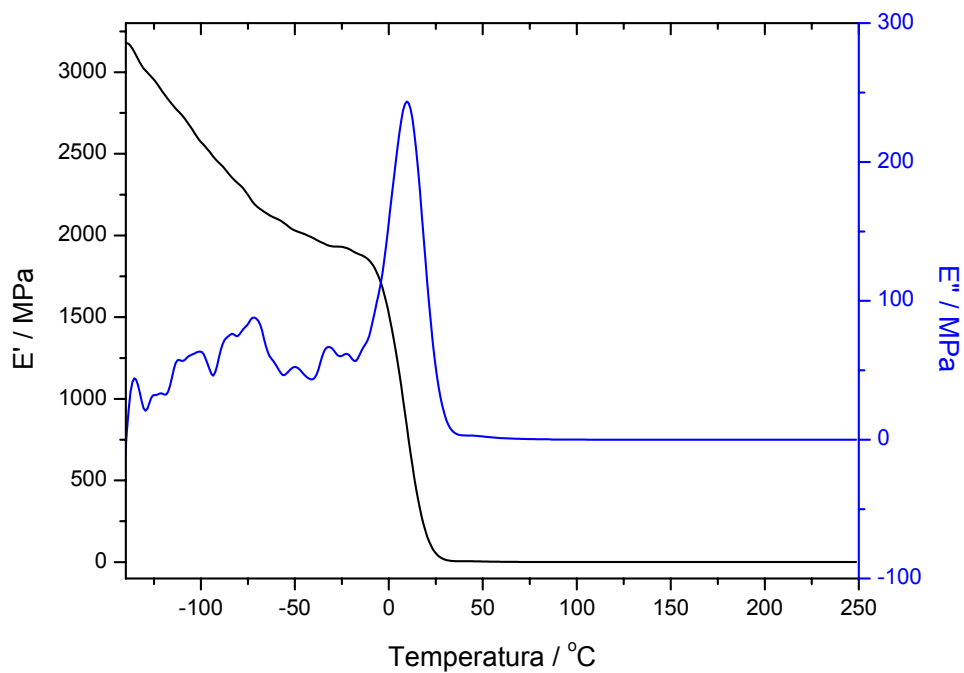
Figura 45 – Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') para o filme PU com (a) e sem solvente residual (b).

4.5.2.3 Redes e blendas Pani / PU

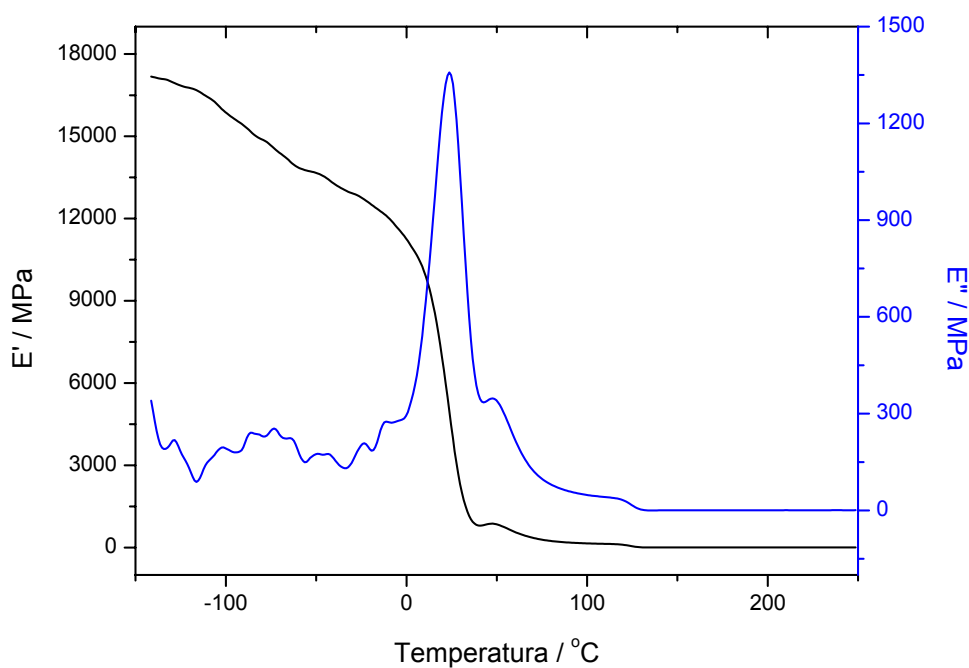
Nas redes de Pani/PU observou-se que, para as misturas com 5 e 20% de Pani (Figura 46, a e b, respectivamente), a transição vítrea do PU permaneceu na mesma faixa de temperatura e após esta transição o polímero escoou completamente. As relaxações dos grupamentos CH_2 e dos anéis aromáticos da Pani foram detectadas em temperaturas abaixo de 0°C . Para a rede com 25% de Pani (Figura 46, c) observa-se à presença de três relaxações: (a) transição vítrea do PU, localizada em 24°C , apresentando portanto um deslocamento positivo de 10°C em relação ao PU puro, fornecendo mais uma evidencia da interação inter-cadeias PU/Pani, detectadas pelas diferentes técnicas abordadas anteriormente; (b) um ombro em 109°C , atribuído a T_g da Pani, o qual foi deslocado para temperaturas mais elevadas devido ao entrecruzamento com o PU e (c) uma nova relaxação, em 48°C , atribuída a formação de uma interfase formada entre a Pani e o PU.



(a)



(b)



(c)

Figura 46 – Módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') para as redes de Pani/PU: (a) 5/95, (b) 20/80 e (c) 25/75.

A variação da extensão linear das amostras em função da temperatura está representada na Figura 47. Pode-se observar que o PU é o material que apresentou a maior dilatação, em temperaturas mais baixas que os demais

filmes, devido a sua temperatura de transição vítrea ser inferior a das demais amostras e da maior flexibilidade da cadeia. Aumentando-se a quantidade de Pani na rede ocorreu um deslocamento da temperatura de dilatação do filme, coerente com o fato de que a rede 30/70 é a mais fechada das amostras apresentadas no gráfico.

