

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

PATRICIA LOPES BARROS DE ARAÚJO

**COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLIANILINA COM POLI
(METACRILATO DE METILA) E POLI (HIDROXIBUTIRATO): PREPARAÇÃO,
PROPRIEDADES E EFEITOS RADIOLÍTICOS**

**RECIFE
2007**

PATRICIA LOPES BARROS DE ARAÚJO

**COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLIANILINA COM
POLI (METACRILATO DE METILA) E POLI (HIDROXIBUTIRATO):
PREPARAÇÃO, PROPRIEDADES E EFEITOS RADIOLÍTICOS.**

Tese submetida ao Doutorado do programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, da Universidade Federal de Pernambuco, como um dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

RECIFE
2007

A663c

Araújo, Patrícia Lopes Barros de.

Compósitos nanoestruturados de Polianilina com Poli (Metacrilato de Metila) e Poli (Hidroxibutirato): preparação, propriedades e efeitos Radiolíticos / Patrícia Lopes Barros de Araújo- Recife: O Autor, 2007. 110 folhas, il : figs., tabs.

Tese(Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2007.

Inclui Bibliografia, Apêndice e Anexo.

1. Energia Nuclear. 2.Nanocompósitos Poliméricos. 3.Irradiação Gama. 4.Radioestabilização. 5. Polianilina. I. Título.

UFPE

621.4837

CDD (22. ed.)

BCTG/2008-038

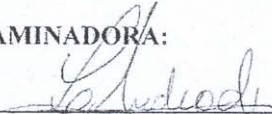
**COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLIANILINA COM POLI
(METACRILATO DE METILA) E POLI (HIDROXIBUTIRATO):
PREPARAÇÃO, PROPRIEDADES E EFEITOS RADIOLÍTICOS**

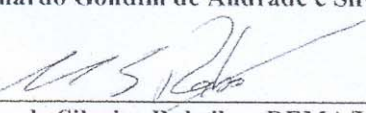
Patrícia Lopes Barros de Araújo

APROVADA EM: 17.12.2007

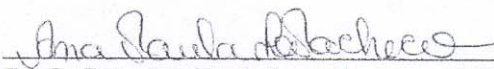
ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

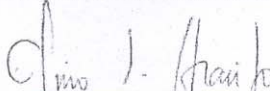
COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva – IPEN/CNEN-SP

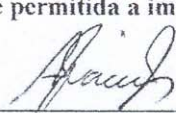

Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello – DEMA/UFCG


Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida - DEQ/UFPE


Profa. Dra. Ana Paula Lima Pacheco – DQ/UFRPE e CRCN/CNEN-PE


Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo – DEN/UFPE

Visto e permitida a impressão


Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

À minha família,
Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Ao Prof. Elmo S. Araújo, pela oportunidade de realizar este trabalho e pela constante ajuda em cada etapa desta jornada.

Aos membros do Comitê de Acompanhamento: Profs. Armando H. Shinohara (DEMEC/UFPE), Yêda M. B. de Almeida (DEQ/UFPE) e Ana Paula L. Pacheco (DQ/UFRPE), pelo empenho em cooperar para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Polímeros, pela convivência tranqüila e ajuda em muitas ocasiões: Abene, Aldo, Alexandre, Carlas, Flávio, Kátia, Letícia, Renata e William.

Ao Prof. Eronides F. da Silva Jr. (DF/UFPE) e à rede NanoSemiMat/CNPq, pela ajuda na comunicação dos primeiros resultados deste trabalho.

À Central Analítica (DQF/UFPE) e Laboratório de Química (DF/UFPE) e seus técnicos Eliete, Ricardo, Conceição e Virgínia pela realização de análises espectroscópicas.

Aos integrantes do Laboratório de Metrologia (CRCN/CNEN): Clayton, Marcos e Paulo Jacinto, pela realização de medidas elétricas.

Ao Prof. Frederico e ao Técnico Francisco (DF/UFPE), Profa. Ingrid Weber (DQF/UFPE) e ao Técnico George (ITEP), pela colaboração nos experimentos de MEV.

Ao Prof. Armando H. Shinohara (DEMEC/UFPE) pelo experimento de DRIFTS.

Às Profa. Selma M. L. Guedes (IPEN/USP) e Helen J. Khoury (DEN/UFPE) pelas irradiações das amostras.

Ao PROTEN e à UFRPE pela ajuda para participação de eventos científicos e divulgação de trabalhos.

A todos que fazem o DEN, pela acolhida nestes três anos.

Combati o bom combate, acabei a carreira, guardei a fé.
Apóstolo Paulo
II Tim. 4:7

COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLIANILINA COM POLI (METACRILATO DE METILA) E POLI (HIDROXIBUTIRATO): PREPARAÇÃO, PROPRIEDADES E EFEITOS RADIOLÍTICOS.

Autora: Patrícia Lopes Barros de Araújo

Palavras-chave: PMMA, PHB, PANI, nanocompósitos poliméricos, irradiação gama, radioestabilização.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

RESUMO

Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs) são macromoléculas orgânicas que exibem características de condutividade elétrica semelhantes aos metais. A polianilina (PANI) é conhecida como o PIC que apresenta, provavelmente, a melhor combinação de estabilidade, condutividade e baixo custo. Neste trabalho, sintetizou-se a PANI na forma nanoestruturada e foram confeccionados e caracterizados nanocompósitos poliméricos contendo PANI em matriz de polímero isolante, poli (metacrilato de metila) (PMMA) e biodegradável, poli (3-hidroxibutirato) (PHB). Dentre as aplicações potenciais destes compósitos, estão o desenvolvimento de novos materiais estáveis à radiação ionizante, aplicáveis como plásticos médicos e o desenvolvimento de novos materiais orgânicos condutores, mecanicamente estáveis, conhecidos como “metais sintéticos” para uso em micro-nanoeletrônica e biomedicina. Nanoestruturas fibrilares de polianilina dopada com HCl (PANF-HCl), sintetizadas pelo método de polimerização interfacial, foram dispersas em matriz de PMMA comercial, em 0,15%, em massa, e êndic quanto à ação radioestabilizante. Nesta concentração, as PANF-HCl apresentaram capacidade de estabilizar a matriz de PMMA comercial submetida à irradiação com raios gama em dose padrão de esterilização de 25kGy, de maneira a preservar 92% da massa molar viscosimétrica média (Mv) inicial do PMMA. Em amostras-controle irradiadas com a mesma dose, a retenção atingiu 42%. A produção de nanofibras de PANI foi também alcançada em sistemas monofásicos aquosos utilizando ácido ($\pm$)-canfor-10-sulfônico como dopante primário. Filmes compósitos de PMMA/PANI desdopada (PANI-EB) contendo 0,15% de PANI-EB, tanto em formato nanofibrilar quando granular, mostraram menores valores de α (número de cisões por molécula original) que as amostras-controle, quando submetidos à irradiação com raios gama na dose de 25kGy. Particularmente, em compósitos contendo nanofibras, não houve alteração detectável de Mv após irradiação nesta dose ($\alpha \approx 0$). Na dose de 75kGy, os compósitos de PMMA/PANI-EB também sofreram menor degradação que as amostras-controle, mostrando que a PANI-EB é capaz de atuar como aditivo radioestabilizante em doses mais altas que a dose de esterilização. Quatro tipos de compósitos de PHB/nanofibras de PANI dopadas com HCl, em concentração entre 8 e 55% de PANI (em massa) foram preparados por polimerização da PANI *in situ*, em presença de emulsão de PHB. Estes compósitos apresentaram boa homogeneidade e características semicondutoras. Dados de FTIR e difração de raios X sugerem que os dois polímeros não interagem de maneira relevante nestes compósitos. A irradiação com raios gama, na dose de 25kGy, do compósito de PHB contendo 28% de PANI-HCl elevou sua condutividade de $4,5 \times 10^{-2}$ para 1,1 S/m. Isto mostra a possibilidade de melhoramento das propriedades elétricas do material quando submetido à dose de esterilização. Estudos realizados pelo teste de Sturm mostraram que a irradiação com raios gama, nesta mesma dose, provocou a diminuição da biodegradabilidade do material compósito. Estes estudos também evidenciaram que os compósitos, irradiados ou não-irradiados, se biodegradam mais rápido que o PHB durante o primeiro mês de testes. A partir deste período, a biodegradação do PHB se acelera, enquanto que a degradação do compósito praticamente deixa de ocorrer. A PANI-HCl não sofreu degradação apreciável num período de testes de 80 dias.

