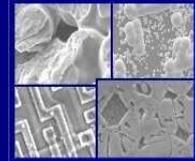




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE POLIANILINA E PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO / POLIANILINA

GUILHERME SEGATT RACTZ

QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Julho, 2012



SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE POLIANILINA E PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO/POLIANILINA

CANDIDATO: GUILHERME SEGATT RACTZ

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Grande do Sul da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. Carla Maria Nunes Azevedo – FAQUI - PUCRS

Dra. Berenice A. Dedavid -PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

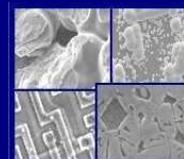
Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE POLIANILINA E PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO / POLIANILINA

GUILHERME SEGATT RACTZ

QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). NARA REGINA DE SOUZA BASSO

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Julho, 2012**

*"I am the master of my fate:
I am the captain of my soul."
(William Ernest Henley)*

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a toda minha família e amigos que sempre estão ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Professora Nara pela sua grande ajuda nesse trabalho, dando o rumo e toda base nas suas orientações.

Aos amigos e colegas Ana Paula Graebin, Gabrielly e Pierre

À todos os professores do PGETEMA pelo ensino e por contribuírem para a minha formação.

À Prof^a. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall, pela ajuda durante a preparação dos nanocompósitos e testes.

Ao Prof. Dr. Cássio Stein Moura pela ajuda nos testes de condutividade elétrica.

Ao CEMM pelas análises de MEV, a Prof^a Berenice Dedavid e aos operadores do Microscópio, Maurício e Eduardo.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE SÍMBOLOS.....	10
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. jetivos Gerais	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. anilina	16
3.1.1. nofibras de PANI.....	18
3.2. Preparação de nanofibras pelo Método da Mistura Rápida.....	21
3.3. Polipropileno.....	23
3.4. de PP / PANI	25
4. MATERAIS E MÉTODOS	28
4.1. Preparação das nanofibras de polianilina	28
4.2. Compósito PP / PANI.....	29
4.3. Técnicas de Caracterização.....	30
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	30
4.3.2. Espectroscopia de Impedância Elétrica	31
4.3.3. Ensaio de propriedades mecânicas	31
4.3.4. Microscopia de Força Atômica	32
4.3.5. Análises Térmicas (TGA) e (DSC)	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34

5.1. Obteção de Nanofibras de Polianilina	34
5.1.1. Análises das propriedades térmicas das nanofibras de polianilina	36
5.2. Adição da Nanocarga no Polipropileno (PP)	38
5.2.1. Análise da dispersão da nanocarga na matriz polimérica	38
5.2.2. Análise dos ensaios de propriedades mecânicas	40
5.2.3. Análise das propriedades térmicas dos nanocompósitos	41
5.2.4. Análise das propriedades elétricas	45
6. CONCLUSÕES	48
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	50
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reação de polimerização da anilina hidrocloreada na presença do persulfato de amônio como agente oxidante	17
Figura 3.2. Os três estados de oxidação da Polianilina.....	18
Figura 3.3. Comparação da morfologia das nanofibras de PANI por dois métodos diferentes de obtenção, (a) Mistura Rápida e (b) Polimerização Interfacial	23
Figura 3.4. Diferentes métodos de produção de polianilina por mistura rápida.....	24
Figura 3.5. Ilustração esquemática de distribuição/ dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição, b) pobre distribuição e pobre dispersão, (c) distribuição pobre e boa dispersão e (d) boa distribuição e boa dispersão.....	28
Figura 4.1. Corpo de prova utilizado para os ensaios de tração	33
Figura 4.2. Máquina Universal de Ensaios EMIC-DL®.....	33
Figura 5.1. Imagens de MEV das Nanofibras de polianilina obtidas nas reações com HCl e realizadas nas temperaturas de 25°C (a), 100°C (b) e 60°C (c) e com H ₂ SO ₄ a 100°C (d)	36
Figura 5.2. Termograma de DSC obtido para as nanofibras de polianilina	38
Figura 5.3. Termograma de TGA obtido para as nanofibras de polianilina	39
Figura 5.4. Imagem de AFM do nanocompósito PP/PANI 1% Mistura direta.....	40
Figura 5.5. Imagem de AFM do nanocompósito PP/PANI 1% preparação de Masterbach.....	41
Figura 5.6. Termogramas de TGA para PP/PANI 1% (a) e PP/PANI 3% (b)	44
Figura 5.7. Termograma de DSC para PP/PANI 3% Masterbach	45
Figura 5.8. Espectroscopia de condutividade elétrica dos compostos poliméricos avaliados	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Reagentes Utilizados	29
Tabela 5.1. Tabela de resultado do ensaio de tração	41
Tabela 5.2. Resultados das análises termogravimétricas das blendas preparadas.	42
Tabela 5.3. Condutividade AC na região independente de frequência dos nanocompósitos PP/PANI	47

LISTA DE SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
APS	Persulfato de Amônia
CEMM	Centro de Microscopia e Microanálise
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
Hz	Hertz
lbf	Libra-força
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minuto
PANI	Polianilina
PP	Polipropileno
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Ω	Ohm

RESUMO

SEGATT RACTZ, Guilherme. **Síntese de Nanofibras de Polianilina e Preparação do Nanocompósito de PP/PANI**. Porto Alegre. 2011. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O presente trabalho relata a síntese de nanofibras de polianilina (PANI) e a preparação de nanocompósitos contendo polipropileno como matriz polimérica. Nanofibras de polianilina foram sintetizadas pelo método da mistura rápida. Ácido clorídrico e ácido sulfúrico foram avaliados como agentes dopantes em diferentes temperaturas de reação: 25, 60 e 100 °C. Nanocompósitos de polipropileno (PP) foram preparados adicionando-se 1 e 3% (m/m) de nanofibras de PANI por três diferentes métodos utilizados para dispersar a nanocarga na matriz polimérica. Assim foram avaliados parâmetros como a mistura direta na câmara de fusão, preparação de masterbatch e pré-dispersão da carga em etanol. A morfologia, as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas das nanofibras de PANI e dos nanocompósitos preparados foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE). Nanofibras com morfologia mais definida foram obtidas quando foi utilizado o ácido clorídrico como agente dopante, na temperatura de 60°C. As nanofibras preparadas por essa metodologia apresentaram resistividade elétrica na ordem de $10^2 \Omega\text{cm}$ e temperatura de decomposição próxima a 300°C. Imagens de AFM indicam uma boa distribuição da carga na matriz polimérica, independentemente do método de preparação utilizado. Foi verificado que as propriedades térmicas dos nanocompósitos não foram afetadas negativamente com a adição das nanofibras de PANI, e foram produzidos compósitos com propriedades de tração semelhantes à matriz de PP, com maior alongamento na ruptura e propriedades elétricas condutoras.

Palavras-Chaves: polianilina, nanofibras, mistura rápida, nanocompósito, polipropileno.

ABSTRACT

SEGATT RACTZ, Guilherme. **Synthesis of Polyaniline Nanofibers and Preparation of Nanocomposite PP/PANI**. Porto Alegre. 2011. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The following paper reports the synthesis of polyaniline (PANI) nanofibers and the making of nanocomposites that have polypropylene as their polymer matrix. Polyaniline nanofibers have been synthesized by the quick-mix method. Hydrochloridric and sulfuric acids were evaluated as dopant agents in different reaction temperatures: 25, 60 and 100 °C. Polypropylene (PP) nanocomposites were prepared by adding 1 and 3% (m/m) of PANI nanofibers through three different methods utilized for dispersing the nanocharge in the polymer matrix. This way parameters such as quick-mix in the fusion chamber, masterbatch prepping and pre-dispersion of the charge in ethanol were appraised. The morphology and the electric, thermic and mechanic properties of the PANI nanofibers as well as the nanocomposites prepared were evaluated by means of Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Electrical Impedance Spectroscopy (EIS). Nanofibers of the upmost definition were obtained with hydrochloridric acid as the dopant agent in a temperature of 60 °C. The nanofibers prepped using this methodology presented electrical resistivity of 10^2 Wcm and a decomposition temperature near 300 °C. AFM pictures indicate good charge distribution in the polymer matrix regardless of the chosen preparation method. It was verified that the nanocomposites' thermic properties were not negatively affected by the addition of PANI nanofibers and composites with similar traction properties to PP's matrices were produced with a larger ultimate elongation and electrical conducting properties.

Key-words: polyaniline, nanofibers, quick-mix, nanocomposite, polypropylene.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros condutores, tais como poliacetileno e polianilina, têm sido objeto de inúmeras investigações nas últimas duas décadas. Entre os polímeros condutores de eletricidade, a polianilina (PANI) tem atraído grande interesse devido à sua propriedade elétrica e estabilidade. Nanofibras de PANI recebem maior interesse pelas possíveis aplicações em sensores, baterias, dispositivos moleculares eletrônicos, inibidores de corrosão e membranas de separação. A aplicação em larga escala da PANI tem sido limitada tendo em vista a sua pouca solubilidade nos solventes orgânicos usuais e sua difícil processabilidade. Essa dificuldade pode ser vencida por meio da mistura da PANI com polímeros convencionais que podem ser preparados e processados em larga escala a um custo relativamente baixo (Rahy et al., 2008).

O grande enfoque no uso da PANI ocorre em face de sua alta condutividade elétrica, quando comparada com outros polímeros. No estado protonado esmeraldina verde, a PANI possui condutividade de 10^0 S cm^{-1} , estando situada na faixa de condução dos semicondutores ($10^4 - 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$). Enquanto que polímeros comuns possuem valores de condutividade elétrica menores do que $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$, e portanto considerados como materiais isolantes. Entretanto, é necessário ressaltar que a PANI apresenta uma condutividade menor que os metais típicos, que são altamente condutores e apresentam condutividade superior a 10^4 S cm^{-1} (Stejskal e Gilbert, 2006).

A preparação de novos materiais poliméricos condutores flexíveis, leves e de fácil processabilidade, tem sido considerada importante do ponto de vista comercial e tecnológico, por apresentar um alto potencial na aplicação em sensores, revestimento anticorrosão, dispositivo para blindagem eletromagnética, absorção de

microondas, antiestática, entre outros. Ademais, tem sido amplamente investigado, recentemente, a síntese de polímeros condutores nanoestruturados (nanotubos, nanofibras, nanofios), pois combinam a vantagem do condutor orgânico com propriedades físico-químicas e aplicações potencialmente úteis.