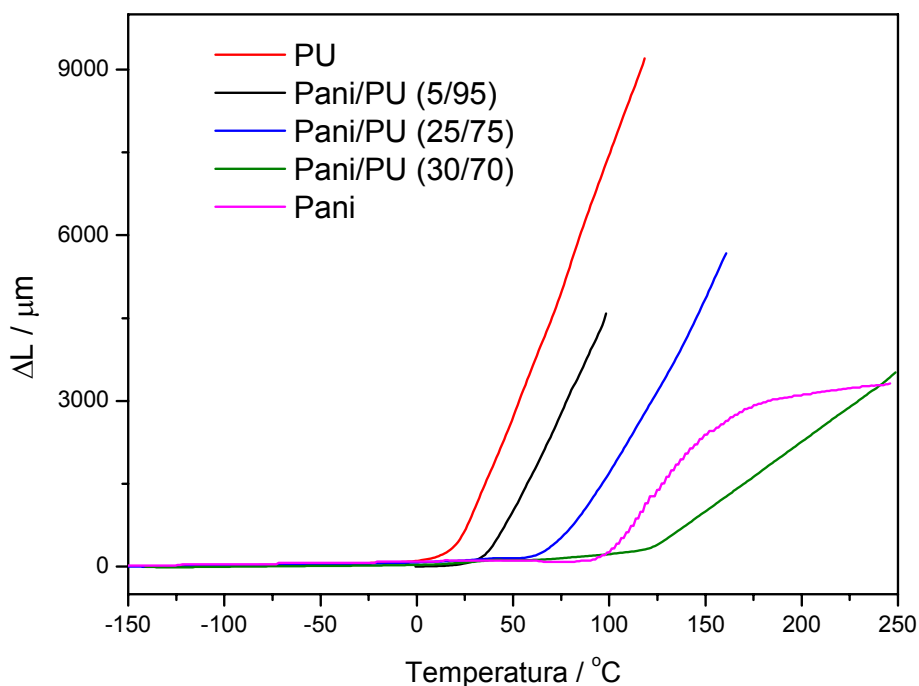


Figura 47 - Variação do comprimento da amostra em função da temperatura para filmes de PU, Pani e Redes Pani / PU.

4.6 Caracterização elétrica das redes

A condutividade elétrica das redes dopadas é apresentada na Figura 48. Pode-se observar que a incorporação de cerca de 10% de Pani nas redes foi capaz de aumentar a condutividade em aproximadamente quatro ordens de grandeza. Maiores aumentos na condutividade foram obtidos com o aumento da concentração de Pani, chegando em um valor máximo de 4×10^{-4} S/cm para

a rede Pani/PU 30/70. Estes resultados indicaram que apesar de estar entrecruzada através de segmentos de PU, a Pani permanece semicondutora. Os resultados de IV, XPS, EPR, TGA, DMA e UV-Vis levam à conclusão que acima de um limite de aproximadamente 5%, as cadeias de Pani estão interdispersas na matriz de PU, formando uma fase condutora, provavelmente numa morfologia co-contínua. Um certo grau de mistura existe na região entre as duas fases, o qual pode ser responsável pela adesão entre as fases e pelas propriedades coesivas do material resultante.

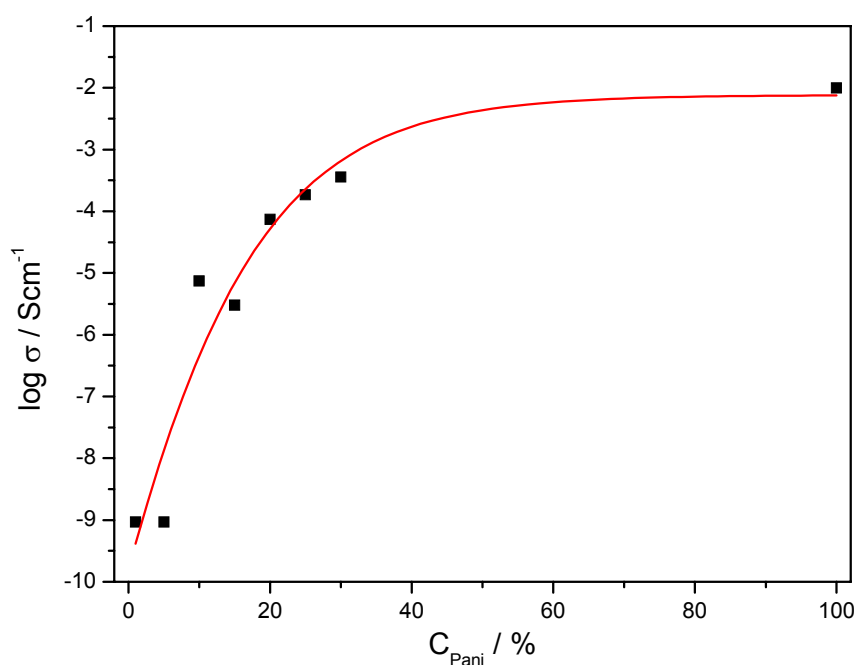


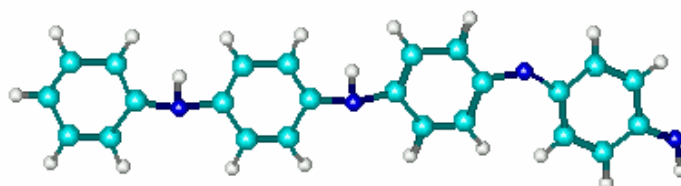
Figura 48 – Variação da condutividade elétrica em função da concentração de Pani na rede.