NANOSTRUCTURED COMPOSITES OF POLYANILINE WITH POLY (METHYL METHACRYLATE) AND POLY (HYDROBUTIRATE): PREPARATION, PROPERTIES AND RADIOLITIC EFFECTS.

Author: Patricia Lopes Barros de Araújo

Keywords: PMMA, PHB, PANI, polymer composites, gamma irradiation, radiostabilization

Advisor: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

SUMMARY

Intrinsically conducting polymers (ICPs) are organic molecules which exhibit electrical conductivity similar to metals. Polyaniline (PANI) is known for presenting the best combination of stability, conductivity and low cost of fabrication, among all ICPs. In this work, we prepared and characterized composites of nanostructured PANI and a biocompatible insulator polymer, polymethylmethacrylate (PMMA) and a biodegradable insulator polymer, poly (3-hydroxybutyrate) (PHB). As examples of potential applications of such composites are: the developing of new radiostabilized materials, for uses as radiosterilizable medical plastics and the developing of mechanically stable organic conductor, known as 'synthetic metals', with direct applications in micro-nanoelectronics and biomedicine. Fibrillar nanostructures of PANI doped with HCl (PANF-HCl) synthesized by interfacial polymerization were dispersed in a solution of commercial PMMA matrix (0.15% w/w) and tested for radiostabilizing capabilities. In this concentration, PANF-HCl showed radiostabilizing effect on PMMA matrix submitted to the standard sterilization dose of 25kGy, preserving 92% of the initial average viscometric molar mass (Mv). In control samples irradiated at the same dose, the Mv retention was 42%. The synthesis of PANI emeraldine nanofibers was also achieved in aqueous one-phase systems using $(\pm)$ - camphr-10-sulfonic acid ($(\pm)$ -CSA) as a primary dopant. Composite films of PMMA/dedoped PANI emeraldine (PANI-EB) were obtained by solution cast of the resulting mixture in glass plates. Films containing 0.15% of granular of fibrillar PANI-EB exhibited lower α values (number of scissions per original molecule) than control samples, when gamma-irradiated at a 25kGy dose. In particular, there was not detectable Mv alteration in nanofiber composites after irradiation ($\alpha \approx 0$). At a 75kGy dose PMMA/PANI-EB presented less degradation than control samples, evidencing that PANI-EB is able to act as a radiostabilizing additive in doses higher than the standard sterilization. Four powder composites of PHB/ HCl-doped PANI nanofibers (PANI-HCl), having 8 to 55% of PANI-HCl (w/w) were prepared by *in situ* emulsion polymerization in chloroform/water, in the presence of dissolved PHB. These composites were visually homogeneous and semiconducting materials. FTIR and X-rays diffraction data suggested that these two polymers do not present relevant interaction in the composites. Gamma-irradiation at 25kGy dose increased the conductivity of the composite containing 28% of PANI-HCl from 4.5×10^{-2} to 1.1 S/m. Therefore, conducting properties of the composite material are improved by irradiation at the sterilization dose. Sturm's test for assessing biodegradation showed that gamma irradiation at the same dose caused decreasing in the biodegradability of the composite. These tests also evidenced a faster biodegradation rate of the composites in the first month of testing whether irradiated or non-irradiated, when compared with neat PHB. After this period, neat PHB biodegradation rate increased while composite biodegradation subsided. PANI-HCl did not show appreciable biodegradation in a 80 days timeframe of testing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

		Página
Figura 1	Estruturas dos polímeros conjugados mais comuns. a) Poliacetileno, b) Poliparafenileno, c) Poliparafenileno vinilideno, d) Politiofeno, e) Poli (3-alkil) tiofeno, f) Polipirrol, g) Polianilina esmeraldina, na forma básica, h) Sal de polianilina esmeraldina, A ⁻ é o contra-íon.....	15
Figura 2	Formas de ressonância para o <i>trans</i> – poliacetileno (a e b) e <i>cis</i> – poliacetileno, c) <i>cistransóide</i> e d) <i>transisóide</i>	16
Figura 3	Representação de sólitons em <i>trans</i> -poliacetileno: a) sólito neutro; b) sólito carregado negativamente; c) sólito carregado positivamente.....	18
Figura 4	Representação da estrutura de bandas e níveis de energia em a) polímero conjugado perfeito e apresentando: b) sólito carregado negativamente, c) sólito neutro, d) sólito carregado positivamente, e) polaron, f) bipolaron e h) bandas de bipolaron surgidas entre as bandas de valência e condução.....	19
Figura 5	Estruturas octaméricas da PANI, na forma básica, em vários estados de oxidação: a) leucoesmeraldina; b) esmeraldina; c) nigranilina e d) pernigranilina.....	22
Figura 6	Meros constituintes de a) poli (<i>o</i> -alkil), b) poli (<i>o</i> -alcóxi) e c) poli (2,5-dialcoxi) anilinas.....	25
Figura 7	Mecanismo de dopagem ácida da PANI.....	26
Figura 8	Formas da PANI e suas interconversões.....	27
Figura 9	Ganhadores de Prêmios Nobel em Ciência e Tecnologia de Polímeros.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS – Poli (acrilonitrila-butadieno-estireno)
AMP-SA – Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico (*2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid*)
APS – Peroxidissulfato de amônio (*ammonium peroxydisulfate*)
CSA – Ácido canforsulfônico (*camphorsulfonic acid*)
DBSA – Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico (*4-dodecylbenzenesulfonic acid*)
DMF – Dimetilformamida
HFIP – Hexafluoroisopropanol
M_v – Massa Molar viscosimétrica média
NBR - Poli (butadieno-co-acrilonitrila)
β - NSA - Ácido 2-naftalenossulfônico (*2-naphtalenesulfonic acid*)
PAN – Poliacrilonitrila
PANI-EB – base de esmeraldina da polianilina (*polyaniline emeraldine base*)
PANF – nanofibras de polianilina (*polyaniline nanofibers*)
PANI – Polianilina
PANI-HCl – Polianilina dopada com ácido clorídrico
PHB – Poli (hidroxibutirato)
PICs – Polímeros intrinsecamente condutores
PMMA – Poli (metacrilato de metila) [*poly (methyl -methacrylate)*]
POT – Poli (o-toluidina)
PPA – Ácido fosfônico (*Phosphonic acid*)
PS – Poliestireno (*polystyrene*)
PU – Poliuteroano
PVA – Poli (álcool vinílico) [*poly (vynil alcohol)*]
SBS – Estireno-butadieno-estireno
SDBS – Dodecilbenzenossulfonato de sódio (*sodium dodecylbenzenesulfonate*)
SDS – Dodecilssulfato de sódio (*sodium dodecylsulfate*)
UHMW-PE – Polietileno de ultra-alta massa molar (*Ultra high molar weight polyethylene*)