Este trabalho está relacionado com a preparação de nanocompósitos de Polipropileno (PP) usando como carga condutiva a polianilina (PANI) nanoestruturada na forma de fibras. Embora na literatura sejam encontrados trabalhos relacionados com a síntese de nanocompósitos de PP e PANI, ainda não tem sido explorada a utilização das nanofibras para preparação desses materiais. A nanofibra em relação à PANI particulada apresenta a vantagem de oferecer um melhor desempenho onde é importante uma elevada área interfacial entre a PANI e o meio em que ela se encontra (Kaner e Hung, 2004).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Preparar nanocompósitos de polipropileno contendo nanofibras de polianilina como carga condutiva e avaliar suas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar o método da Mistura Rápida para a síntese de nanofibras de PANI;
- Preparar nanocompósitos de polipropileno contendo diferentes quantidades de nanofibras de PANI;
- Avaliar diferentes metodologias para dispersão da nanofibras na matriz de polipropileno;
- Relacionar as características morfológicas, as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas dos compósitos de PP / PANI com os métodos utilizados na dispersão das fibras no polipropileno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polianilina

A polianilina era originalmente conhecida, em 1835, como “anilina preta”, por ser obtida através da oxidação da anilina. É um polímero condutor muito conhecido por sua facilidade de síntese, estabilidade ambiental, e pela possibilidade de dopagem/dedopagem com ácido/base. Apesar de ser conhecida há mais de 170 anos, somente a partir de 1980, quando se iniciou o desenvolvimento da pesquisa em polímeros condutores, há relatos de experimentos com a Polianilina (PANI). Os focos dos pesquisadores eram o arranjo químico da estrutura e o mecanismo de condução eletrônica (Li e Kraner, 2009). A Figura 3.1 representa esquematicamente a reação de polimerização oxidativa da anilina.

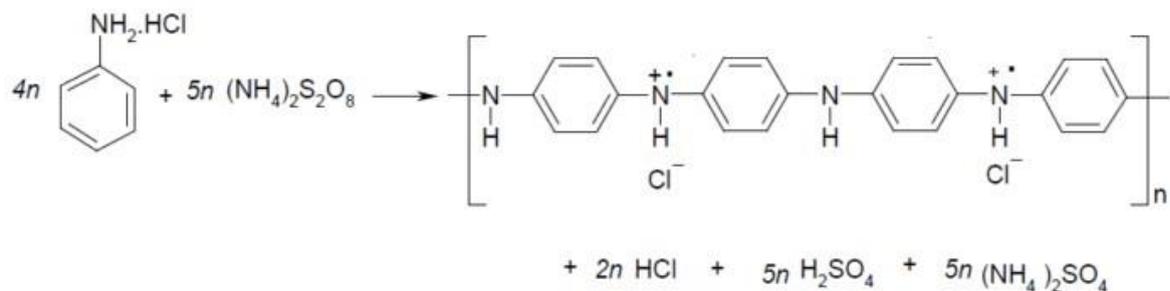


Figura 3. 1 Reação de polimerização da anilina hidrocloreada na presença do persulfato de amônio como agente oxidante (Stejskal e Gilbert, 2006).

Com o rápido crescimento da nanociência e nanotecnologia, a síntese de nanoestruturas deste polímero condutor singular, especialmente nanofibras, tem despertado crescente atenção, na esperança de que a polianilina nanoestruturada possa oferecer melhores desempenhos ou novas propriedades comparadas com seu bulk (Li e Kraner, 2009).

A PANI possui três estados de oxidação, a leucoesmeraldina, a esmeraldina e a pernigralina. Sua estrutura básica contém quatro anéis separados por átomos de nitrogênio. Por meio de reações de oxidação e/ou redução, a PANI pode passar pelos três estados de oxidação, como pode ser observado na figura 3.2. A forma condutora da PANI, a esmeraldina protonada, apresenta uma coloração verde e é obtida como produto da polimerização da anilina em meio ácido, mas ao ser tratada em meio alcalino, ela apresenta uma coloração azulada e se torna não condutora. A esmeraldina pode ser oxidada ou reduzida, perdendo condutividade e mudando para a pernigralina e leucosmeraldina, sendo que todas as reações apresentam mudança na coloração (Stejskal et al., 2010).

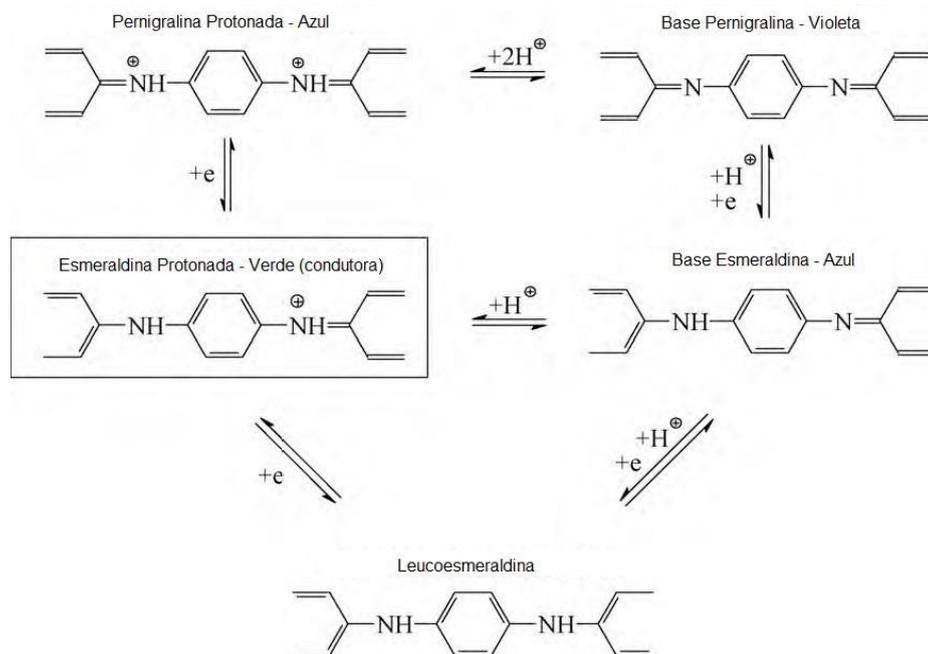


Figura 3. 2 Os três estados de oxidação da Polianilina (Stejskal et al., 2010)

As três formas de polianilina apresentam aplicações tecnológicas. Por exemplo, a forma totalmente reduzida, a leucosmeraldina, é usada em baterias de Li-Polianilina e dispositivos eletrocromáticos. Na forma de 50% oxidada e 50% reduzida da polianilina, a base esmeraldina, sua forma isolante é usada para sensores de gás de HCl e como revestimento na proteção contra a corrosão em ferro e aço. A sua forma condutora, a esmeraldina protonada, é usada como

material para eletrodo de sensores, baterias, blindagem para radiação eletromagnética e dispositivos eletrocromáticos. A forma totalmente oxidada, a pernigralina, tem aplicação na óptica não-linear (Dhawan et al, 2005).

A polimerização da anilina ocorre por meio de uma reação química oxidativa. Na literatura é descrita uma grande quantidade de agentes oxidantes que podem ser utilizados na polimerização da anilina dentre eles, o persulfato de amônio, dicromato de potássio, peróxido de hidrogênio, entre outros. Entre todos os agentes oxidantes citados anteriormente, o persulfato de amônio é o mais utilizado na síntese química da PANI, devido à sua excelente solubilidade em água e por apresentar baixa toxicidade, é possível obter bons rendimentos de PANI (Stejskal e Gilbert, 2006).

3.1.1. Nanofibras de PANI

As nanofibras são consideradas objetos de uma dimensão com um diâmetro típico de dezenas de nanômetros. Nanofibras estão entre as mais frequentes formas observadas do polímero condutor. Seu diâmetro é tipicamente 20-100nm, e o comprimento estende-se a vários micrometros. Algumas das estruturas relatadas como nanofibras na literatura podem, de fato, ser nanotubos, pois são muito semelhantes, no entanto, sua diferenciação pode ser feita através da microscopia de transmissão eletrônica. Durante a reação de polimerização da polianilina, alguns parâmetros precisam ser observados para que se obtenha as nanofibras, como: o pH do meio reacional, a concentração do agente oxidante, o tempo de reação e a temperatura. Isso porque esses fatores levam ao crescimento secundário, levando a formação de PANI particulada e aglomerada. As nanofibras crescem de forma descontrolada e, por este motivo, a tendência é que com o passar do tempo de reação ela cresça e não que se crie uma nova nanofibra (Stejskal et al., 2010).

As nanofibras da PANI apresentam a possibilidade de um melhor desempenho, quando comparado com o seu estado particulado na forma aglomerada, devido à maior área superficial que o material nanoestruturado proporciona. Por exemplo, quando usada como sensor, apresenta uma maior

sensibilidade e um tempo de resposta menor; entretanto, esses sensores ainda têm sido pouco utilizados devido à falta de métodos confiáveis para a produção dela com alta qualidade (Huang e Kaner, 2004).

Diferentemente de materiais inorgânicos, segundo Huang e Kaner (2004), muitos polímeros são conhecidos por apresentarem uma morfologia bem definida em nanoescala. Há muito tempo já se sabe que as nanofibras de polianilina, aproximadamente 100nm de diâmetro, são formadas “naturalmente” na polimerização eletroquímica, simplesmente controlando a cinética da reação. Desde então, acredita-se que nanofibra é a morfologia intrínseca da polianilina.

A polimerização por oxidação química é um método tradicional para a preparação da PANI, pela mistura da anilina com um agente oxidante, normalmente o persulfato de amônia (APS), em uma solução ácida. Porém, como é uma reação exotérmica, a adição do APS é feita gota a gota para evitar que a temperatura da reação sofra muita alteração. O que ocorre, no entanto, é que dessa maneira a polianilina formada, em sua maior parte, é aglomerada e particulada. Apesar da reação de oxidação da anilina apresentar a formação de aglomerados, ainda é possível ver a formação de nanofibras, o que indica que a nanofibra pode ser a morfologia natural da polianilina (Huang e Kaner, 2006).

A formação de aglomerados deve-se ao fato do crescimento interrompido das nanofibras. Para uma melhor formação das nanofibras, é necessário controlar a quantidade de oxidante na reação e obter um rápido consumo dele pela anilina, pois com uma quantidade maior que a efetivamente necessária, promoverá apenas o crescimento das nanofibras formadas e não a geração de novas nanofibras.

Entre os diferentes métodos utilizados para a preparação das nanofibras de PANI os mais utilizados são:

- Método da Diluição: produz as nanofibras em um meio fortemente ácido na presença de ácidos inorgânicos ou ácidos orgânicos fortes. A tendência da formação de nanopartículas é minimizada pela condição diluída da reação. Por outro lado, a desvantagem desta técnica é o baixo rendimento da reação;
- Método da Semeadura: as nanofibras crescem na presença de uma superfície hidrofóbica inserida na solução aquosa contendo a anilina e o oxidante, esta superfície adsorve os centros de nucleação e atua de forma parecida a interface líquido-líquido da mistura interfacial. Existem trabalhos que utilizaram negro de fumo na mistura que levou a formação de nanofibras ao invés de nanopartículas. Esses experimentos sugerem que a presença destas superfícies controla a proporção entre os centros de nucleação responsáveis pelo crescimento ordenado da cadeia polimérica levando a crescimento das nanofibras (Surwade *et. al.* 2009 e Reddy *et al.* 2009);
- Método da Polimerização Interfacial: ocorre em um sistema bifásico formado por um solvente orgânico e uma fase aquosa. A anilina é solubilizada no solvente orgânico e o persulfato de amônio (agente oxidante), é solubilizado numa solução aquosa ácida. Uma grande variedade de solventes orgânicos pode ser utilizada como, por exemplo, tolueno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno, entre outros. A reação de polimerização da anilina ocorre na interfase entre os dois sistemas, onde o monômero e o agente oxidante se encontram;
- Mistura Rápida: tem por característica o consumo rápido do monômero e o menor tempo de polimerização. Neste método não é utilizado solvente orgânico e os reagentes (monômero, oxidante e agente dopante) são rapidamente misturados em solução aquosa. Considera-se que se todos os

reagentes forem consumidos durante a formação inicial das nanofibras, o crescimento secundário será impedido de acontecer e resultará como produto somente as nanofibras de polianilina.