4.7 Otimização da geometria molecular dos sistemas estudados.

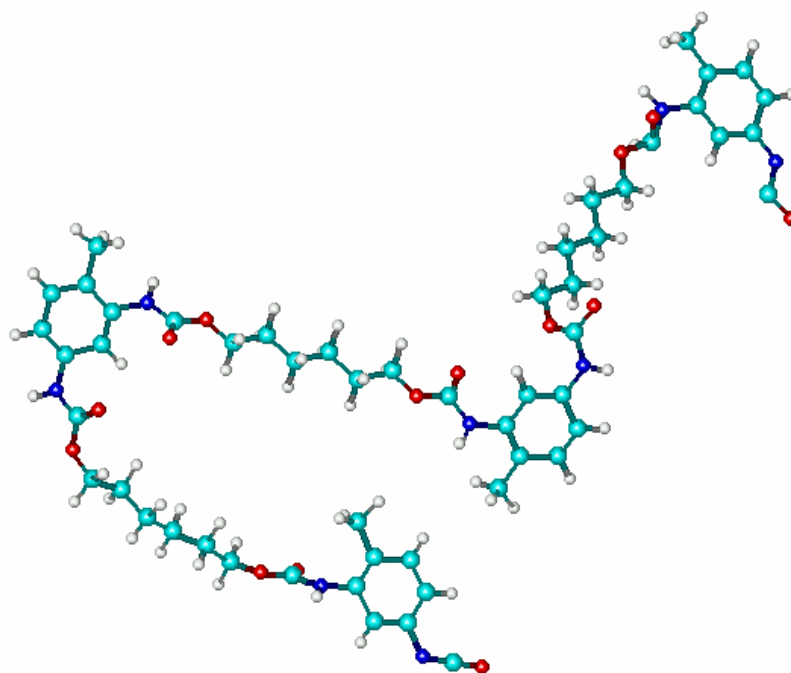
Na Figura 49 estão representadas as conformações de menor energia para o tetrâmero de Pani, trímero de PU e de um segmento da rede Pani/PU. Observa-se que a geometria da Pani no estado esmeraldina é praticamente

planar, o que lhe confere uma sobreposição dos orbitais π dos anéis aromáticos e do átomo de nitrogênio (Figura 49, a) [75].

No caso do PU (Figura 49, b) observa-se que a cadeia polimérica tende a se enovelar, afastando-se da conformação planar. Quando é ligada ao PU, as cadeias de Pani sofrem uma torção, tirando do plano os anéis aromáticos (ver seta na Figura 49, c). Esta ligação faz com que ocorra uma quebra na conjugação da Pani, e se o grau de entrecruzamento for muito elevado, é possível que o polímero fique isolante. Porém, os dados de condutividade elétrica indicaram que esta torção deve estar próxima à interconexão, e é gradualmente eliminada à medida que os meros se distanciam do ponto de entrecruzamento.



(a)



(b)

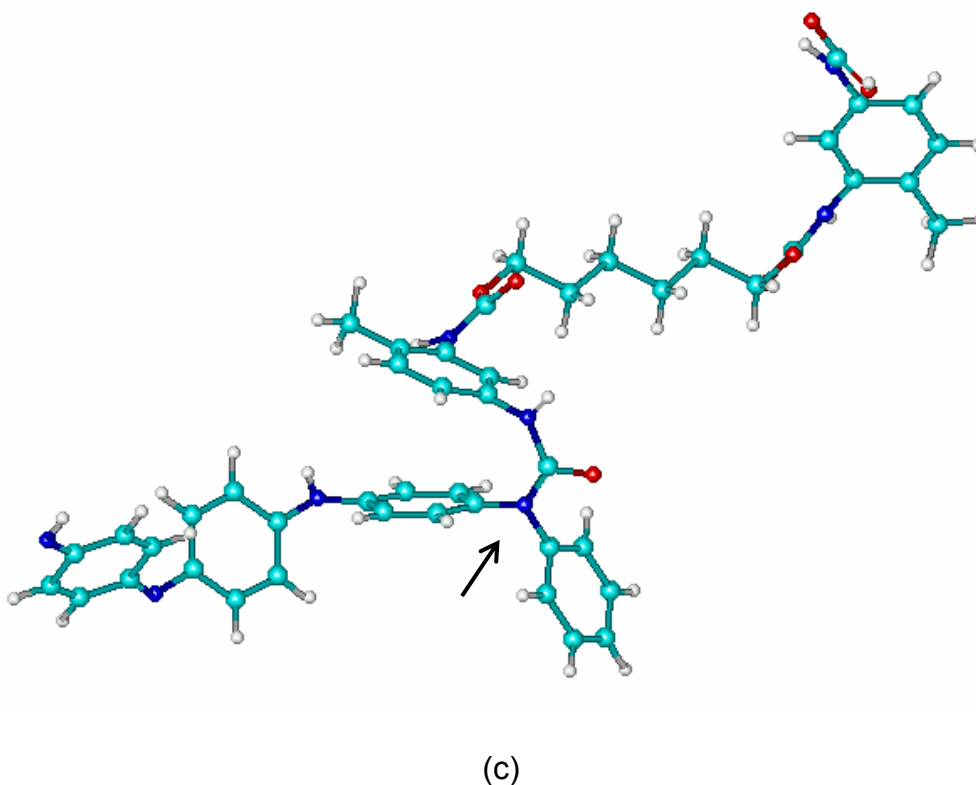


Figura 49 – Conformação otimizada dos sistemas estudados: (a) tetrâmero de Pani, (b) trímero de PU com terminação NCO e (c) segmento da rede Pani/PU.

4.8 Exploração inicial da morfologia dos materiais por microscopia eletrônica de varredura.

Na tentativa de se observar diretamente a morfologia dos materiais sintetizados foi feita uma exploração preliminar através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Analisando-se primeiramente os componentes puros (Figura 50), observa-se, numa ampliação de cerca de 4000 vezes, que a superfície dos polímeros é lisa, não sendo possível notar nenhum tipo de estrutura. Para a Pani, esta característica é provavelmente devida ao efeito plastificante da NMP, em analogia aos resultados reportados por CHEN et. al.

[92]. Estes autores observaram que após a extração da NMP com THF a superfície da Pani apresentou uma morfologia fibrilar.