SUMÁRIO

			PÁGINA
1	INTRODUÇÃO.....		12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....		14
	2.1 Aspectos gerais.....		14
	2.2 Condutividade elétrica e a Teoria de Bandas.....		14
	2.3 O poliacetileno e os sólitons.....		16
	2.4 O fenômeno da dopagem.....		19
	2.5 A polianilina		20
	2.5.1 Aspectos gerais.....		20
	2.5.2 Métodos de preparação da PANI e seus derivados.....		23
	2.5.3 O fenômeno da dopagem por ácidos na PANI.....		25
	2.5.4 A dopagem secundária e seus efeitos nas propriedades da PANI.....		27
	2.5.5 Propriedades físicas da PANI.....		28
	2.6 Métodos de preparação em solução e propriedades de compósitos de PANI com polímeros isolantes elétricos.....		31
	2.6.1 Preparação por polimerização in situ da anilina na presença da matriz polimérica.....		31
	2.6.2 Métodos utilizando PANI previamente preparada.....		33
	2.7 Aplicações da PANI em compósitos com polímeros orgânicos.		39
	2.8 Nanoestruturas de PANI – uma nova fronteira para o estudo de polímeros conjugados.....		43
3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PMMA/POLIANILINA.....		46
4	NANOFIBRAS DE POLIANILINA COMO UM NOVO AGENTE ESTABILIZANTE À RADIAÇÃO GAMA PARA PMMA.....		50
5	EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM COMPÓSITOS DE PMMA/NANOFIBRAS DE POLIANILINA.....		57

6	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CONDUTORES BIODEGRADÁVEIS DE POLI (3- HIDROXIBUTIRATO) E NANOFIBRAS DE POLIANILINA		
		70	
7	CONCLUSÕES.....	86	
	REFERÊNCIAS.....	88	
	APÊNDICE A - BREVE HISTÓRICO DA CIÊNCIA DE POLÍMEROS.....	107	
	ANEXO A – COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DE ARTIGO..	110	

1 INTRODUÇÃO

Polímeros intrinsecamente condutores (PICs) são macromoléculas orgânicas que exibem características de condutividade elétrica semelhantes aos metais.

Em anos recentes, o otimismo quanto ao futuro dos PICs foi coroado pela premiação de Heeger, MacDiarmid e Shirakawa com um Prêmio Nobel em 2000.

Embora um grande número de PICs tenha sido sintetizado, polianilina (PANI), polipirrol, politiofeno e seus derivados apresentam melhores propriedades físicas, maior estabilidade, facilidade de preparação e menor custo. Por isso, são alvos de inúmeros estudos com vista às aplicações práticas. Entretanto, desde 1984, as atenções dos pesquisadores foram atraídas para o uso de compósitos de polímeros condutores com polímeros isolantes elétricos. Esta tendência foi dirigida pela necessidade de substituição de meios condutores inorgânicos tradicionais e melhoramento das condições de processabilidade de polímeros condutores, assim como de suas propriedades mecânicas e estabilidade. Estes compósitos introduziram os PICs em aplicações práticas em diversos campos, incluindo blindagem eletromagnética e absorção de microondas; membranas condutoras; sensores; catalisadores e transistores.

Dentre os PICs, a PANI é conhecida como tendo, provavelmente, a melhor combinação de estabilidade, condutividade e baixo custo. Assim sendo, ela é freqüentemente escolhida para as aplicações anteriormente mencionadas. Apesar disso, produzir compósitos de PANI com características específicas não é um problema de fácil solução, pois o método de processamento pode influir de maneira marcante nas propriedades finais do material. Ademais, a maneira com que a PANI é sintetizada pode alterar sua estrutura tridimensional de tal maneira que, ao ser utilizada na confecção de um compósito, esta PANI dê origem a um novo material. Por exemplo, a publicação de novos métodos de síntese de PANI em forma de micro ou nanoestruturas, como microtubos ou nanotubos, iniciou um novo ciclo na busca de compósitos cada vez mais especializados.

Este trabalho tem como objetivo principal a confecção de compósitos de PANI nanoestruturada com um polímero isolante biocompatível, o poli (metacrilato de metila), (PMMA) e um polímero isolante biodegradável, poli (hidroxibutirato) (PHB). Assim sendo, obtivemos materiais manufaturados com estes polímeros que apresentaram propriedades interessantes, como maior resistência à radiação gama devido à presença PANI nanoestruturada, tanto na forma dopada quanto desdopada, na matriz de PMMA. Neste trabalho apresentamos um material semiconductor inédito na literatura mundial, constituído de nanofibras de PANI em matriz de PHB. Pela primeira vez também a polimerização *in situ* por

mistura rápida de reagentes foi utilizada com sucesso para a obtenção de nanocompósitos poliméricos.

As aplicações em potencial dos materiais obtidos através deste estudo residem no desenvolvimento de novos materiais orgânicos condutores, mecanicamente estáveis, conhecidos como “metais sintéticos”, com aplicações diretas em micro-nanoeletrônica e biomedicina. Além disso, poderemos contribuir para o desenvolvimento de novos materiais estáveis à radiação ionizante, aplicáveis como plásticos médicos esterilizáveis por radiação de alta energia.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.

2.1 Aspectos gerais.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) são a mais recente geração de materiais poliméricos. A principal diferença entre estes polímeros e os polímeros isolantes elétricos estudados por Staudinger, Ziegler, Natta e outros (Apendice A), reside na presença de ligações π conjugadas nos primeiros. Esta peculiaridade estrutural possibilita a existência de superposição de orbitais π em uma grande extensão da cadeia macromolecular e passagem de elétrons, ou seja, a condução elétrica. Em alguns trabalhos mais antigos, a expressão “polímero condutor” era utilizada para designar compósitos de polímeros tipicamente isolantes e cargas condutoras. Estas misturas físicas são melhor definidas como “compósitos condutores”. Algumas vezes a expressão “polímeros extrinsecamente condutores” também é utilizada. Na Figura 1 são mostradas as estruturas de alguns PICs mais importantes.

2.2 Condutividade elétrica e a Teoria de Bandas.

A condutividade elétrica (σ) depende de inúmeros parâmetros fundamentais:

- Densidade de carreadores móveis de cargas (n)
- Carga do carreador (q)
- Mobilidade do carreador (μ)

De maneira que:

$$\sigma = nq\mu \quad (1)$$

Sólidos consistem de um sistema de N átomos que são firmemente empacotados. Cada estado eletrônico de energia se divide em N níveis, cada nível está bastante próximo do outro, de maneira que é possível considerá-los como uma banda contínua de energia. Devido à arrumação repetitiva dos átomos em um sólido cristalino, existem intervalos proibidos de energia (em inglês, *gaps*) entre as diversas bandas contínuas. A banda de mais alta energia ocupada é chamada “banda de valência”; a banda desocupada de menor energia é a “banda de condução”. Apenas carreadores de cargas com energias próximas ao topo da banda de valên-