3.2 Preparações de nanofibras pelo Método da Mistura Rápida

Com a identificação de nanofibras da PANI nas sínteses usuais, foram investigadas novas metodologias que pudessem inibir o crescimento exagerado das fibras e, assim, evitando a formação de aglomerados e partículas. O método da Mistura Rápida cumpre essa função, pois o oxidante, por exemplo, o persulfato de amônia (APS), é vertido de uma só vez na solução com anilina, sendo rapidamente misturado.

Na primeira etapa desse método, é vertida toda solução contendo o oxidante na anilina, após a solução é rapidamente agitada, por volta de trinta segundos, para que ocorra todo o consumo do oxidante pela anilina, sendo deixada em repouso por duas horas, para a formação das nanofibras.

No início da polimerização, as moléculas do APS induzem a formação das nanofibras pela rápida polimerização dos monômeros da anilina, e quanto mais rápido ocorrer o consumo da anilina, melhores serão as nanofibras. Elas se formam primeiro, limitando, assim, a formação de secundários de reação devida à falta de reagentes no meio, tais como aglomerados e nanopartículas de PANI.

Na figura 3.3, é possível observar a diferença entre o método da Mistura Rápida (A) e um método onde a reação é mais lenta, como a Polimerização Interfacial (B). Na polimerização interfacial ocorre uma maior formação de secundários de reação, pois a reação ocorre na interface de dois solventes com densidades diferentes e a solução do oxidante é gotejada nas paredes do Becker

para oferecer menor interferência ao meio. O tempo de reação é superior a dezoito horas (Huang e Kaner, 2006).

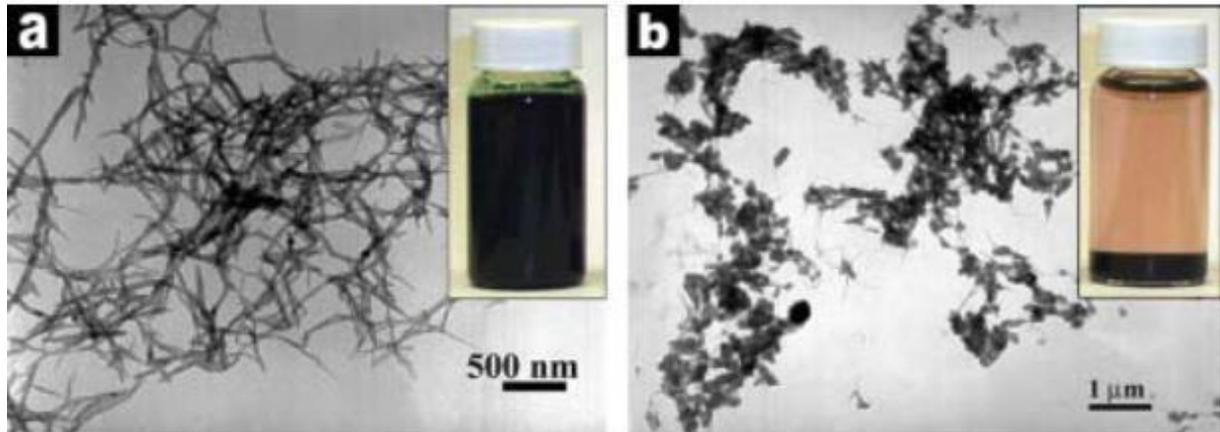


Figura 3.3 Comparação da morfologia das nanofibras de PANI por dois métodos diferentes de obtenção, (a) Mistura Rápida e (b) Polimerização Interfacial (Huang e Kaner, 2006).

No caso da polianilina existem diferentes métodos de misturas que alteram sua morfologia final, como visto na Figura 3.4.

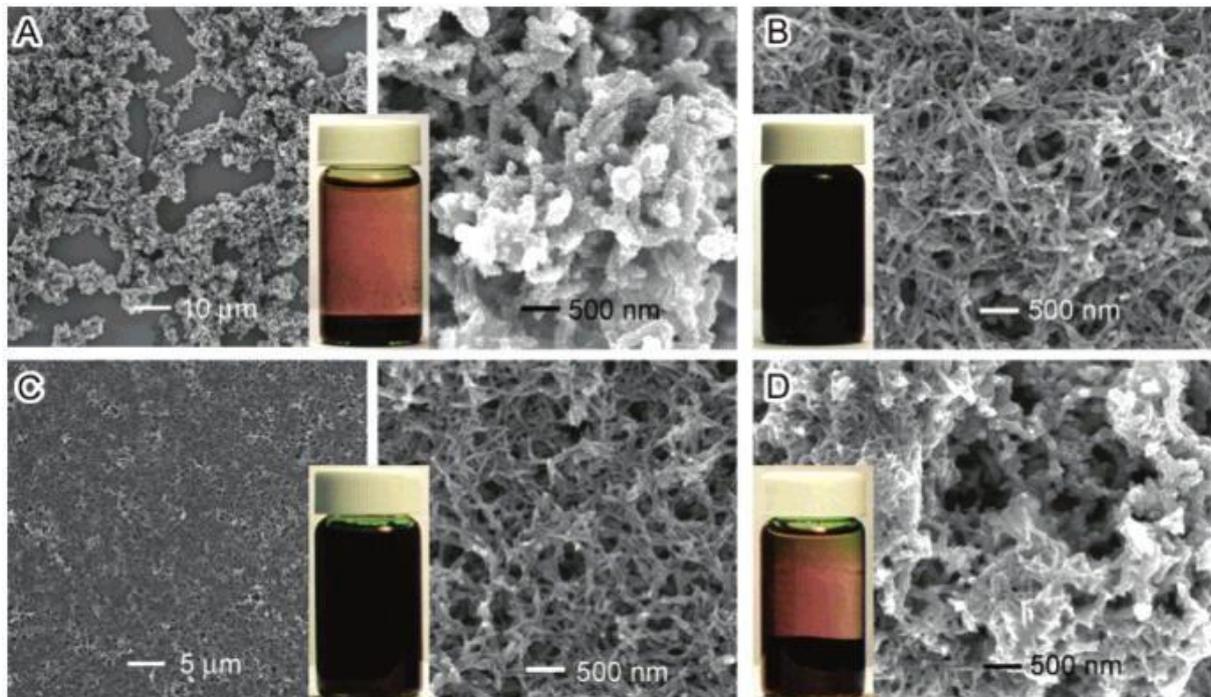


Figura 3.4 Diferentes métodos de produção de polianilina por mistura rápida. (Li e Kaner, 2006)

Foram testados numa mesma solução, quatro métodos de mistura diferentes, para avaliar aquela que resulta na formação de melhores nanofibras. As quatro amostras foram preparadas pela mistura de 0,3 mL de anilina em 10 mL de HCl em 0,18g de APS em 10 mL de HCl, seguindo os seguintes métodos de adição: (A) A solução de APS foi adicionada gota a gota (5 mL/h) e agitada (1100 rpm). (B) A solução de APS foi adicionada gota a gota, porém sem agitação. (C) As duas soluções foram misturadas e sofreram forte agitação durante 30 segundos e depois foram deixadas em repouso por duas horas. (D) Após a mistura das duas soluções, a resultante ficou sob agitação de 1100 rpm por duas horas (Li e Kaner, 2006).

3.3 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico produzido pela polimerização do propileno através de catalisadores, a fim de produzir um material semi-cristalino, ele pode ser extrusado em fibras, filmes e em pellets. Apresenta boas propriedades térmicas, mecânicas e físicas. Suas principais características são o baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, brilho, boa estabilidade térmica e baixa transferência de odor e sabor (Moore, 1996).

Na temperatura ambiente, apresenta um bom balanço de propriedades térmicas, físicas e mecânicas. As propriedades mecânicas de maior interesse nos produtos a base de PP são a rigidez e a resistência à flexão ou tração. O módulo de flexão ou a rigidez aumentam conforme a cristalinidade do material. As propriedades de viscosidade e elasticidade no estado fundido fazem do PP uma resina de fácil processamento e aplicável a uma ampla faixa técnica de conformação como extrusão de filmes e fios, termoformagem e extrusão (Wang et al, 2004).

Devido a sua ampla gama de propriedades, o PP apresenta diversificadas aplicações, como em fibras e tecidos, devido à sua baixa densidade, inércia química e resistência a tensão; em filmes, uni-orientado, com estiramento apenas na direção da extrusora ou bi-orientado, possui estiramento também na direção transversal, conferindo uma excelente transparência e brilho, flexibilidade e maior resistência; em chapas / termoformagem, na termoformagem de embalagens rígidas; e em injeção, muito utilizado em face de sua eficiência, rapidez, aparência e uniformidade das peças produzidas.

Por ser um polímero *commodity*, isto é as variações de preço são independentes de quem o produziu e depende da oferta e da procura local, e tem baixo custo agregado, diversos fabricantes de polipropileno estão investindo na conversão desta resina em produtos de especialidades. Desta forma, diversos materiais com propriedades diferenciadas através da incorporação de aditivos ao polímero como compatibilizantes, pigmentos, estabilizantes e nanocargas (como argila, nanotubos de carbono, grafite, nanofibras de celulose e nanopartículas de prata) são comercializados ou estão em pesquisa por grandes empresas. Neste sentido a nanotecnologia vem sendo estudada como solução a fim de agregar valor ao polímero ao mesmo tempo em que aumenta a performance do polipropileno através dos nanocompósitos (Karian, 2003).

3.4 Nanocompósito PP / PANI

A adição de carga condutiva em polímeros comuns se deve as novas características que podem ser proporcionadas a eles. Esses polímeros passam de uma condutividade de 10^{-12} S/cm, para 10^{-6} S/cm, quando misturados com carbono ou pó metálico. Com a descoberta dos polímeros condutores, tais como o poliacetileno, o polipirrol e a polianilina, vê-se que essa condutividade pode ser elevada, pela mistura dessas cargas, até 10^{-1} S/cm ou mais. Para uma maior condutividade, deve-se optar por um melhor revestimento da carga, junto ao polímero, eis que quanto maior a área do polímero a ser revestido pela PANI ou

outro polímero condutor, menos eficiente será esse revestimento. Isso ocorre pois é necessário manter uma cadeia de ligações entre as cargas adicionadas ao longo de todo material a ser revestido, o que é dificultado com o aumento dessa área, e conseqüentemente, esse material terá uma menor condutividade (Soroudi e Skrifvar, 2011).