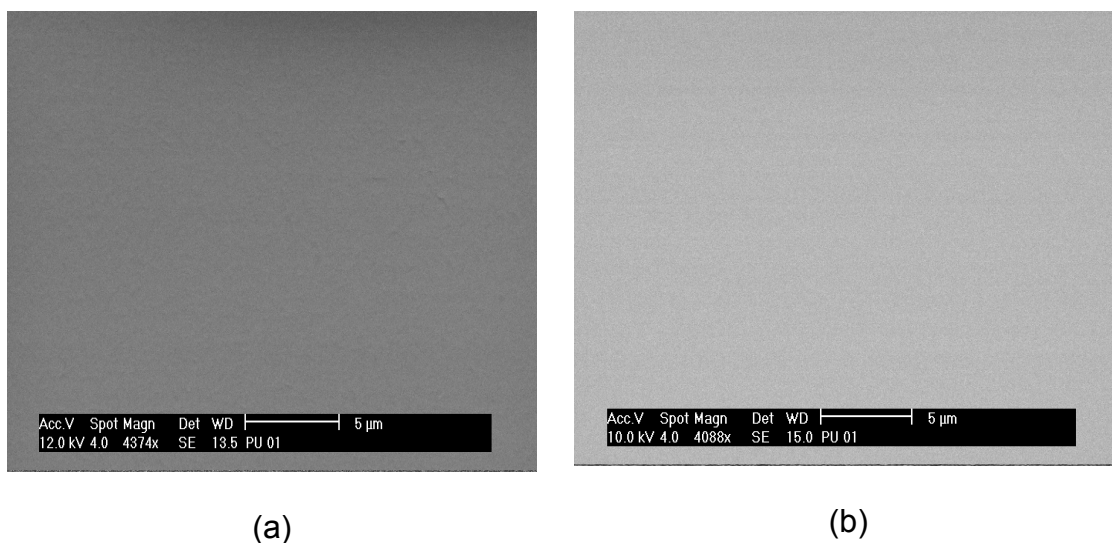
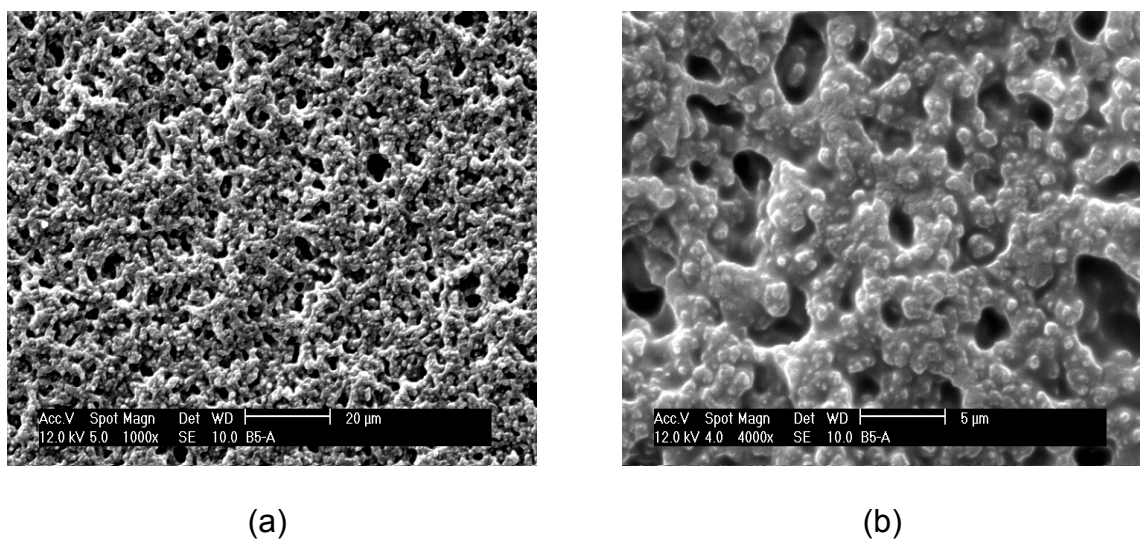
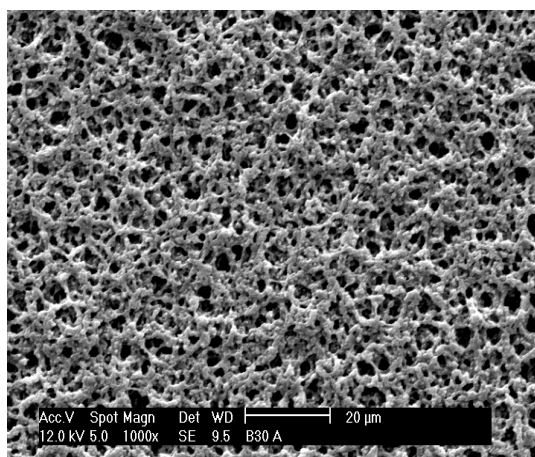


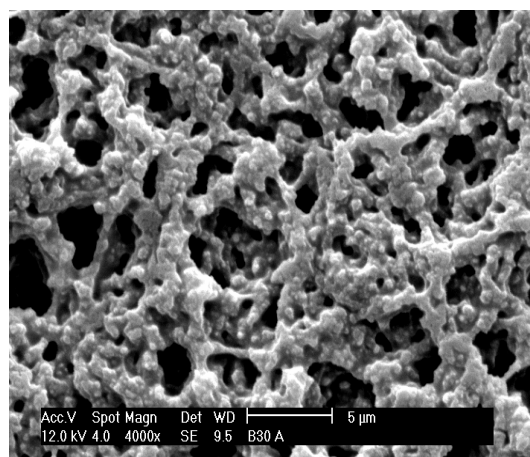
Figura 50 – Micrografias de filmes de Pani (a) e PU (b).

Para as blendas de Pani/PU (Figura 51), iniciando-se com as micrografias com ampliação de 1000x, observou-se à existência de uma morfologia celular. Aparentemente, a blenda com 5% possui uma estrutura mais compacta, enquanto que a estrutura da amostra com 30% de Pani é mais aberta.