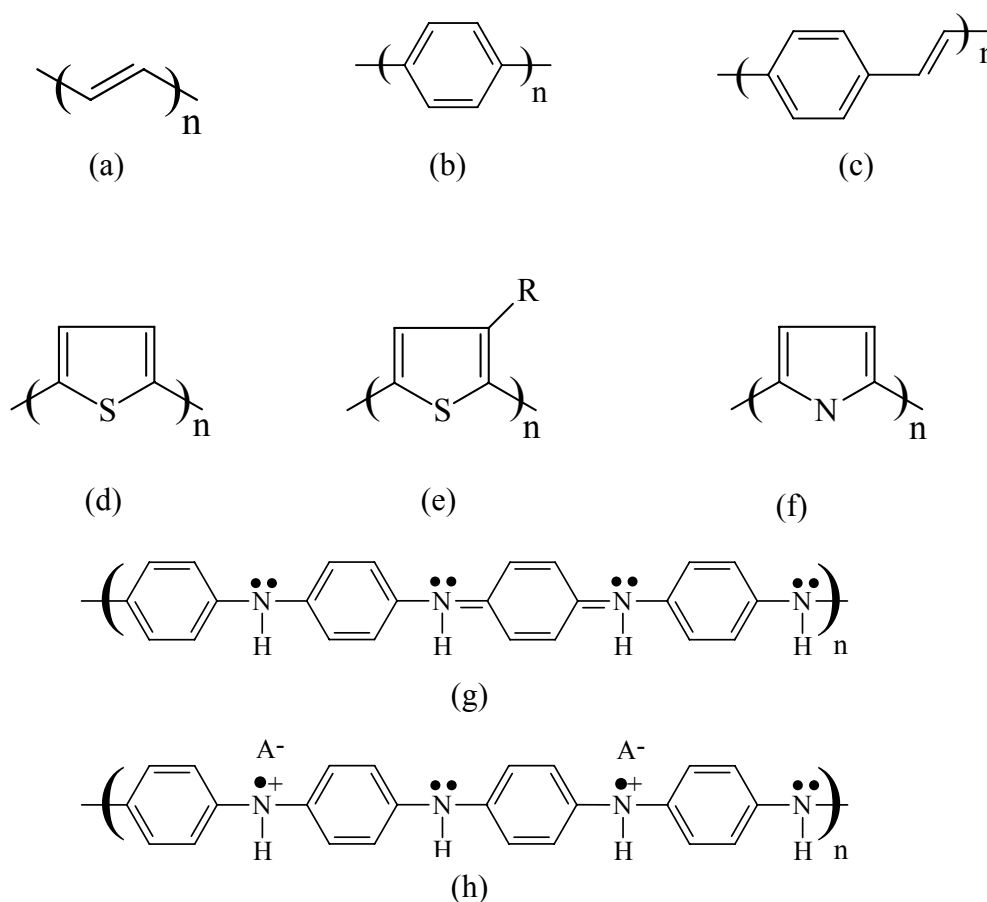


Figura 1. Estruturas dos polímeros conjugados mais comuns. a) Poliacetileno, b) Poliparafenileno, c) Poliparafenileno vinilideno, d) Politiofeno, e) Poli (3-alkil) tiofeno, f) Polipirrol, g) Polianilina (PANI) esmeraldina, na forma básica, h) Sal de PANI esmeraldina, A⁻ é o contra-íon.

cia contribuem para a condução eletrônica porque podem ser promovidos à banda de condução vazia. Esta promoção se dá por transferência de energia térmica do ambiente e resulta em livre movimento destes carregadores sob a influência de campo elétrico aplicado. Materiais isolantes e semicondutores apresentam consideráveis regiões de energia proibida entre bandas de valência e condução, por outro lado, condutores metálicos apresentam bandas de valência semipreenchidas ou superposição entre bandas de valência e bandas de condução, logo, o conceito de “gap” não se aplica a estes materiais. Comparativamente, materiais semicondutores apresentam diferenças de energia entre os dois tipos de bandas relativamente menores que os materiais isolantes e a promoção térmica de elétrons entre duas bandas vai depender da magnitude destas diferenças.

Os conceitos expostos anteriormente podem ser empregados para explicar a condutividade de polímeros conjugados, tais como o poliacetileno e a polianilina (PANI).

2.3 O poliacetileno e os sólitons.

O poliacetileno é o polímero conjugado estruturalmente mais simples. Ele é constituído por átomos de carbono hibridados em sp^2 . Em sua cadeia principal os orbitais p não hibridados formam um sistema π extenso. Se a cadeia fosse simétrica, com todas as ligações de idêntico comprimento, como acontece com as ligações do anel benzênico, haveria possibilidade deste material atingir um estado quase-metálico, com um elétron desemparelhado em cada unidade $-CH-$ e uma banda de condução semipreenchida. Por outro lado, se as ligações duplas fossem localizadas, o material teria características isolantes.

A estrutura aceita para o poliacetileno pode ser descrita como $(-CH=CH-)_n$, ao invés de $(-\dot{C}H-)_n$. Esta última estrutura representa uma espécie instável, que sofre distorção por compressões e expansões da cadeia. Este fenômeno é conhecido como distorção ou instabilidade de Peierls e descreve a formação de *gaps* de energia em metais unidimensionais por causa destas distorções, levando o material ao estado de semicondutor ou isolante (LYONS, 1994). A cadeia carbônica do poliacetileno pode então ser vista como um sistema de ligações longas e curtas alternadas, entretanto, as ligações π não são totalmente localizadas. Duas possíveis configurações podem ser escritas para esta molécula, as configurações *trans* e *cis*. Para cada configuração, é possível desenhar formas de ressonância, como as mostradas na Figura 2. Enquanto as estruturas ressonantes 2a e 2b do *trans*-poliacetileno são energeticamente equivalentes e termodinamicamente estáveis, ou seja, são estados fundamentais degenerados, para as estruturas 2c e 2d do *cis*-poliacetileno, há diferenças nos níveis energéticos, sendo a estrutura 2d, chamada *transcisóide*, de maior energia que a estrutura 2c, *cistransóide*. Conseqüentemente, apenas a forma *cistransóide* é termodinamicamente estável, sendo os dois estados não degenerados (CHIANG, 1977).

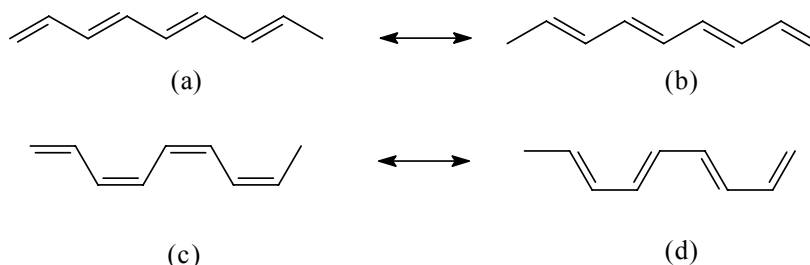


Figura 2. Formas de ressonância para o *trans* - poliacetileno (a e b) e *cis* - poliacetileno, c) *cistransóide* e d) *transisóide*.

A condutividade de filmes semicondutores de poliacetileno aumenta bastante quando estes são expostos a quantidades controladas de halogênios (CHIANG et al., 1978a,b; SHIRAKAWA et al., 1977). Isto ocorre pela injeção de cargas no sistema polimérico conjugado, que provoca o aparecimento de defeitos na estrutura. Esta injeção de cargas é chamada de “dopagem”. O processo de dopagem diferencia os polímeros condutores dos polímeros isolantes. A descrição do que ocorre durante a dopagem, assim como a apresentação de diversos métodos de realização serão sumariamente expostos na seção 2.4.

Sólitons são defeitos que ocorrem no sistema π polímeros conjugados. Este nome foi dado em analogia a ondas que se propagam sem dispersão por um meio, chamadas também de “pulsos solitários de onda” (ZABUSKY; KRUSKAL, 1965). Este termo não é bem apropriado porque os sólitons deveriam passar um pelo outro sem se deformarem. Isto não ocorre no caso destes defeitos, mesmo assim, o termo tornou-se amplamente usado.

Durante as distorções sofridas pela nuvem eletrônica π , é possível que sólitons neutros sejam formados. Estes defeitos aparecem por movimentos de reversão da ressonância de elétrons e dão origem a um elétron desemparelhado, localizado no orbital não-ligante. Note que a carga total permanece zero e o spin resultante é igual a $\frac{1}{2}$, portanto, sólitons neutros são paramagnéticos. Estes defeitos podem se deslocar por até 15 átomos (BRÉDAS et al., 1982) e dão origem a um novo estado de energia, situado na região de energias proibidas da transição $\pi-\pi^*$, ou seja, entre os níveis ligante e antiligante de uma cadeia perfeita (HEEGER et al., 1988). Experimentos de ressonância paramagnética eletrônica, realizados em *trans*-poliacetileno, mostram a presença de um sóliton neutro para cada 3000 átomos de carbono. O fato desta concentração ser pouco afetada por variações de temperatura mostra que estes defeitos se formam durante a isomerização *cis-trans* e são aprisionados no sistema ressonante de maneira a não se recombinarem por ligações cruzadas (*crosslinking*) (GOLDBERG, 1979). A presença de sólitons neutros torna o *trans*-poliacetileno um semicondutor (SU et al., 1979). Os valores de condutividade para este PIC variam entre 10^{-5} e 10^{-6} S/m (CHIANG et al., 1977).

Sólitons carregados negativamente apresentam níveis de energia dentro da região de energias proibidas ocupados por dois elétrons, enquanto que sólitons carregados positivamente apresentam níveis de energia desocupados. Em ambos os casos, o spin resultante é zero. Na Figura 3 são mostradas estruturas deste três tipos de sólitons no *trans* - poliacetileno.