Os nanocompósitos são obtidos através de três principais rotas: polimerização *in situ*, solução e intercalação no fundido (Karian, 2003).

- Polimerização *in situ*: a nanocarga pode ser dispersa em uma solução do monômero e posteriormente a formação do polímero ocorre entre a carga, pela adição de um iniciador. Também a polimerização pode se dar através da inserção do catalisador entre a nanocarga que, após a adição do monômero, inicia a polimerização. A polimerização *in situ* produz em geral nanocompósitos esfoliados;
- Método da solução: o polímero é dissolvido em um solvente e a nanocarga é adicionada a esta solução. No caso de nanocargas lamelares, se o solvente for compatível, a fraca interação que une as nanofolhas umas às outras é rompida e estas são facilmente dispersas. O solvente é evaporado e as lamelas são rearranjadas, resultando geralmente em um nanocompósito intercalado.
- Método da intercalação no fundido: a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido. Geralmente é obtido um nanocompósito intercalado ou ainda esfoliado, se houver grande compatibilidade polímero/ nanocarga, e se as condições de processamento forem adequadas. Este método é o mais utilizado pelo não uso de solvente e pela facilidade de preparo.

Na obtenção de nanocompósitos, a chave para a obtenção das propriedades ótimas é a relação entre dispersão e distribuição das nanocargas na matriz polimérica. A distribuição está associada com a homogeneidade da amostra enquanto que a dispersão descreve a aglomeração. A Figura 3.6 representa esquematicamente as diferentes relações entre dispersão e distribuição.

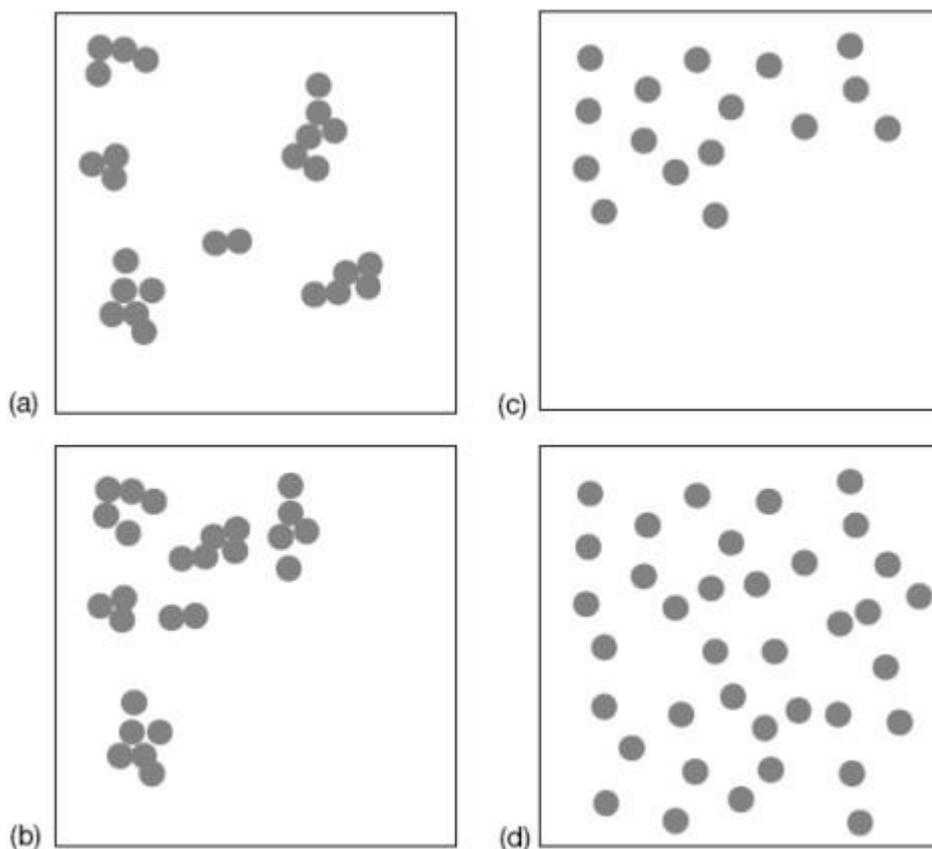


Figura 3.5. Ilustração esquemática de distribuição/ dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição, b) pobre distribuição e pobre dispersão, (c) distribuição pobre e boa dispersão e (d) boa distribuição e boa dispersão (Ajayan et al., 2003).

A característica inicialmente desejada é a completa dispersão e uma boa distribuição da nanocarga na matriz, Figura 3d. Uma má distribuição da nanocarga na matriz pode atuar como concentrador de tensões, podendo até agir negativamente nas propriedades do material, como Figura 3.5.b. Se a dispersão não for apropriada, o contato entre a grande área superficial das nanocargas e a matriz é

comprometido, e os agregados de nanocarga podem atuar como defeitos no material, Figura 3.5.a.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas informações sobre todos os reagentes, procedimentos experimentais e as técnicas empregadas na preparação e caracterização dos compósitos polianilina/nanolâminas de grafite e preparação das blendas com polipropileno. A Tabela 4.1 apresenta informações sobre os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 4. 1 Reagentes Utilizados

Produto	Fórmula	Procedência	Grau de Pureza	Método de Purificação
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Merck	P.A	-
Ácido Clorídrico	HCl	Merck	P.A.	-
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	Sigma-Aldrich	P.A	Destilação
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Merck	P.A	-
Polipropileno H503	(C ₃ H ₆) _n	Brasken S/A	-	-
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merck	P.A	-
Persulfato de Amônia	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Sigma-Aldrich	P.A	-

4.1 Preparação das nanofibras de polianilina

Para a preparação das nanofibras de polianilina, foi utilizada a técnica de mistura rápida, como descrita em Li e Kaner (2006).

Foram avaliados dois ácidos inorgânicos diferentes como agente dopante: ácido clorídrico e ácido sulfúrico, ambos com concentração de 1 molL^{-1} . Também foram avaliadas diferentes temperaturas da reação, 25°C , 60°C e 100°C , a fim de determinar as melhores condições experimentais que resultassem em nanofibras com morfologia e quantidades adequadas para se preparar os nanocompósitos.

A técnica utilizada para a obtenção das nanofibras consiste na preparação de 20 mL de duas soluções aquosa do ácido dopante: a primeira, contendo 0,6 mL de anilina, previamente destilada e a outra contendo 0,38 g de persulfato de amônia (APS). Essas duas soluções foram vertidas rapidamente em um novo recipiente e foram agitadas manualmente durante quinze segundos, para dar início à reação. As soluções foram deixadas em repouso por duas horas, para completar-se. Após o tempo de reação, as amostras foram filtradas e lavadas com acetona para remoção das impurezas.

O mesmo método foi utilizado na investigação da influência da temperatura, na formação das nanofibras. Porém, a solução contendo o persulfato de amônia e o oxidante, foi aquecido na temperatura de 25°C , 60°C ou 100°C , antes de ser vertida na solução contendo anilina.

4.2 Compósito PP/PANI

Os nanocompósitos PP/PANI foram preparados numa câmara de mistura Haake, a 180°C , por 8 minutos. O Polipropileno H503, produzido pela Braskem SA, na forma de *pellets* foram utilizados como matriz termoplástica. Diferentes quantidades de nanofibras foram adicionadas à câmara de mistura: 1% e 3% (m/m) em relação à quantidade de polipropileno, no total da mistura de 46g. Foram utilizadas três metodologias diferentes na preparação dos compósitos a fim de obter uma melhor dispersão da PANi na matriz polimérica:

- Método da mistura direta: Introdução conjunta das nanofibras de PANI previamente secas e do PP na câmara de mistura;
- Método da pré-mistura: Dispersão das nanofibras de PANI e os *pellets* de PP em 20 mL de etanol para a impregnação. Após a impregnação, foi aquecida a mistura para promover a evaporação do solvente e posterior introdução do material na câmara de mistura;
- Preparação de Masterbatch: Uma determinada quantidade de PP, cerca de 30% da massa final, foi solubilizada em xileno, com o auxílio de aquecimento. Após a completa fusão do PP, as nanofibras de PANI foram adicionadas sob agitação até a completa dispersão da carga na matriz polimérica. A mistura resultante foi resfriada e cortada em pedaços pequenos e, então, levada à câmara de mistura com o restante do PP.

4.3 Técnicas de Caracterização

As técnicas utilizadas para caracterização das nanofibras de polianilina e os compósitos PP/PANI serão descritas na sequência.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um aparelho Philips® XL30. As amostras sólidas foram fixadas sobre uma fita de dupla face e posteriormente recobertas com ouro. As análises foram realizadas no CEMM, Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS, utilizando modo SE. O esperado, com esta técnica era a possibilidade de analisar a estrutura da superfície do material, identificando a formação das nanofibras e aglomeração das mesmas.

4.3.2 Espectroscopia de Impedância Elétrica

Impedância elétrica em circuitos elétricos pode ser definida como a relação entre o valor eficaz da diferença de potencial entre dois pontos do circuito e o valor eficaz da corrente elétrica resultante no circuito.

Neste trabalho as propriedades elétricas foram avaliadas por meio da espectroscopia de impedância elétrica e, para isso, foram preparadas amostras na forma de pastilhas com aproximadamente 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As propriedades elétricas das pastilhas foram levantadas através de um sistema de bancada constituído de um gerador de ondas senoidais, um osciloscópio e dois multímetros digitais. As amostras foram mantidas em um suporte com contatos cilíndricos feitos de prata para melhorar a condução e reduzir efeitos de impedância de contato nas superfícies.

A impedância elétrica como função da frequência foi medida à temperatura ambiente por meio da técnica Espectroscopia por Impedância Elétrica (EIS) usando o método da sonda de quatro pontas (Giotto e Santos, 2002). Um gerador de funções (Agilent®, 33210A) injetou uma corrente alternada no par de eletrodos externos e um multímetro digital (Icel®, MD-6700), conectado ao par de eletrodos internos, monitorou a diferença de potencial (ddp) e a corrente na superfície da amostra devido ao campo elétrico externo. A ddp foi ajustada para manter um valor constante de 1 V_{pp}. A frequência do sinal foi variada de 1 kHz até 100 kHz. A relação entre a corrente e a ddp dada pela 1ª lei de Ohm permitiu encontrar o módulo da impedância elétrica como função da frequência.

Os ensaios foram realizados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Física, Laboratório de Física das Radiações.