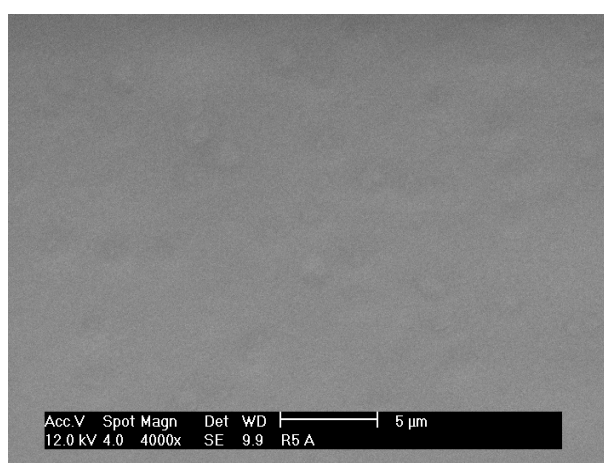
(c)



(d)

Figura 51– Micrografias das blendas de Pani/PU 5/95 (a) e (b) e 30/70 (c) e (d).

Para a rede Pani/PU 5/95 (Figura 52, a), observou-se um comportamento semelhante ao dos polímeros puros, sendo devido à presença da matriz de PU. Com o aumento da concentração de Pani verificou-se o aparecimento de estrutura celular conforme pode ser visto na Figura 52 (b e c).



(a)

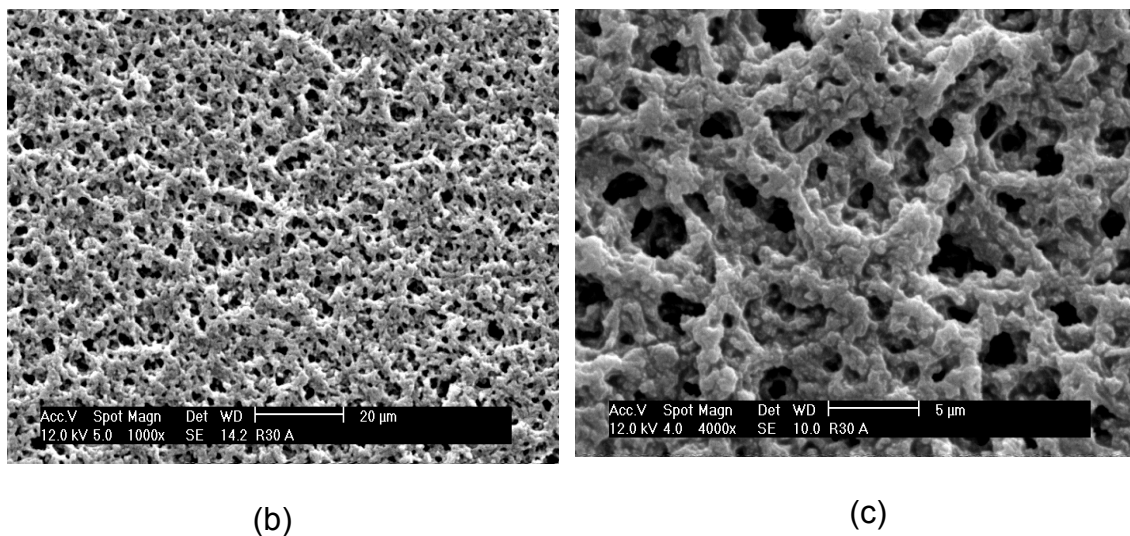


Figura 52 – Micrografias das Redes de Pani/PU: 5/95 (a) e 30/70 (b)

O caráter celular da morfologia é aparentemente uma tendência presente em todos os materiais multifásicos estudados. Os resultados obtidos nesta análise exploratória forneceram uma base para o posterior detalhamento do estudo microscópico.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

1. Foram obtidos novos materiais através da condensação entre os grupos amínicos da Pani-BE e os grupamentos isocianato terminais de um pré-polímero uretânico preparado separadamente, formando redes contendo segmentos de Pani e PU ligados covalentemente;
2. A densidade de ligações cruzadas nas redes foi variada sistematicamente através da proporção entre os componentes, uma vez que o comprimento do segmento de PU foi mantido constante ($M_w=40000\text{g/mol}$ e $M_n=23000\text{g/mol}$);
3. Foram sintetizados compostos modelo para o PU e para a rede (Pani reticulada), possibilitando a comparação dos resultados obtidos com os materiais contendo os dois componentes;
4. Foram preparadas blendas de composição análoga à das redes para fins comparativos. As blendas apresentaram-se mecanicamente frágeis, enquanto que as redes formaram materiais flexíveis e coesos;
5. Concentrações de Pani superiores a 30% em massa produziram materiais duros e quebradiços e por isso o estudo restringiu-se as concentrações inferiores a este valor;
6. A espectroscopia na região do IV, através dos deslocamentos das bandas relativas aos estiramentos da carbonila uretânica e do grupamento -NH- , indicou a presença de uma interfase, com um certo grau de miscibilidade;
7. A espectroscopia na região do UV-Vis revelou maior delocalização eletrônica nas redes do que nas blendas. Os resultados mostraram que a banda relativa às espécies polarônicas nas redes está mais deslocada para o vermelho do que nas blendas, sugerindo que as cadeias de Pani na rede

estão mais estendidas. Também foi possível observar que as redes podem ser dopadas secundariamente;

8. O comportamento eletroquímico das redes e blendas de Pani/PU, obtido através de voltametria cíclica, indicou que a adição de PU influenciou mais o comportamento das redes do que das blendas, pois picos mais alargados e deslocamentos nos valores de potencial de pico foram observados para estes materiais;
9. A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) confirmou a existência da ligação do tipo uréia entre a Pani e o PU, através de um novo pico no espectro das redes. O grau de protonação superior das redes em comparação com as blendas confirmou a possibilidade de que as cadeias de Pani estariam mais estendidas na rede do que nas blendas, conforme sugerido pelos resultados de UV-Vis;
10. A ressonância eletrônica paramagnética (EPR) mostrou que o mesmo cátion radical está presente nas amostras dopadas com CSA de Pani, blendas e redes de Pani/PU, cujo valor de g é coerente com o do cátion radical poli(semiquinona). Através dos valores de ΔH_{pp} foi possível confirmar a hipótese de que as cadeias de Pani estão mais estendidas na rede do que na blenda;
11. O tratamento térmico de filmes de Pani em diferentes regimes de temperatura mostrou a existência de relaxações secundárias que até o momento não haviam sido relatadas para a Pani, sendo estas relaxações originadas pela rotação de moléculas de solvente e/ou água ligadas à cadeia do polímero;

