

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/267198899>

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA POLIANILINA DETERMINADO POR REÔMETRO BROOKFIELD

Article

CITATIONS

0

READS

89

3 authors, including:



F. S. Ortega

University Center of FEI

75 PUBLICATIONS 988 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Roselena Faez

Universidade Federal de São Carlos

94 PUBLICATIONS 2,215 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA POLIANILINA DETERMINADO POR REÔMETRO BROOKFIELD

Regiane A. M.de Campos, Fernando S. Ortega e Roselena Faez*

^{1*}Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UNIVAP
Av. Shishima Hifumi, 2911 - CEP 12244000 - São José dos Campos/SP
regianecampos@pop.com.br, faez@univap.br, fortega@univap.br

Rheologic behavior of polyaniline determined by Brookfield Rheometer

The aim of this work is to evaluate the molecular weight of polyaniline emeraldine base synthesized at different conditions (K factor and temperature). The molecular weight was determined by measuring the viscosity of PAni solutions using a Brookfield viscometer. The K factor showed a more pronounced influence on the size of PAni chains than temperature.

Introdução

O conhecimento massa molar dos polímeros é de fundamental importância para o entendimento da relação estrutura-propriedade do material. Assim, controlando-se variáveis durante a síntese do material é possível obter materiais com as propriedades desejadas. Embora pouco explorada na literatura, a determinação da massa molar de polímeros condutores intrínsecos pode ser feita de maneira simples e barata através do estudo reológico de soluções diluídas em viscosímetro do tipo Brookfield, permitindo que modificações na rota de síntese sejam rapidamente implementadas. Neste trabalho foram variadas as condições de síntese da polianilina e suas massas molares foram determinadas pelo método viscosimétrico utilizando a configuração de cilindros coaxiais.

Experimental

Síntese da polianilina

Foi sintetizada quimicamente pela oxidação do monômero anilina com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ambos em solução 1,0 mol/L de HCl e 1,5 mol/L de NaCl. A solução de anilina foi mantida sob agitação constante, enquanto que a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi adicionada gradualmente, com uma vazão de aproximadamente 30 mL/min. Foram realizadas diferentes sínteses onde o fator K e a temperatura de síntese foram alterados, conforme tabela 1.

Tabela 1. Variação das condições de síntese, K e temperatura.

K	T/°C	Nomenclatura
0,4	10	PAni-05
0,4	-2	PAni-01
0,4	-8	PAni-03
0,8	10	PAni-06
0,8	-2	PAni-02

0,8	-7,4	PAni-04
1,6	10	PAni-07
1,6	-2	PAni-09
1,6	-7,2	PAni-08

O pó de PAni-HCl obtido foi neutralizado com uma solução 1,0 mol/L de NH_4OH , deixando sob agitação constante durante 24h, para a completa neutralização do HCl e a formação da PAni-BE (PAni base esmeraldina).

Preparo das soluções de PAni para análises reológicas

As PAni foram maceradas em um almofariz previamente ao preparo das soluções para uniformização do tamanho da partícula e secas em estufa a 80°C até massa constante. A solução padrão com concentração de 4,0 mg/mL de PAni foi feita em n-metil pirrolidona (NMP) usando LiCl e trietilamina (TEA) como anti-aglomerantes na razão molar 1:2 PAni:LiCl e PAni:TEA, respectivamente. A PAni foi adicionada lentamente na solução NMP+LiCl+TEA sob forte agitação constante. A metodologia utilizada na preparação das soluções foi baseada e adaptada dos artigos¹⁻³. Para a análise reológica a solução padrão foi diluída para as seguintes concentrações: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 mg/mL.

Reologia

Os estudos reológicos foram realizadas em um viscosímetro Brookfield LV DV-II+ equipado com acessório UL Adapter, em ~24°C. Em uma análise preliminar, mediu-se a viscosidade aparente das soluções nas taxas de 36,7, 61,2, 110, 183 s^{-1} . Posteriormente, fixou-se a taxa de 110 s^{-1} , pois foi a que apresentou maior reprodutibilidade de valores.

Microscopia

As análises foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM5310, no INPE. As amostras em forma de pó foram colocadas em fita condutora de carbono sobre *stub* de liga de alumínio. Por *sputtering* receberam 21,0 nm de camada de ouro para melhor interação da amostra com o feixe de elétrons. A energia do feixe incidente foi de 15 kW e a ampliação foi de 5000 vezes.