4.3.3 Ensaio de propriedades mecânicas

Foram confeccionados corpos de prova para todos os nanocompósitos. Os produtos retirados da câmara de mistura foram moldados por compressão na forma

de gravata (Figura 4.1), utilizando uma prensa hidráulica Carver Monarch® 371C, a 190°C, com 5 minutos de pré-aquecimento, seguidos de compressão a 2500 lbf durante 2 minutos, na mesma temperatura



Figura 4. 1 Corpo de prova utilizado para os ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC-DL® (Figura 4.2), com velocidade de afastamento das garras de 5mm/min e célula de carga de 5000 N de acordo com a norma ASTM 0638-90.



Figura 4. 2 Máquina Universal de Ensaio EMIC-DL®

4.3.4 Microscopia de Força Atômica

As análises de microscopia de força atômica (MFA) foram realizadas em um microscópio Nanoscope IIIa®, operando no modo contato e usando *probes* de nitrato de sílica. O tratamento das imagens foi realizado com o programa WS M 4.0 da Nanotec Eletronic S.L. As amostras de nanocompósitos foram analisadas como tabletes fragmentados.

Com essa técnica foi possível estudar mais profundamente a morfologia do material, o tamanho das partículas, identificando as variações espaciais na superfície do material.

Ensaio realizado no Laboratório de Implantação Iônica na UFRGS.

4.3.5 Análises Térmicas (TGA) e (DSC)

Para acompanhar as etapas de decomposição térmica dos nanocompósitos, as amostras foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TGA) realizadas em um analisador Universal V2.6D, Ta Instruments®. As amostras foram aquecidas de 25°C a 800°C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de N₂. Estas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica na UFRGS.

A temperatura de fusão e a cristalinidade dos nanocompósitos foram determinadas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e foram medidas em um calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer®, modelo DSC-4 com uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ e uma faixa de temperatura de 25°C a 400 °C. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes, mas apenas os resultados do segundo aquecimento foram considerados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Obtenção das Nanofibras da Polianilina

A obtenção das nanofibras de polianilina foi realizada utilizando a metodologia da mistura rápida e foram avaliados dois ácidos dopantes: o Ácido Clorídrico e o Ácido Sulfúrico. Também foi avaliada a obtenção das nanofibras em três diferentes temperaturas: 25, 60 e 100°C. A fim de que nanofibras de PANI possam ser utilizadas como carga condutora na preparação de nanocompósitos, é necessário o desenvolvimento de uma metodologia apropriada, capaz de produzir nanofibras com elevado grau de pureza, com diâmetro médio controlável e em quantidades adequadas.

A Figura 5.1 apresenta as micrografias típicas das nanofibras de PANI sintetizadas usando-se as diferentes condições experimentais avaliadas.

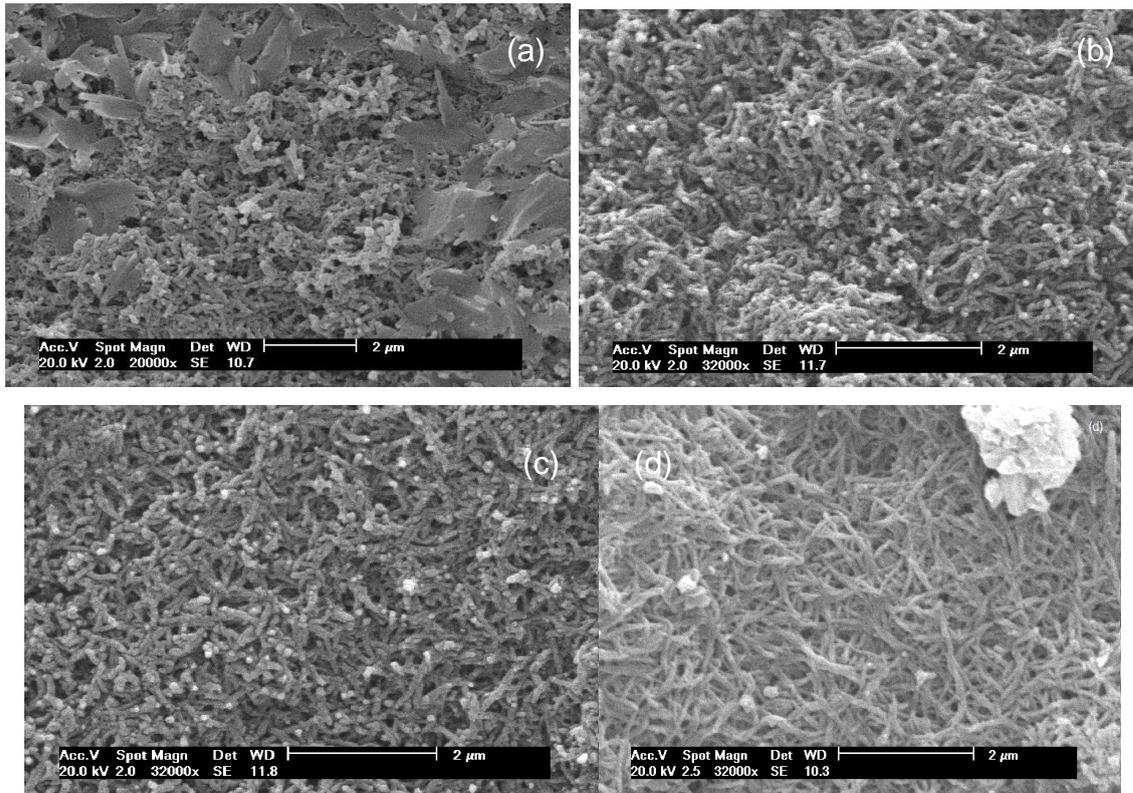


Figura 5. 1 Imagens de MEV das Nanofibras de polianilina obtidas nas reações com HCl e realizadas nas temperaturas de 25°C (a), 100°C (b) e 60°C (c) e com H₂SO₄ a 100°C (d).

Como pode ser observado na Figura 5.1(a), a reação de polimerização com HCl na temperatura de 25°C apresentou muitos aglomerados e placas. Nessa temperatura possivelmente a reação é muito lenta e o tempo de reação não foi adequado para o rápido consumo dos reagentes, a fim de evitar o crescimento secundário que leva a formação de partículas aglomeradas. Segundo o mecanismo proposto por Kaner et al, (2004) a unidade morfológica básica formada inicialmente parece ser nanofibras com diâmetro médio de 30-35 nm, e um fator muito importante é evitar que essa espécie torne-se suporte para o crescimento secundário da polianilina que resultaria em aglomerados com forma irregular contendo pequenas quantidades de nanofibras e principalmente particulados (Kaner e Huang, 2004).

A reação realizada com HCl na temperatura de 100°C resultou em nanofibras, porém com um excesso de partículas aglomeradas, Figura 5.1 (b). A temperatura

mais elevada promove um maior número de choques entre as fibras, formando pontos de nucleação na superfície das fibras inicialmente formadas que resulta em sítios de crescimento secundário. Nanofibras com a morfologia mais homogênea foram obtidas quando a reação de polimerização foi realizada na temperatura de 60°C, Figura 5.1(c).

A polimerização com H_2SO_4 , em 100°C, apresentou fibras melhores distribuídas, com morfologia bem definida e baixa aglomeração, Figura 5.1(d), porém, não houve reprodutibilidade na qualidade e quantidade de nanofibras formadas. Utilizando o ácido sulfúrico, nas reações de temperaturas de 25°C e 60°C, não foi observada a formação de nanofibras.

Para continuidade do trabalho a metodologia escolhida para a preparação das nanofibras é aquela em que o ácido clorídrico é o agente dopante e temperatura de reação igual a 60°C, pois foi a que resultou na melhor reprodutibilidade na morfologia da nanofibras sintetizadas.

5.1.1 Análise das propriedades térmicas das nanofibras de polianilina

A Figura 5.2 apresenta o termograma de DSC para a amostra de polianilina, onde são observados picos na região de 50°C a 100°C referentes à perda de água, impurezas voláteis e na região de 150 a 170°C referente a perda de HCl livre ou monômeros que não reagiu, conforme já reportado na literatura (Ansari e Keivani, 2006). O pico largo em 200°C pode ser relacionado com a perda de moléculas de água que agem como dopagem secundária da PANI. Moléculas de água que estão ligadas à cadeia polimérica por meio de ligação de hidrogênio ou ligação química podem ser removidas pela passagem de fluxo de nitrogênio na temperatura

ambiente ou por aquecimento na temperatura de 70 a 150°C. Porém, moléculas de água também podem estar ligadas à cadeia polimérica ocupando a posição do dopante e, portanto, agindo como um agente dopante secundário e são removidas somente em temperaturas mais elevadas próximas a 200°C. (Bhadra e Khastgir, 2008).

Resultados semelhantes foram obtidos em um trabalho anterior de nosso grupo de pesquisa (Oliveira, 2011). O pico exotérmico em 320°C corresponde as fortes reações de *crosslink* que ocorrem entre as cadeias da PANI. As reações de *crosslink* se devem ao acoplamento de dois grupos $-N=Q=N-$ (Q representa o anel quinoide) resultando em dois grupos $-NH-B-NH-$ (B representa o anel benzóide) por meio de uma ligação do átomo de nitrogênio com seu anel quinoide vizinho (Cheng- Ho, 2003).

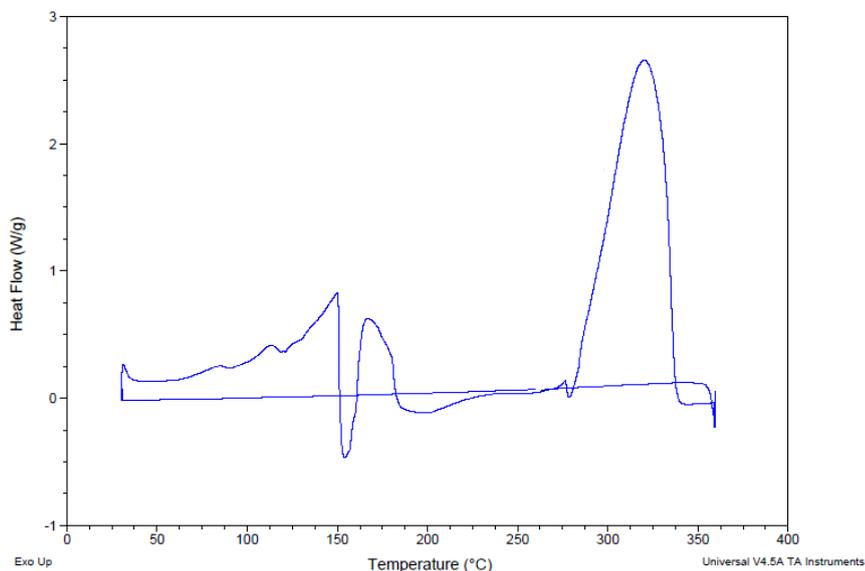


Figura 5. 2 Termograma de DSC obtido para as nanofibras de polianilina

Na Figura 5.3 é apresentado o termograma de TGA para as nanofibras de polianilina. A faixa de temperatura utilizada para esta análise foi de 25°C até 500°C, em que cada etapa corresponde à perda de determinadas espécies. Pode ser visto que a primeira perda de massa da amostra ocorre entre 50°C-130°C, sendo atribuída à perda de moléculas de água. A segunda etapa começa o intervalo de 130°C-320°C, devido à perda de moléculas do dopante na estrutura do polímero na forma de gás HCl e oligômeros de baixa massa molecular (Bhadra, Singha e

Khastgir, 2008). A terceira etapa de perda ocorre na faixa de 320°C-500°C e revela uma curva típica de perda de peso proveniente da eliminação de fragmentos de baixo peso molecular, ligações cruzadas entre as cadeias e início da degradação do polímero (Saini *et. al.* 2009a). Resultados semelhantes foram obtidos em um trabalho anterior de nosso grupo de pesquisa (Gheno, 2009).