12. Uma perda de massa entre 200 e 300°C nos termogramas das redes foi atribuída à quebra da ligação covalente (tipo uréia) entre a Pani e o PU, a qual é termicamente mais lábil;
13. Deslocamentos na temperatura de transição vítrea do PU e da Pani nos resultados de análise dinâmico mecânica (DMA) da rede Pani/PU 25/75 indicam um certo grau de miscibilidade entre os dois componentes, conforme sugerido pela espectroscopia de IV, UV-Vis, TGA, XPS. A presença de uma interfase foi confirmada através de uma nova relaxação no espectro de DMA da rede;
14. A condutividade elétrica das redes aumentou proporcionalmente com a concentração de Pani, iniciando-se a partir de 1% deste componente, e foi alcançado um valor máximo de 4×10^{-4} S/cm para a rede Pani/PU 30/70;
15. Através da otimização da geometria de um segmento da rede Pani/PU observou-se que ocorre uma torção da cadeia da Pani no ponto de ligação com o PU. Porém, os dados de condutividade elétrica indicaram que esta torção é gradualmente eliminada à medida que os meros se distanciam do ponto de entrecruzamento;
16. Estudos exploratórios preliminares para a observação direta da morfologia através de MEV revelaram um caráter celular que aparentemente é uma tendência presente nos materiais multifásicos estudados.

6 CONCLUSÃO

Através da metodologia empregada foi possível sintetizar redes de Pani/PU com arquitetura molecular pré-definida, nas quais o segmento de PU que uniu as cadeias de Pani tinha um tamanho constante. Diferentes graus de entrecruzamento foram obtidos através da variação da razão Pani/PU. A comparação entre os diferentes métodos de caracterização empregados neste trabalho conduziu à proposição de um modelo morfológico, no qual uma fase de PU abriga uma rede de percolação de Pani através de interface miscível, a qual pode ser responsável pela adesão entre os domínios de Pani e PU e pelas boas propriedades mecânicas observadas.

TRABALHOS FUTUROS

- Está em andamento a caracterização elétrica por corrente alternada das redes e blindagens de Pani/PU. Este trabalho está sendo realizado na UFPI.
- Completar o estudo morfológico através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, a ser realizada no Instituto de Física da USP (São Carlos).
- Avaliar a utilização das redes de Pani/PU como uma barreira para proteção contra a corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RANBY, B. in *Conjugated Polymers and Related Materials – The Interconnection of Chemical And Electronic Structure*. Edited by W. R. Salaneck, I. Lundström and B. Ranby. Oxford Science Publications (1993) 502p.
2. CAMPBELL, I. M. *Introduction to Synthetic Polymers*. Oxford Science Publications (1994) 213p.
3. MIN, G. Conducting polymers and their applications in the film industry polyaniline/polyimide blended films. *Synth. Met.* **102** (1999) 1163-1166.
4. CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, A.G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098-1101.
5. www.panipol.com.
6. MATTOSO, L. H. C. Tese de Doutorado “Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados” (1993) São Carlos-SP.
7. HEEGER, A. J. Semiconduction and metallic polymers: the fourth generation of polymeric material *Synth. Met.* **125** (2002) 23-42.
8. AKCELRUD, L. Electroluminescent Polymers. *Prog. Pol. Sci.* **28** (2003) 875-962.
9. GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. Aniline-black and allied compounds. Part I. *J. Chem. Soc. (Trans)* **97** (1910) 2388-2403.
10. FEAST, W.J.; TSIBOUKLIS, J.; POWWER, K. L.; GROENENDAAL, L.; MEIJER, E.W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer* **37** (1996) 5017-5047.

11. PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002) 135-190.
12. SCOTT, J. C. Conducting polymers: from novel science to new technology. *Science* **278** (1997) 2071-2072.
13. MATTOSO, L. H. C. Polianilina: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova* **19(4)** (1996) 388-399.
14. MACDIARMID, A G. Nobel Prize 2000 Lecture – “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers *Curr. Appl. Phys.* **1** (2001) 269-279.
15. SHIMANO, J. Y.; MACDIARMID, A G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? *Synth. Met.* **123** (2001) 251-262.
16. SHIMANO, J. Y.; MACDIARMID, A G. Phase segregation in polyaniline: a dynamic block copolymer. *Synth. Met.* **119** (2001) 365-366.
17. KOHLMAN, R. S.; ZIBOLD, A.; TANNER, D. B.; ILHAS, C. G.; ISHIGURO, T.; MIN, Y. G.; MACDIARMID, A G. Limits for metallic conductivity in conducting polymers. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3915-3918.
18. KINLEN, P. J.; MENON, V.; DING, Y. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. *J. Electrochem. Soc.* **146 (10)** (1999) 3690-3695.
19. HUANG, W.-S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 2385-2400.
20. CHIANG, J.-C.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synth. Met.* **13** (1986) 193-205.

21. CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *J. Synth. Met.* **48(1)** (1992) 91-97.
22. GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. *Synth. Met.* **36** (1990) 139-182.
23. OLIVEIRA Jr, Z. T.; SANTOS, M. C. Relative stability of polarons and bipolarons in emeraldine oligomers: a quantum chemical study. *Solid State Commun.* **114** (2000) 49-53.
24. EPSTEIN, A.J. Protonation of emeraldine: formation of a granular polaronic polymeric metal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160** (1988) 165-173.
25. TRAVERS, J.-P.; GENOUD, F.; MENARDO, C.; NECHTSCHHEIN, M.. Polyaniline: a material still under discussion. *Synth. Met.* **35** (1990) 159-168.
26. HU, H.; CADENAS, J.L.; SANIGER, J.M.; NAIR, P.K. Electrically conducting polyaniline-poly(acrylic acid) blends. *Polym. Int.* **45** (1998) 262-270.
27. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. *Synth. Met.* **69** (1995) 85-92.
28. MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. *Synth. Met.* **65** (1994) 103-116.
29. AVLYANOV, J. K.; MIN, Y.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN. A. J. Polyaniline: conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level. *Synth. Met.* **72** (1995) 65-71.
30. YANG, S. M.; CHEN, J. T. The effect of synthesis conditions on the properties of polyaniline film. *Synth. Met.* **69** (1995) 153-154.
31. WANG, B.; TANG, J.; WANG, F. Electrochemical polymerization of aniline. *Synth. Met.* **18** (1995) 323-328.