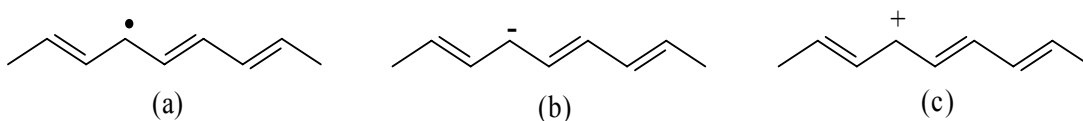


Figura 3. Representação de sólitons em *trans*-poliacetileno: a) sóliton neutro; b) sóliton carregado negativamente; c) sóliton carregado positivamente.

Sólitons carregados surgem quando a cadeia polimérica conjugada é exposta a agentes químicos, assim como por meio de corrente elétrica aplicada à matriz polimérica, por exposição à luz ou por meio de fenômenos de interface. Como dito anteriormente, esta injeção de cargas é chamada “dopagem”. Uma das características interessantes da dopagem é a sua reversibilidade: uma cadeia macromolecular submetida à dopagem pode retornar ao seu estado inicial, ou seja, ser desdopada, com pouca ou nenhuma degradação (MACDIARMID, 2001). Cálculos teóricos mostram que sólitons carregados formados na dopagem são mais estáveis que os sólitons neutros (SU et al., 1979).

Quando dois sólitons neutros estão bastante próximos, eles tendem a se recombinar, de maneira que o defeito desaparece (BRÉDAS et al., 1982). Em contraste, dois sólitons de mesma carga tendem a se repelir e permanecer como dois defeitos isolados. Quando um sóliton neutro e um sóliton carregado positivamente estão localizados na mesma cadeia, eles podem emparelhar a fim de alcançar configuração mais estável. Este emparelhamento dá origem a um “polaron”, que é um radical cátion (BISHOP et al., 1981). O aparecimento do polaron dá origem a dois estados de energia simetricamente distribuídos dentro da região de energias proibidas. Se o número de defeitos na cadeia aumenta devido ao aumento do nível de dopagem, é possível que os polarons comecem a interagir. Quando a macromolécula conjugada é submetida à dopagem intensa, os polarons se recombinam para formar dois sólitons carregados que posteriormente se separam. No *trans*-poliacetileno, este processo, inicia-se quando os átomos que contêm as cargas positivas dos polarons estão afastados de 7 ligações. Os defeitos neutros são empurrados um em direção ao outro, até que se recombinam, deixando dois defeitos positivos, ou seja, um dicátion, com cargas afastada em até 35 ligações no *trans*-poliacetileno ou cinco anéis no poliparafenileno. Estes arranjos são chamados “bipolarons” (BRÉDAS et al., 1982). Na Figura 4 é mostrada a representação gráfica da formação dos níveis de energia que surgem com os sólitons.

De maneira geral, todos os defeitos são móveis e a condutividade dos PICs pode ser entendida em termos do movimento intracadeia e intercadeias dos sólitons (FESSER, 1989; KIVELSON, 1982; KRINICHNYI et al., 1997).

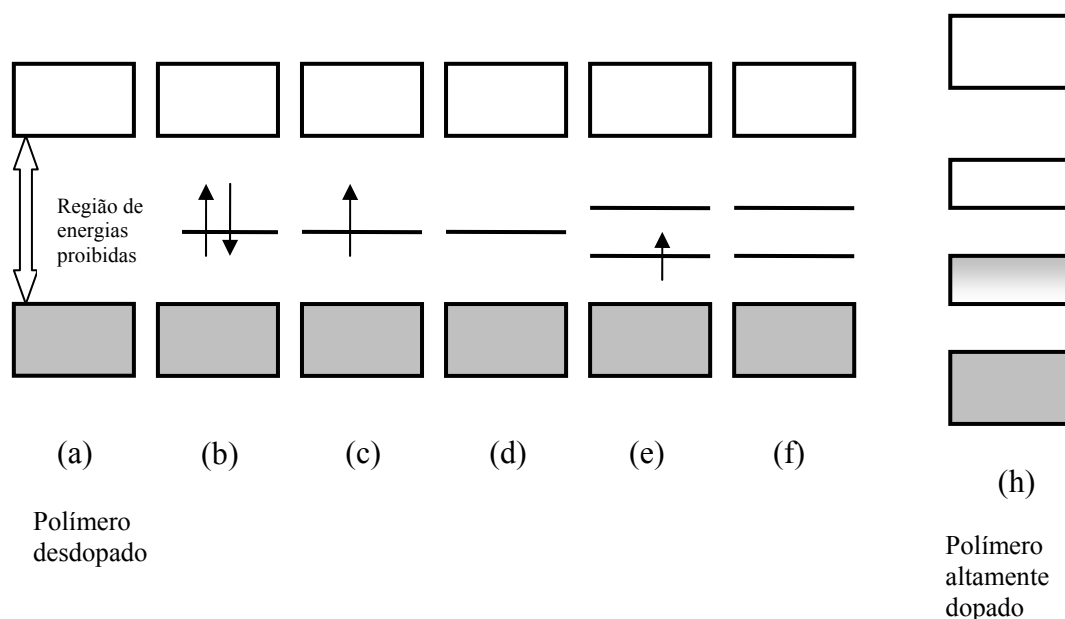
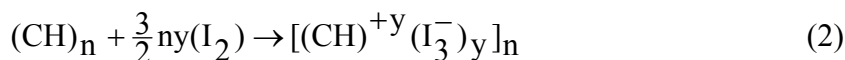


Figura 4. Representação da estrutura de bandas e níveis de energia em a) polímero conjugado perfeito e apresentando: b) sôliton carregado negativamente, c) sôliton neutro, d) sôliton carregado positivamente e) polaron f) bipolaron e h) bandas de bipolaron surgidas entre as bandas de valência e condução.

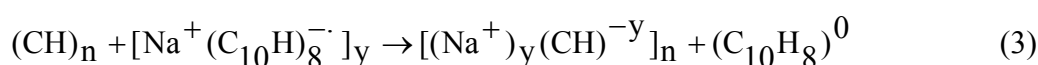
Nota: Os retângulos cinza representam as bandas de valência e os retângulos brancos representam as bandas de condução. As setas $\uparrow\downarrow$ representam elétrons e os traços horizontais representam as bandas de condução.

2.4 O fenômeno da dopagem.

Os primeiros experimentos de dopagem de PICs efetuados envolviam halogênios como agentes oxidantes (CHIANG et al., 1977; 1978a). Esta dopagem é chamada “tipo p”, pois induz à formação de sôltons positivos (CHIANG et al., 1978b). Chiang e colaboradores (1977) utilizaram cloro (Cl_2), bromo (Br_2), iodo (I_2) e pentafluoreto de arsênio (AsF_5) para dopar filmes de *cis* e *trans*-poliacetileno e perceberam que a transição de isolante para metal era função da concentração do agente dopante. Os filmes foram tratados com o vapor do dopante à pressão reduzida. Quando AsF_5 foi usado na proporção de 0,14 unidades de dopante por unidade de (CH), a condutividade elétrica (σ) de ambas as amostras elevou-se de 10^{-3} para cerca de 10^4 S/m, atingindo saturação em $2,2 \times 10^4$ e $5,8 \times 10^4$ S/m, à temperatura ambiente, para os isômeros *trans* e *cis*, respectivamente. Utilizando a equação (1) e considerando que há apenas um carreador de carga gerado para cada AsF_5 os autores calcularam que a mobilidade de cargas (μ) na matriz polimérica do *cis*-poliacetileno era de $10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Este valor é grande, mesmo quando comparado ao valor de μ para o cobre, que é de $2 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{Vs}$. A equação (2) mostra o balanço de cargas durante a dopagem do tipo p de poliacetileno com I_2 .