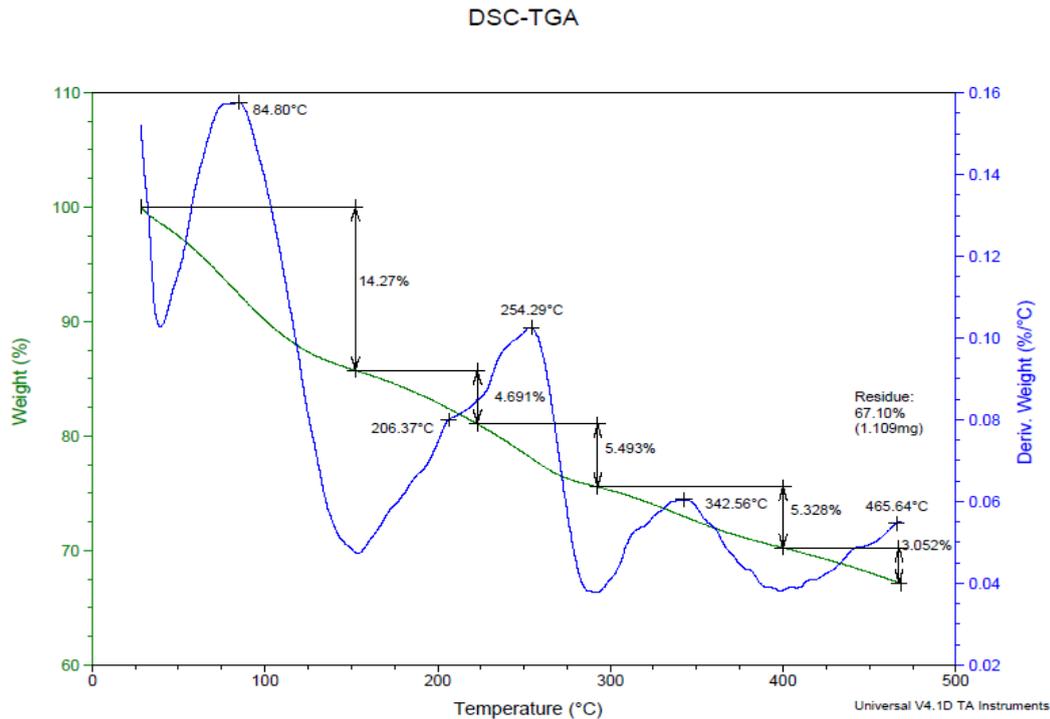


Figura 5. 3 Termograma de TGA obtido para as nanofibras de polianilina

As nanofibras sintetizadas apresentam valores de resistividade na ordem de $10^2 \Omega\text{cm}$, indicando que se trata de um material com elevada condutividade elétrica.

5.2 Adição da Nanocarga no Polipropileno (PP)

A dispersão da polianilina numa matriz apolar como o polipropileno é um processo difícil e, portanto neste trabalho foram avaliadas três metodologias de dispersão das nanofibras: Mistura direta, pré-mistura em etanol e preparação de materbatch, conforme descrito no capítulo referente aos materiais e métodos.

5.2.1 Análise da dispersão da nanocarga na matriz polimérica

Para avaliar a distribuição da polianilina na matriz de PP, foi realizada análise de AFM.

As imagens de AFM obtidas para os diferentes compósitos preparados evidenciam uma morfologia semelhante àquela observada nas micrografias de MEV para as nanofibras de PANI, indicando que as nanofibras estão dispersas por toda a superfície da amostra e com diâmetro em torno de 20nm. As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam imagens AFM dos nanocompósitos PP/PANI 1% preparados pelos métodos de mistura direta e de Masterbach, respectivamente.

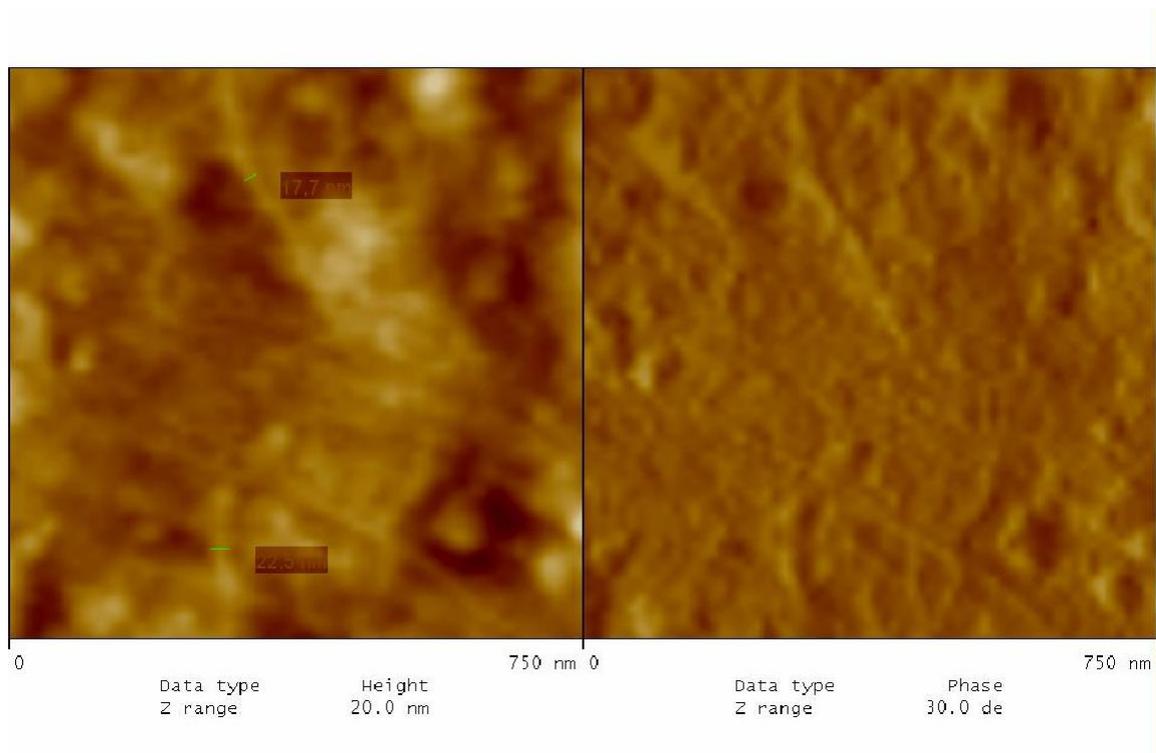


Figura 5. 4 Imagem de AFM do nanocompósito PP/PANI 1% Mistura direta.

Não foram observadas diferenças significativas nas imagens de AFM obtidas para os compósitos preparados pelas diferentes metodologias avaliadas neste trabalho. Portanto a técnica de mistura direta parece ser a melhor alternativa de dispersão do nanocompósito na matriz polimérica visto que não envolve a adição de um solvente junto a matriz e ainda não gera a necessidade de um estágio anterior à preparação do polímero para seu processamento.

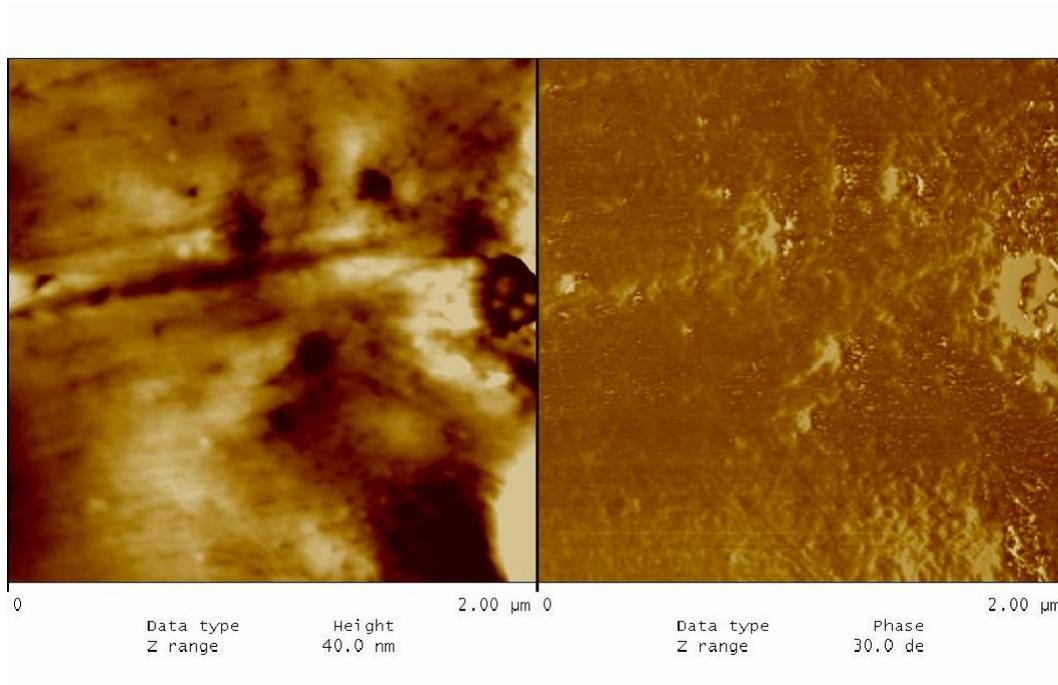


Figura 5. 5 Imagem de AFM do nanocompósito PP/PANI 1% preparação de Masterbach.

5.2.2 Análise dos ensaios de propriedades mecânicas

Medidas e ensaios de tração foram feitas para as amostras dos nanocompósitos sintetizados. Na Tabela 5.1 estão os resultados obtidos para o polipropileno puro e para os nanocompósitos.