32. STILWELL, D. E.; PARK, S.-M. Electrochemistry of conductive polymers. Part III. Some physical and electrochemical properties observed from electrochemically grown polyaniline. *J. Electrochem. Soc.* **135 (10)** (1988) 2491-2496.
33. STILWELL, D. E.; PARK, S.-M. Electrochemistry of conductive polymers. Part II. Electrochemical studies on growth properties of polyaniline. *J. Electrochem. Soc.* **135 (9)** (1988) 2254-2262.
34. KITANI, A.; KAYA, M.; YANO, J.; YOSHIKAWA, K.; SASAKI, K. Polyaniline: formation reaction and structure. *Synth. Met.* **18** (1987) 341-346.
35. WATANABE, A.; MORI, K.; IWASAKI, Y.; NAKAMURA, Y. Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. *Macrom.* **20** (1987) 1793-1796.
36. RODRIGUES, P.C.; CANTÃO, M. P., JANISSEK, P., SCARPA, P. C. N., MATHIAS, A., RAMOS, L. P., GOMES, M. A. B. Polyaniline/lignin blends: FT-IR, MEV and Electrochemical Characterization. *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 2213-2217.
37. NUNZIANTE, P.; PISTOIA, G. Factores affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltammetry technique. *Electrochim. Acta* **34(2)** (1989) 223-228.
38. HWANG, G.-W; WU, K.-Y.; HUA, M.-Y.; LEE, H.-T.; CHEN, S.-A. Structures and properties of the soluble polyanilines, N-alkylated emeraldine bases. *Synth. Met.* **92** (1998) 39-46
39. BERGERON, J.-Y.; CHEVALIER, J.-W.; DAO, L. H. Water-soluble conducting poly(aniline) polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 180-182.

40. CHEN, S.-A.; HWANG, G.-W. Water-soluble self-acid-doped conducting polyaniline: structure and properties. *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10055-10062.
41. DeARMITT, C.; ARMES, S. P.; WINTER, J.; URIBE, F. A.; GOTTESFELD, S.; MOMBOURQUETTE, C. A novel N-substituted polyaniline derivative. *Polymer* **34** (1) (1993) 158-162.
42. DHAWAN, S. K.; TRIVEDI, D. C. Synthesis and characterization of poly-(o-ethoxyaniline): a processable conducting polymer. *J. Applied Polymer Science* **58** (1995) 815-826.
43. WEY, Y.; FOCKE, W. W.; WNEK, G. E. Synthesis and electrochemistry of alkyl ring-substituted polyanilines. *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 495-499.
44. YUE, J.; EPSTEIN, A. J. Synthesis of self-doped conducting polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2800-2801.
45. SHIMIZU, S.; SAITOH, T.; UZAWA, M.; YUASA, M.; YANO, K.; MARUYAMA, T.; WATANABE, K. Synthesis and applications of sulfonated polyaniline. *Synth. Met.* **85** (1997) 1337-1338.
46. WANG, P.; TAN, K. L.; ZHANG, F.; KANG, E. T.; NEOH, K. G. Synthesis and characterization of Poly(ethylene glycol) – grafted Polyaniline. *Chem. Mater.* **13** (2001) 581-587.
47. CHEN, Y.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Chemical modification of polyaniline powders by surface graft copolymerization. *Polymer* **41** (2000) 3279-3287.
48. WANG, Y. Z.; HSU, Y. C.; WU, R. R.; KAO, H. M. Synthesis and structure properties of polyurethane based conducting copolymer I. ¹³C NMR analysis. *Synth. Met.* **9315** (2002) 1-10.

49. GÚNTNER, R.; ASAWAPIROM, U.; FOSTER, M.; SCHMITT, C.; STILLER, B.; TIERSCH, B.; FALCOU, A.; NOTHOFER, H. G.; SCHERF, U. Conjugated polyfluorene/polyaniline block copolymers – improved synthesis and nanostructure formation. *Thin Solid Films* **417** (2002) 1-6.
50. SCHMITT, C.; NOTHOFER, H. G.; FALCOU, A.; SCHERF, U. Conjugated Polyfluorene/Polyaniline Block Copolymers. **22** (2001) 624-628.
51. ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D. N. Conducting polyaniline blends and composites. *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 993-1018
52. PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1701-1753.
53. PRON, A.; LASKA, J.; ÖSTERHOLM, J.; SMITH, P. Processable conducting polymers obtained via protonation of polyaniline with phosphoric acid esters. *Polymer* **34** (1993) 4235-4240.
54. JEEVANANDA, T; SIDDARAMAIAH Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks. *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 569–578.
55. BANERJEE P. Electrically conductive interpenetrating network composites of polyaniline and carboxymethylcellulose. *Eur. Polym. J.* **34** (1998) 1557–1560.
56. PETROVIC, Z. S.; FERGUSON, J. Polyurethane elastomers. *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 695-836.
57. OERTEL, G. Polyurethane Handbook. 2. Ed. Cincinnati: Hanser Gardner, 1993.
58. DOMBROW, B. A. Polyurethanes. 2.ed. New York: Reinhold, 1965.