Quando a dopagem se dá com redução da macromolécula, é chamada de dopagem “tipo n”. Neste caso, usa-se um dopante, doador de elétrons, como o naftaleto de sódio ($\text{Na}^+(\text{C}_{10}\text{H}_8)^-$) em solução de THF, sendo a transferência de elétrons efetuada do radical ânion naftaleto para o poliacetileno (CHIANG et al., 1978b). A reação química da dopagem do tipo n é mostrada na equação (3).



A PANI é capaz de apresentar um tipo de dopagem química diferente daquela anteriormente apresentada. A protonação de sua forma básica (Figura 1g) com ácidos leva a uma reação redox interna e decorrente transformação a condutor (Figura 1h) sem que haja alteração na carga total. Este tipo particular de dopagem será mostrado em detalhes no próximo tópico.

A dopagem também pode ocorrer por meios eletroquímicos (NIGREY et al., 1979) ou por absorção de luz (HEEGER, 2001). A fotocondutividade é passageira e dura até que os estados excitados decaiam para o estado fundamental. No caso da dopagem química ou eletroquímica, a condutividade elétrica permanece até que os carregadores sejam compensados quimicamente, como, por exemplo, por desdopagem.

2.5 A polianilina.

2.5.1 Aspectos gerais.

A PANI tem sido um dos PICs mais investigados nos últimos anos. No período de 1987-2006, foram publicados 9.671 artigos com a palavra “polyaniline”, em periódicos indexados presentes na base de dados do *Institute for Scientific Information* (ISI) (THOMPSON, 2007). Este número é aproximadamente duas vezes maior que o número de artigos sobre o poliacetileno, três vezes maior que o número encontrado para “polythiophene” e quinhentas vezes maior do que o número de resultados para “polypyrrol”. Este interesse que a PANI desperta pode ser atribuído às suas propriedades físico-químicas superiores às dos demais PICs: estabilidade ambiental (NEOH et al., 1990); condutividade elétrica controlável (RAY et al., 1989); cristalinidade (ANDREATTA et al., 1988; POUGET et al., 1991; MARIE

et al., 2003) e possibilidade de processamento em solução pelo uso de solventes especiais (ANGELOPOULOUS et al., 1988) ou dopantes especializados (CAO et al., 1992).

Os polímeros de anilina já eram conhecidos desde o século XIX como a “anilina negra”, substância que se depositava no ânodo durante eletrólises que envolviam anilina (NIETSKI, 1878), embora não se conhecesse sua composição nem tampouco sua natureza macromolecular. A descoberta original da “anilina negra” foi feita em 1859, por John Lightfoot. Ele criou um processo de aplicação direta da anilina para tingimento de algodão, na presença de agentes oxidantes, usando placas gravadas de cobre de cilindros de impressão (MORRIS; TRAVIS, 1992). Este é o primeiro relato de uso industrial da polianilina (LIGHTFOOT, 1863).

A PANI tem fórmula geral $[(-B-NH-B-NH-)_{\text{y}}(-B-N=Q=N-)_{1-\text{y}}]_{\text{x}}$, na qual B e Q representam anéis C_6H_4 nas formas benzenóide e quinóide, respectivamente. Seus possíveis estados de oxidação eletricamente neutros (formas básicas) estão mostrados na Figura 5. Assim, na expressão acima, quando $y = 1$, obtém-se a forma totalmente reduzida da PANI, chamada base de leucoesmeraldina (Figura 5a). Quando $y = 0$, atinge-se o estado totalmente oxidado, chamado de base de pernigranilina (Figura 5d). Estados intermediários de oxidação em $y = 0,5$ e $y = 0,75$ são chamados de bases de esmeraldina e nigranilina (Figuras 5b e 5c), respectivamente.

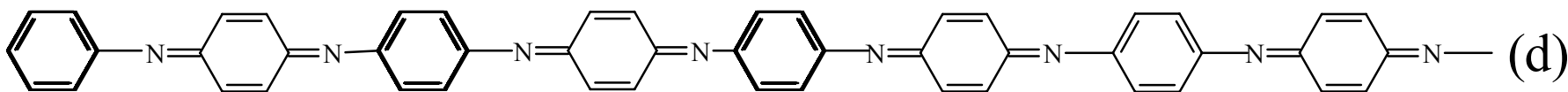
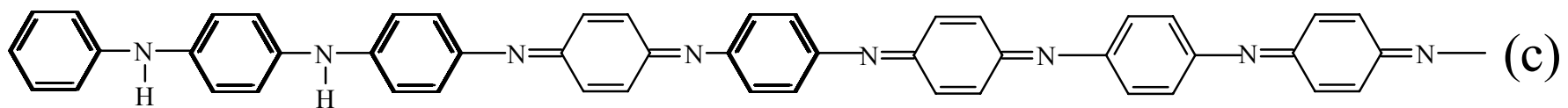
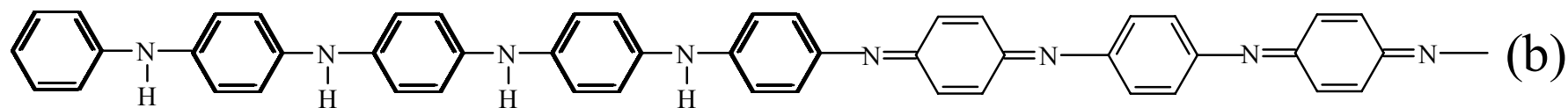
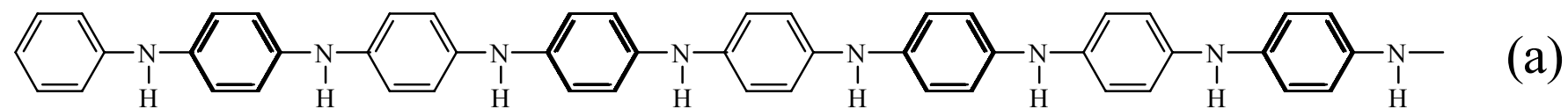


Figura 5. Estruturas octaméricas da PANI, na forma básica, em vários estados de oxidação: a) leucoesmeraldina; b) esmeraldina; c) nigranilina e d) pernigranilina.

2.5.2 Métodos de preparação da PANI e seus derivados.

A PANI é comumente preparada em meio ácido por oxidação direta da anilina com agentes químicos oxidantes. Várias substâncias têm sido utilizadas para este fim, tais como: dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (AYAD; SHENASHIN, 2004; ZENG; KO, 1998), peroxidissulfato de amônio (APS) (BEADLE et al., 1998; DAVIES et al., 1995; HELALY et al., 1999; JING et al., 2007; STEJSKAL et al., 2006; TRCHOVÁ et al., 1999; ZHANG et al., 2006), peroxidissulfato de tetrabutilamônio (KOGAN et al., 1999), cloreto férrico (DAVIES et al., 1995; ZHANG et al., 2006) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de catalisadores metálicos (SUN et al., 1997; TANDON et al., 2005) ou biológicos (HU et al., 2006b; LIU et al., 1999; TAKAMURA et al., 2003). O agente oxidante mais utilizado é o APS. As preparações, em geral, apresentam quantidades estequiométricas do oxidante e uma grande quantidade de subprodutos de polimerização, cuja retirada torna-se inconveniente, pela grande quantidade de solvente necessária à sua realização (TOSHIMA; HARA, 1995). A variedade de métodos empregados para a obtenção da PANI leva à formação de produtos cujas propriedades diferem de maneira marcante. Assim sendo, é necessário levar em consideração diversos fatores antes de escolher a metodologia de preparação. Por exemplo, a troca do APS por um sistema oxidante catalítico pode trazer muitas vantagens para a produção de PANI e outros PICs. O H_2O_2 , em presença de catalisadores, converte-se em água durante a oxidação, enquanto que o APS converte-se em hidrogenossulfato de amônio, que deve ser retirado por lavagem. Com o sistema Fe^{3+}/H_2O_2 foi possível a obtenção de PANI mesmo quando a razão molar Fe^{3+} /anilina era 1:500. Esta PANI apresentou características semelhantes ao produto obtido quando o APS é utilizado em quantidades estequiométricas (SUN et al., 1997). Outros trabalhos, no entanto, não mostraram resultados tão promissores com este sistema. A condutividade de PANI e poli (*o*-cloroanilina) sintetizadas por oxidação catalítica com Fe^{3+}/H_2O_2 atingiram apenas 10 a 50% da condutividade dos mesmos polímeros sintetizados por oxidação estequiométrica com APS (SVOBODA, 2006).