Tabela 5. 1. Tabela de resultado do ensaio de tração

PANI (%)	Método de Preparação	Módulo Elástico (Mpa)	Limite de Resistência a Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura	Torque Final (N.m)
0	-	1978 ± 191	28,8 ± 0,7	8,7 ± 1,7	8,0
1	Mistura Direta	1887 ± 194	28,1 ± 0,7	17,2 ± 7,5	6,1
1	Dispersão em Etanol	604 ± 44	29,2 ± 0,8	10,7 ± 0,7	6,5
3	Dispersão em Etanol	579 ± 39	24,8 ± 2,5	10,9 ± 1,4	6,8
1	Masterbach	458 ± 31	23,6 ± 1,1	11,3 ± 1,3	1,7
3	Masterbach	460 ± 64	22,3 ± 1,4	11,7 ± 1,5	3,8

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 1, verificou-se que a adição direta de 1% de nanofibras de PANI manteve o módulo e a tensão máxima estáveis, produzindo ainda um aumento na elasticidade do material, o que sugere uma boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica. As metodologias baseadas na dispersão prévia das nanocargas em etanol ou em xileno (Método de Masterbach) resultaram em diminuição do módulo, que pode estar relacionada com a presença de solvente no produto final, atuando como plastificante. No caso dos sistemas preparados com xileno, análises de DSC confirmaram a presença do solvente, Figura 5.7. A tensão máxima apresentou moderada redução nas composições preparadas com solvente (máximo de 22% de perda), enquanto que o alongamento na ruptura aumentou em torno de 30%. As propriedades obtidas indicam uma boa dispersão das nanocargas na matriz em todos os processos utilizados, sendo o processo de adição direta o mais simples e eficiente.

5.2.3 Análise das propriedades térmicas dos nanocompósitos

A tabela 5.2 apresenta os resultados referentes as análises termo gravimétricas dos nanocompósitos preparados. Para comparação com o PP puro, foi utilizada a metodologia da Mistura Direta, na concentração de 1 e 3 % de PANI em relação a massa de PP.

Tabela 5. 2 Resultados das análises termogravimétricas das blendas preparadas

Nanocompósito	Temperatura máxima de decomposição (°C)
PP	462
PP/PANI 1% Mistura Direta	448
PP/PANI 3%Mistura Direta	447

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que a adição das nanofibras de polianilina não modificam significativamente a temperatura de decomposição do polipropileno.

Quando comparado ao PP puro, a temperatura de decomposição dos compósitos é levemente menor. Isso pode estar relacionado com a menor temperatura de decomposição da polianilina que começa em torno de 310°C.

A Figura 5.6 apresenta o termograma das amostras dos compósitos de polipropileno com 1 e 3% de nanofibras obtidos pelo método da mistura direta.

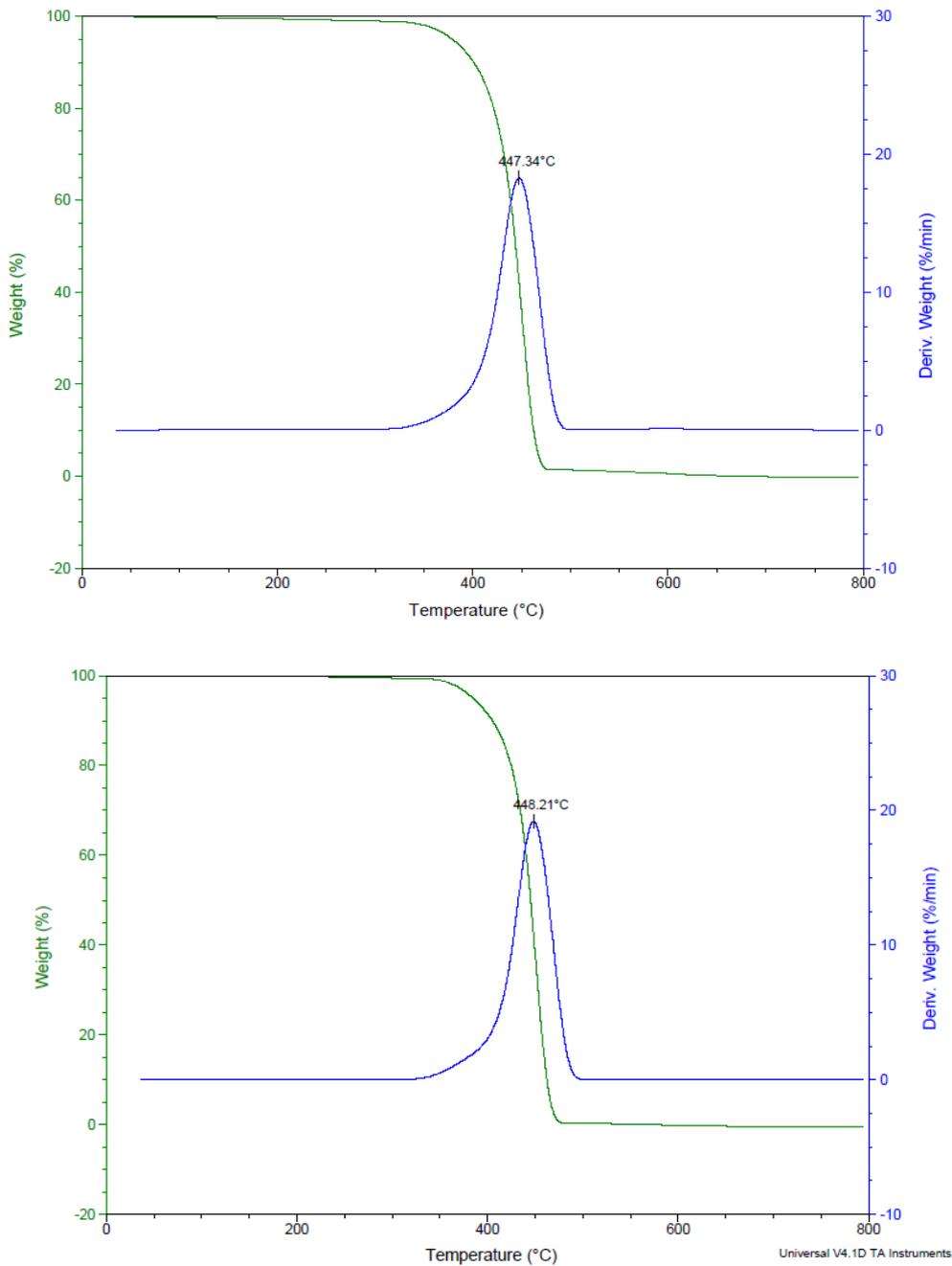


Figura 5. 6 Termogramas de TGA para PP/PANI 1% (a) e PP/PANI 3% (b)

A Figura 5.7 apresenta o termograma da amostra de polipropileno com 3% de nanofibra de polianilina preparada usando-se a metodologia do Masterbach. No primeiro ciclo de aquecimento, observa-se na temperatura de 129°C um pico

endotérmico relacionado a saída de xileno usado na preparação do Masterbach e na temperatura de 168°C o outro referente a fusão do polipropileno. O pico exotérmico na temperatura de 113°C corresponde à temperatura de cristalização do polipropileno. Resultados semelhantes foram obtidos para os demais compósitos preparados por meio das metodologias da adição direta e da dispersão em etanol, indicando que a adição das nanofibras não modifica significativamente as temperaturas de fusão e de cristalização do polipropileno.

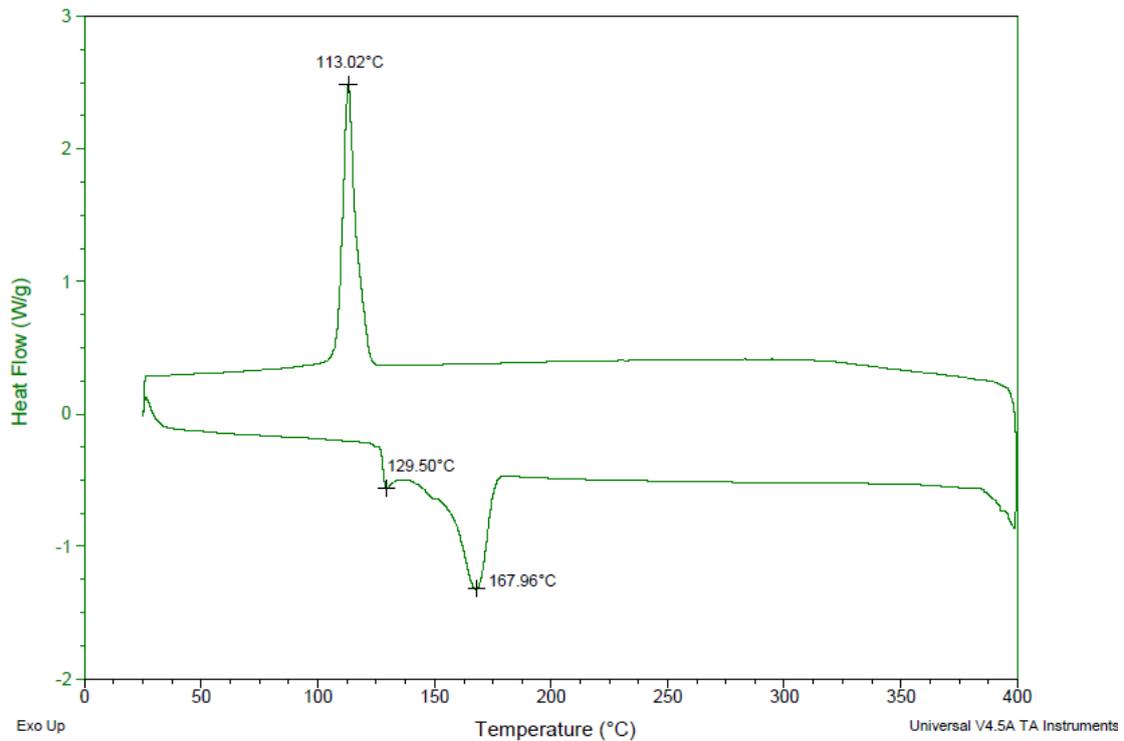


Figura 5.7 Termograma de DSC para PP/PANI 3% Masterbach.

5.2.4 Análise das propriedades elétricas

As propriedades elétricas dos nanocompósitos preparados foram avaliadas por meio da espectroscopia de impedância elétrica e o resultado das medidas podem ser observado na Figura 5.8.