59. VILLAR, W. D. Química e tecnologia dos Poliuretanos. 1. Ed. Rio de Janeiro: Pronor, 1993.
60. SIMAS, E. R.; AKCELRUD, L. Fluorescent aggregates in naphthalene containing poly(urethane-urea)s *J. Luminesc.* **105** (2003) 69–79.
61. RODRIGUES, P.C.; AKCELRUD, L. Networks and blends of polyaniline and polyurethane: correlations between composition and thermal, dynamic mechanical and electrical properties. *Polymer* **44** (2003) 6891-6899.
62. TANG, J.; JING, X.; WANG, B.; WANG, F. Infrared spectra of soluble polyaniline. *Synth. Met.* **24** (1988) 231-238.
63. HATCHETT, D. W.; JOSOWICZ, M.; JANATA, J. Acid doping of polyaniline: spectroscopic and electrochemical studies. *J. Phys. Chem.* **103** (1999) 10992-10998.
64. OPREA, S.; VLAD, S.; STANCIU, A. Poly(urethane-methacrylate)s. Synthesis and characterization. *Polymer* **42** (2001) 7257-7266.
65. BURUIANA, E.; BURUIANA, T. Synthesis of polyetherurethane cationomers with anthraquinone structure. *European Polymer Journal* **37** (2001) 2505-2511.
66. IRUSTA, L.; ABEE, M. L.; IRUIN, J. J.; BERRIDI, F. Infrared spectroscopic studies of the urethane/ether inter-association. *Vibrational Spectroscopy* **27** (2001) 183-191.
67. HUANG, J.; ZHANG, L. Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin. *Polymer* **43** (2002) 2287-2294.
68. CHIANG, L.Y.; WANG, LY; KUO, C.S.; LIN, J.G.; HUANG, C.Y. Synthesis of novel elastomers as polyaniline-interpenetrated networks of fullerenol-polyurethanes. *Synth. Met.* **84** (1997) 721–724.

69. LIN, D.C; WANG, L.Y.; CHIANG, L.Y. Thermally stimulated depolarization and polarization current study of C₆₀-PU based conducting interpenetrated polymer networks (IPNs) *Synth. Met.* **84** (1997) 987–988.
70. YILGOR, E.; YILGOR, I.; YURTSEVER, E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. *Polymer* **43** (2002) 6551-6559.
71. YILGOR, E.; YURTSEVER, E.; YILGOR, I. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. II. Spectroscopic, thermal and crystallization behavior of polyether blends with 1,3-dimethylurea and a model urethane compound. *Polymer* **43** (2002) 6561-6568.
72. STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules* **30** (1997) 2717-2725.
73. LASKA, J. Conformations of polyaniline in polymer blends. *J. Mol. Struct.*, **701** (2004) 13-18.
74. ALBUQUERQUE, J.E; 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. *Synth. Met.* **146** (2004) 1-10.
75. ANGELOPOULOS, M.; LIAO, Y. H.; FURMAN, B.; GRAHAM, T. LiCl induced morphological changes in polyaniline base and their effect on the electronic properties of the doped form. *Macromolecules* **29** (1996) 3046-3049
76. YANG, D.; MATTES, B.R. Polyaniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidinone containing secondary amine additives: B. Characterization of solutions and thin films. *Synth. Met.* **129** (2002) 249-260.

77. RODRIGUES, P. C.; SOUZA, G. P.; DA MOTTA, J. D.; AKCELRUD, L. Thermal treatment and dynamic mechanical thermal properties of polyaniline. *Polymer* **43** (2002) 5493-5499
78. XIE, H. Q.; MA, Y. M.; GUO, J. S. Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites. *Synth. Met.* **123** (2001)47-52.
79. STILWELL, D. E.; PARK, S.-M. Electrochemistry of conductive polymers. Part IV. Electrochemical studies on polyaniline degradation – product identification and coulometric studies. *J. Electrochem. Soc.* **135** (10) (1988) 2497-2502.
80. DINH, H. N.; DING, J.; XIA, S. J.; BIRSS, V. I. Multi-technique study of the anodic degradation of polyaniline films. *J. Electroanal. Chem.*, **459** (1998) 45-56.
81. GENIÈS, E. M.; LAPKOWSKI, M.; PENNEAU, J. F. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak. *J. Electroanal. Chem.* **249** (1988) 97-107.
82. KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Protonation and deprotonation of polyaniline films and powders revisited. *Synth. Met.* **68** (1995) 141-144.
83. RODRIGUES, P. C.; MUNARO, M.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. A.; GOMES, M. A. B. Polyaniline/lignin blends: thermal analysis and XPS. *European Polymer Journal* **37** (2001) 2217-2223.
84. KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 277-324.
85. CAO, Y.; HEEGER, J. Magnetic susceptibility of polyaniline in solutions in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate). *Synth. Met.* **52** (1992) 193-200.

86. GROSSMANN, B.; HEINZE, J.; MOLL, T.; PALIVAN, C.; IVAN, S.; GESCHEIDT, G. Electron delocalization in one-electron oxidized aniline oligomers, paradigms for polyaniline. A study by paramagnetic resonance in fluid solution. *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 4669-4672.
87. BRENNEMAN KR, FENG J, ZHOU Y, MACDIARMID AG, KAHOL PK, EPSTEIN AJ. EPR of mesoscale polyaniline. *Synth. Met.* **101** (1999) 785-786.
88. JEONG CK, JUNG JH, KIM BH, LEE SY, LEE DE, JANG SH, RYU KS, JOO J. Electrical, magnetic and structural properties of lithium salt doped polyaniline. *Synth. Met.* **117** (2001) 99-103.
89. WEI, Y.; JANG, G.-W.; HSUEH, K. F.; SCHERR, E. M.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A. Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline. *Polymer* **33** (1992) 314- 322.
90. MILTON, A. J.; MONKMAN, A. P. Thermal analysis of polyaniline free standing films. *Synth. Met.*, **55-57** (1993), 3571-3575.
91. DING, L.; WANG, X.; GREGORY, R. V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. *Synth. Met.* **104** (1999) 73-78.
92. CHEN, S.-A.; LEE, H.-T. Polyaniline plasticized with 1-methyl-2-pyrrolidone: structure and doping behavior. *Macromolecules* **26** (1993) 3254-3261.
93. LESUEUR, D.; ALBÉROLA, N. D. Dynamic mechanical behaviour of electrochemically synthesized polypyrrole films. *Synth. Met.*, **88** (1997) 133-138.