A utilização de peroxidases como catalisadores biológicos (CRUZ-SILVA et al., 2004; LIU et al., 1999; TAKAMURA et al., 2003) produz materiais com características semelhantes ao material sintetizado em quantidades estequiométricas de APS, embora haja evidência de maior nível de reticulação na PANI sintetizada enzimaticamente na presença de ácido *p*-toluenossulfônico como dopante (CRUZ-SILVA et al., 2004). O pH do meio reacional foi mantido em 3 ou 4,3, dependendo da origem da enzima. A condutividade máxima atingiu 50 S/m quando efetua-se dopagem adicional com HCl (LIU et al., 1999). Apesar de

proporcionar a síntese de PANI em um meio com baixa acidez e produzir um material que exige menos etapas de purificação, a catálise biológica torna-se desfavorável pelo alto custo de enzimas purificadas (SVOBODA et al., 2006). Uma alternativa interessante é o uso da hemoglobina como catalisador biológico (HU et al., 2006b). Esta proteína não é uma enzima, mas é capaz mimetizar a ação da peroxidase e apresenta custo reduzido (ZHANG et al., 2000).

Um interessante método sintético utilizando a sonólise da água para a geração de radicais $\text{HO}\cdot$ foi utilizado para a preparação de PANI. Os autores propuseram que fenômenos de cavitação provocados por ondas de ultra-som provocariam a ruptura homolítica da ligação H-OH , gerando radicais $\text{H}\cdot$ e $\text{HO}\cdot$. A maior parte dos radicais se recombina localmente, mas, aproximadamente 20% dos radicais hidroxila formados dentro das bolhas de ar, geradas por cavitação, seriam capazes de atingir a interface ar-água e se recombinarem formando H_2O_2 . A adição de mais H_2O_2 reagente àquele formado pela sonicação aumenta a velocidade de formação de $\text{HO}\cdot$, que é a etapa determinante de velocidade de polimerização. Por meio deste método, os autores obtiveram rendimento de 74% , que representava 20 vezes mais do que o rendimento obtido na ausência de sonicação. O produto de reação apresentou condutividade de $2,4 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ e características espectroscópicas (FT-IR e RMN- ^1H) típicas da PANI esmeraldina (SIVAKUMAR; GEDANKEN, 2005).

A energia transferida pela radiação γ também pode ser utilizada para promover alterações nos reagentes e viabilizar a obtenção de PANI com características peculiares. Em dois trabalhos de diferentes grupos de pesquisa, o ácido cloroáurico (HAuCl_4) foi utilizado como agente oxidante e fornecedor de átomos de ouro, para a confecção de nanocompósitos de Au/PANI (PILLALAMARRI et al., 2005a) e nanotubos de carbono/Au/PANI (LEE et al., 2007) por polimerização *in situ* iniciada pela radiação γ . As doses aplicadas ficavam entre 3,0-3,5kGy e a irradiação foi realizada em temperatura ambiente sob atmosfera de nitrogênio. A presença de nanopartículas de ouro com diâmetro de 2,5nm a 100nm no precipitado foi evidenciada pelo uso de microscopia de transmissão (*Transmissiom Microscopy – TEM*) ou microscopia de transmissão por emissão de campo (*Field Emission Transmission Microscopy - FETEM*) e a condutividade dos nanocompósitos situava-se entre 10^0 - 10^2 S/m , dependendo principalmente das quantidades de HAuCl_4 usadas. É importante notar que nenhuma reação pôde ser detectada em misturas não-irradiadas.

A preparação de derivados da PANI nos quais o anel benzênico é substituído com grupos alquil e alcóxi também foi alvo de interesse de muitos pesquisadores. A principal finalidade destes estudos era a produção de formas solúveis da polianilina, de maneira a

facilitar o seu processamento. Portanto, trabalhos sobre a síntese por oxidação química de poli (alquilanilinas) (LECLERC et al., 1989; WEI et al., 1989), poly *-o-* metoxianilina (GUPTA; UMARE, 1992; MASUR et al., 2003; RAGHUNATAN et al., 1999), poly-*o-* etoxianilina (MELLO et al., 1995; RAGHUNATAN et al., 1999) assim como copolímeros de anilina e *o-* metoxianilina (MOKREVA et al., 2006) ou 2,5-dimetoxianilina (HUANG et al., 2003b) foram sendo publicados ao longo dos anos. Embora a melhora em solubilidade fosse inegável, a condutividade destes polímeros substituídos era menor que aquela apresentada pela PANI, pois os grupos substituintes atrapalham a deslocalização eletrônica da cadeia polimérica (WANG et al., 1991). A Figura 6 mostra as estruturas dos meros que constituem estes derivados de PANI.

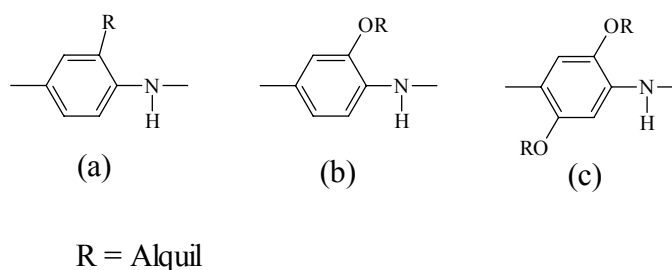


Figura 6. Meros constituintes de a) poli (*o*-alquil), b) poli (*o*-alcóxi) e c) poli (2,5-dialcoxi) anilinas.

A PANI e seus derivados também podem ser sintetizados eletroquimicamente por oxidação anódica de anilina sobre um eletrodo metálico inerte, como eletrodos de platina (MOHILNER et al., 1962; BACON; ADAMS, 1968), entretanto, eletrodos de carbono também podem ser usados (HAND; NELSON, 1974). Este método oferece algumas vantagens sobre os métodos químicos convencionais. O produto resultante é pouco contaminado e não exige procedimento de separação elaborado do meio reacional. Este método também oferece a possibilidade de acoplamento com aparelhos de análise física como espectrômetros UV-Vis, IV e Raman para caracterizações *in situ* (GENIÉS et al., 1990). Uma limitação dos métodos eletroquímicos é a quantidade restrita de material que pode ser sintetizado de maneira uniforme, dificultando assim o uso em larga escala desta metodologia.

2.5.3 O fenômeno de dopagem por ácidos na PANI.

A PANI no estado de oxidação de esmeraldina apresenta um tipo de dopagem química distinto dos demais PICs. A protonação por ácidos leva a uma reação redox interna e à transição a condutor (SALANECK et al., 1986). Neste processo, a esmeraldina na forma básica é convertida em sal de esmeraldina por protonação e associação do contra-íon

correspondente. Em seguida, ocorre o desemparelhamento de elétrons com a transformação do anel quinóide em benzenóide. Esta mudança leva cada unidade repetitiva a conter um elétron desemparelhado, uma carga positiva e um contra-íon associado. Neste processo, diferentemente das dopagens do tipo “n” e “p”, não há alteração do número total de elétrons (WUDL et al., 1987). Embora este processo esteja razoavelmente descrito, ainda não há um total entendimento de seu mecanismo. Além disso, não há cálculos teóricos que mostram que a forma condutora da PANI esmeraldina seja de menor energia que sua forma não-condutora. Outro aspecto interessante a ser ressaltado sobre as alterações de condutividade da PANI com a dopagem, é que, diferentemente dos outros PICs, as características elétricas da PANI dependem de duas variáveis, a saber: o estado de oxidação e o nível de dopagem. Assim sendo, as considerações feitas sobre a influência da dopagem na condutividade se referem a um estado de oxidação especificado. Por exemplo, a protonação de PANI leucoesmeraldina com ácido perclórico (HClO_4) resultou em um produto com condutividade de $4,0 \times 10^2 \text{ S/m}$. Este valor é semelhante ao valor de condutividade da PANI esmeraldina dopada com HCl . No entanto, a condutividade elétrica máxima obtida para a PANI esmeraldina com HClO_4 foi três ordens de magnitude menor (NEOH et al., 1991). O mecanismo de dopagem ácida da PANI esmeraldina está mostrado na Figura 7, os contra-íons não estão representados. Na Figura 8 são mostradas os mecanismos de interconversão das diversas formas da PANI por dopagem e oxidação.