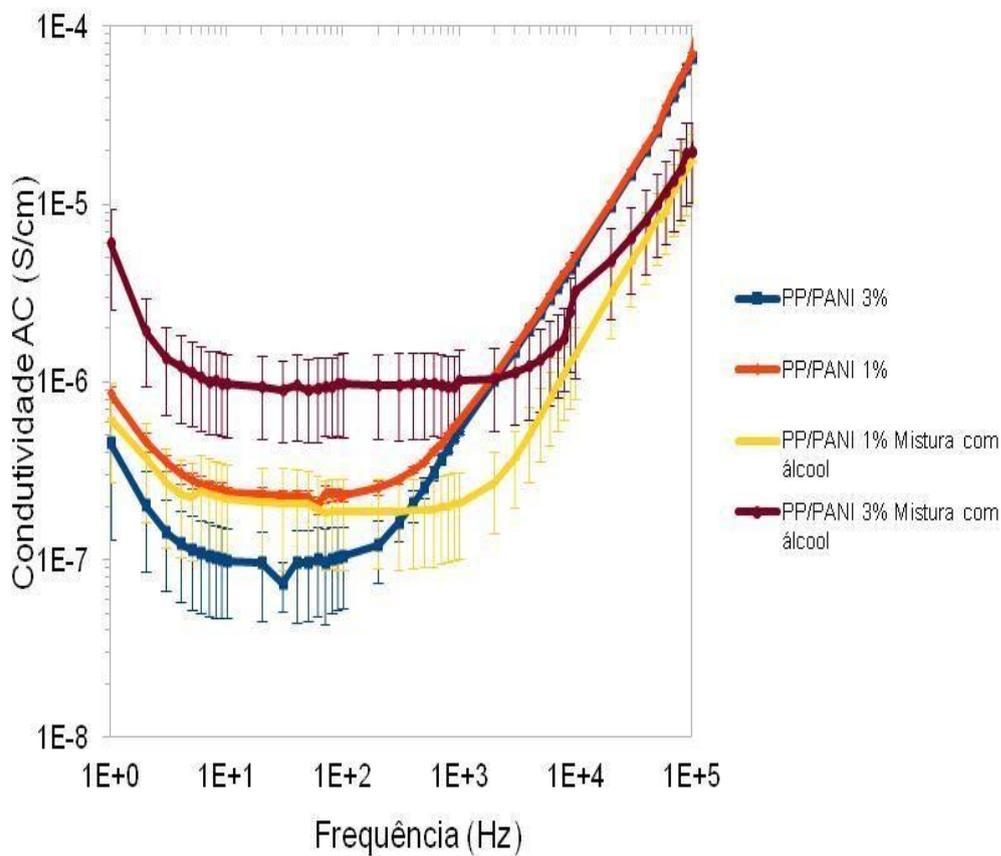


Figura 5. 8 Espectroscopia de condutividade elétrica dos compostos poliméricos avaliados

Percebe-se um comportamento similar nas amostras analisadas. Referido comportamento pode ser descrito como uma região de condutividade constante na faixa de baixas frequências e um comportamento do tipo lei de potência na faixa de altas frequências. Num gráfico log-log o comportamento do tipo lei de potências é identificado por uma linha reta que pode ser ajustada experimentalmente para obtenção do melhor expoente que a descreve.

Na Tabela 5.3 foram reunidos os valores de condutividade obtidos na região independente de frequência. Esses valores foram calculados mediante a média da condutividade na região de frequência em que ela se mantém constante.

Tabela 5. 3 Condutividade AC na região independente de frequência dos nanocompósitos PP/PANI.

Nanocompósito	Condutividade elétrica ($\times 10^{-7}$ S/cm)
PP/PANI 1% Mistura Direta	2,0
PP/PANI 3% Mistura Direta	1,0
PP/PANI 1% Etanol	2,0
PP/PANI 3% Etanol	10,0
PP	10^{-15} * referencia

Uma característica básica de sólidos desordenados é que a condutividade AC é uma função crescente da temperatura. Isso se deve ao fato que uma quase-partícula, que oscila fortemente em torno de sua posição de equilíbrio, pode contribuir para a condutividade AC, enquanto que a condutividade DC é determinada pela preponderância de sítios desfavoráveis no sólido para a formação de um caminho contínuo de percolação entre os eletrodos. Quanto maior for a frequência do campo elétrico, maior será a condutividade AC pois os sítios que possuem grande probabilidade de salto podem ser usados mais eficientemente. Considerando que a frequência é maior, os portadores de carga realizam mais saltos na unidade de tempo e, portanto a probabilidade do portador não retornar ao sítio original é maior (Dyre, 1988).

A partir da tabela 5.3 observa-se que a adição das nanofibras de PANI aumentou a condutividade elétrica dos compósitos, considerando que o polipropileno apresenta uma condutividade elétrica na ordem de 10^{-15} S/cm. O melhor resultado de condutividade foi obtido para a blenda em que a carga foi pré-dispersa em etanol, sugerindo que essa metodologia resultou numa melhor dispersão da carga condutiva na matriz polimérica.

6 CONCLUSÕES

A polimerização da anilina usando ácido clorídrico como agente dopante na temperatura de 60°C apresentou os melhores resultados em relação à morfologia e reprodutibilidade da polianilina sintetizada.

As nanofibras sintetizadas apresentam valores de resistividade na ordem de $10^2 \Omega\text{cm}$.

Os resultados das análises termogravimétricas das nanofibras de polianilina mostraram que a degradação ocorre na temperatura em torno de 300°C, indicando que as mesmas podem ser utilizadas para preparação de blendas poliméricas com poliolefinas, pois a temperatura de fusão destas matrizes poliméricas ocorre em temperatura mais baixa.

Os resultados de AFM indicam que não são observadas diferenças significativas em relação à distribuição das nanofibras na matriz polimérica, quando se compara a metodologia da mistura direta e a da dispersão em álcool, sendo neste caso, a mistura direta o método mais eficiente devido a sua facilidade.

Foi verificado que as propriedades térmicas dos nanocompósitos não foram afetadas negativamente com a adição das nanofibras de PANI, indicando que esses compósitos podem ser processados e aplicados utilizando as metodologias convencionais de processamento do polipropileno.

A adição da nanocarga produziu um compósito com propriedades de tração semelhantes à matriz de PP, com maior alongamento na ruptura, mostrando-se um

material interessante para estudos e aplicações posteriores relacionados com propriedades de condutividade elétrica.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a influência da adição de maior quantidade de nanocarga nas propriedades da matriz polimérica;
- Avaliar o uso de ácidos orgânicos como agentes dopantes da polianilina na preparação de blendas com o polipropileno.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. **Nanocomposites Science and Technology**. Wiley VCH: Weinheim, 2003.

Ansari, R.; Keivani, M.B. Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies **E-Journal of Chemistry** 3, 13, 202-217, 2006

Bhadra, S., Khastgir, D. Extrinsic and intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, 93, 1094-1099, 2008.

Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D. Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1763–1770, 2008.

Chipara, M., D. Huib, P.V. Notingher, M.D. Chiparad, K.T. Lau, J. Sankar, D. Panaitescu. **Composites: Part B** 34. p. 637-645, 2003.

Chngo-Ho, C.; Thermal and Morphological Studies of Chemically Prepared Esmeraldine-Base-Form Polyaniline Powder. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 89, 2142-2148, 2003.

Dhawan, S. K., Singh, N., & Rodrigues, D. Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites. **Science and Technology of Advanced Materials**, 6(2), 513-518. doi:10.1016/S1468-6996(02)00053-0, 2005.

Dyre, J. C. The random freeenergy barrier model for ac conduction in disordered solidos. **Journal of Applied Physics**, 64, 2456. Doi:10.1063/1.341681, 1988

Fryczkowski, R., Ślusarczyk, C., & Fabia, J. Structure and conducting properties of thermoplastic composites of polypropylene and polyaniline protonated in solid state. **Synthetic Metals**, 156(2-4), 310-317. doi:10.1016/j.synthmet.2005.12.009, 2006.

Gheno, G. **Preparação de Nanolâminas de Grafite e Síntese de Nanocompósitos de Polianilina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

Hornng, Y.-Y., Lu, Y.-C., Hsu, Y.-K., Chen, C.-C., Chen, L.-C., & Chen, K.-H.. Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires/carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance. **Journal of Power Sources**, 195(13), 4418-4422. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.046, 2010.

Huang, J., & Kaner, R. B.. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, 126(3), 851-5. doi:10.1021/ja0371754, 2004.

Huang, J., & Kaner, R. B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. **Chemical communications** (Cambridge, England), (4), 367-76. doi:10.1039/b510956f, 2006.

Huang, J., Virji, S., Weiller, B. H., & Kaner, R. B. Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors. **Journal of the American Chemical Society**, 125(2), 314-5. doi:10.1021/ja028371y, 2003.

Kaner, R. B., Li, D., & Huang, J. Fabrication of Polyaniline Nanofiber Dispersions and Films. US 2010/0173076 A1, 2010.

Koppel, Patrick, H. & D., 2815 Towsgate Road, S. 215, Westlake Village, C. 91361-5827, Kaner, R. B., Li, D., & Huang, J. Fabrication of Polyaniline Nanofiber Dispersions and Films. US 2010/0173076 A1. 2010.

Li, D., & Kaner, R. B. Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred. **Journal of the American Chemical Society**, 128(3), 968-75. doi:10.1021/ja056609n, 2006.

Li, D., & Kaner, R. B. How nucleation affects the aggregation of nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, 17(22), 2279. doi:10.1039/b700699c, 2007.

Li, D., Huang, J., & Kaner, R. B. Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications. **Accounts of Chemical Research**, 42(1), 135-145. American Chemical Society. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18986177>, 2009.

Moore E. P., **Polypropylene Handbook**. *Hanser Publishers: New York*, 1996.

Oliveira, F. **Síntese de nanocompósitos de nanofibras de polianilina e polietileno por meio da polimerização "IN SITU"**.. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

Rahy, A., Sakrout, M., Manohar, S., Cho, S. J., Ferraris, J., & Yang, D. J. Polyaniline Nanofiber Synthesis by Co-Use of Ammonium Peroxydisulfate and Sodium Hypochlorite. **Chemistry of Materials**, 20(15), 4808-4814. doi:10.1021/cm703678m, 2008.

Reddy, K. R., Sin B. C. , Ryu K. S., Noh J., Lee Y. In-situ self-organization of carbon black–polyaniline composites from nanospheres to nanorods: synthesis, morphology, structure and electrical conductivity. **Synth Met**, v. 159, p. 1934-1939, 2009.

Saini, Parveen et al. Polyaniline–MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 919– 926, 2009.

Soroudi, A., & Skrifvars, M. Polyaniline – Polypropylene Melt-Spun Fiber Filaments : The Collaborative Effects of Blending Conditions and Fiber Draw Ratios on the Electrical Properties of Fiber Filaments. **Journal of Applied Polymer**, 1-7. doi:10.1002/app, 2011.

Stejskal, J., & Gilbert, R. G. POLYANILINE . PREPARATION OF A CONDUCTING POLYMER (IUPAC Technical Report) Polyaniline . Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 74(5), 857-867, 2006.

Stejskal, J., Sapurina, I., & Trchová, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, 35(12), 1420-1481. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006, 2010.

Surwade SP, Dua V, Manohar N, Manohar SK, Beck E, Ferraris JP. Oligoaniline intermediates in the aniline–peroxydisulfate system. **Synth Met**, v. 159, p. 445-455, 2009.

Valentová, H., & Stejskal, J. Mechanical properties of polyaniline. **Synthetic Metals**, 160(7-8), 832-834. Elsevier. doi:10.1016/j.synthmet.2010.01.007, 2010.

Virji, S., Kojima, R., Fowler, J. D., Villanueva, J. G., Kaner, R. B., & Weiller, B. H. Polyaniline nanofiber composites with amines: Novel materials for phosgene detection. **Nano Research**, 2(2), 135-142. doi:10.1007/s12274-009-9011-1, 2010.

Wang Y., Chen F. B., Li Y. C., Wu K. C., **Composites: part B** 35 111-124, 2004.