Resultados e Discussão

Os polímeros sintetizados com $K = 0,4$ solubilizaram completamente, independentemente da temperatura de síntese. Para PAni sintetizada com $K = 0,8$ e $K = 1,6$ a solubilização foi parcial. Isto é indicativo de que maiores valores de K resultam em polímeros com cadeias maiores. Este fato foi comprovado com os dados de viscosidade. A figura 1 mostra os valores de viscosidade em função da concentração para as várias condições de síntese (K e T) à taxa de cisalhamento de 110 s^{-1} . Observam-se maiores valores de viscosidade aparente para amostras obtidas com $K = 1,6$ e valores menores para $K = 0,4$. O efeito da temperatura é melhor observado para $K = 1,6$ e $K = 0,8$, sendo que para $K = 0,4$ não se observa uma tendência clara.

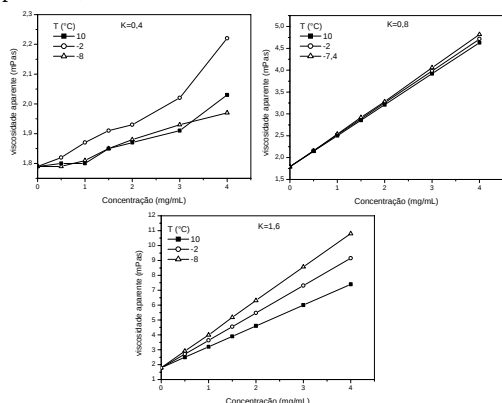


Figura 1: Viscosidade aparente da polianilina em função da concentração para K e T diferentes.

Os cálculos relacionados à determinação da massa molar foram adaptados do artigo de Mattes¹. Neste artigo os autores determinaram as constantes (K e a) da equação de Mark-Houwink, $[\eta] = KMv^a$, cujos valores foram $4,2 \times 10^{-4}$ e $0,67$ respectivamente. A tabela 2 mostra os valores de massa molar viscosimétrica das PAnis obtidas nas diferentes sínteses. Verifica-se que com o aumento do valor de K há um aumento relevante na massa molar. Analisando o mesmo K com diferentes temperaturas, verifica-se que há um aumento

de Mv com a diminuição da temperatura, como esperado, sendo que para $K = 1,6$ a variação é bem mais acentuada.

Tabela 2: Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica da PAni com K e T variáveis.

K	$T/^\circ\text{C}$	$Mv \text{ (g/mol)}$	$[\eta] \text{ (dL/g)}$
0,4	10	378	0,022
0,4	-2	1098	0,046
0,4	-8	404	0,023
0,8	10	24790	0,369
0,8	-2	26026	0,381
0,8	-7,4	25900	0,380
1,6	10	60497	0,672
1,6	-2	82856	0,829
1,6	-7,2	104067	0,966

A figura 2 mostra as micrografias da PAni base esmeraldina. Verifica-se grandes aglomerados nas amostras dificultando a solubilização da PAni. Embora não se notem diferenças na morfologia, houve maior dificuldade em solubilizar as amostras sintetizadas com maior valor de K .

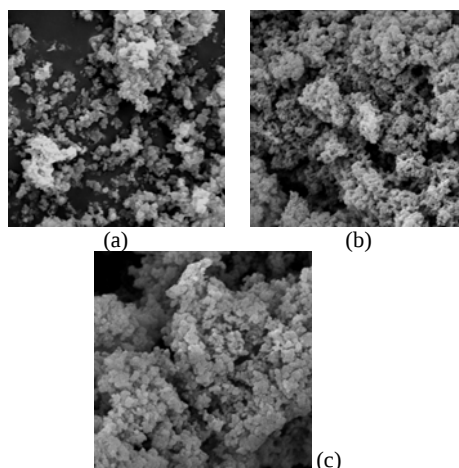


Figura 2: Morfologia dos pós de PAni base esmeraldina para amostras preparadas a -10°C e K igual a: (a) 0,4, (b) 0,8 e (c) 1,6.

Referências Bibliográficas

1. Yang, D., Adans, P.N. e Mattes, B.R., *Synth. Met.*, 119, p 301, 2001
2. Vilcnik, M., Zigon, M., Zupan, M., Sebenik, A., *Acta Chim. Slov.*, 45 (2), p.173, 1998.
3. Yang, D., Mattes, B.R., *Synth. Met.*, 101, p 746, 1999