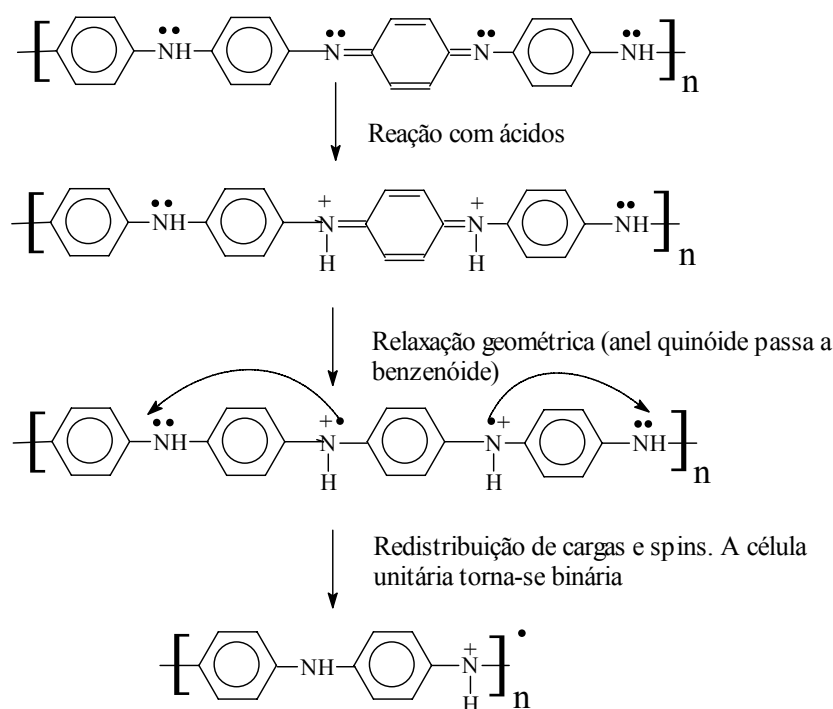


Figura 7. Mecanismo de dopagem ácida da PANI, adaptado (HEEGER, 2001).

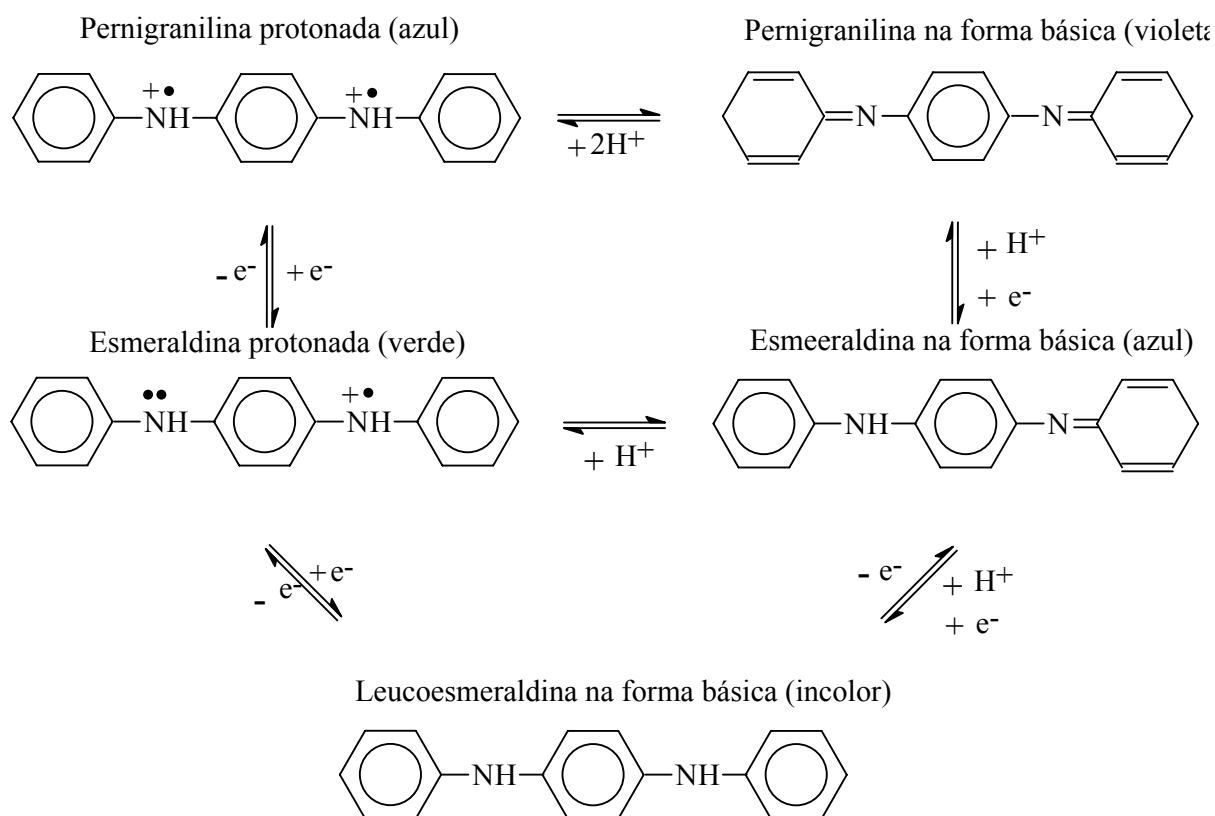


Figura 8. Formas da PANI e suas interconversões. Adaptado de Stejskal e colaboradores (1996a).

2.5.4 A dopagem secundária e seus efeitos nas propriedades da PANI.

O fenômeno da dopagem é de fundamental importância para o estudo dos PICs. Quando um polímero condutor é submetido à dopagem, muitas mudanças em suas propriedades físico-químicas podem ser notadas. Como exposto em tópicos anteriores, os mecanismos de dopagem diferem em natureza, mas, guardam a semelhança de serem considerados reversíveis. Os tipos de dopantes até agora expostos pertencem a um tipo chamado “primário” assim como podemos chamar de “primárias” as dopagens abordadas nesses tópicos.

Um novo conceito de dopagem, a “dopagem secundária”, foi introduzido por MacDiarmid e Epstein (1994), com base em observações de evidências fragmentadas apresentadas na literatura e de trabalhos experimentais realizados por aqueles autores. Um dopante secundário é uma substância aparentemente inerte que, quando aplicada a um polímero conjugado, dopado com um dopante primário, induz mudanças adicionais nas propriedades deste polímero, incluindo aumento de condutividade. Este fenômeno tem origem na natureza polieletrólítica de polímeros como a PANI, que apresenta muitos grupos

ionizáveis. Como consequência, a sua conformação em um solvente apropriado alterará a conformação macromolecular de um empacotamento firme para uma forma mais expandida. Este afrouxamento tende a favorecer a co-planaridade do sistema π conjugado, aumentar a cristalinidade e a condutividade. Após a remoção do dopante secundário, as propriedades melhoradas do polímero tendem a permanecer, em alguma extensão, que vai depender do sistema (polímero/dopante primário/dopante secundário) (MACDIARMID; EPSTEIN, 1994).

Os primeiros indícios da existência deste fenômeno surgiram de maneira fragmentada, em trabalhos que mostravam o aumento semi-reversível da condutividade de *pellets* e filmes quando expostos a vapores de água (ANGELOPOULOS et al., 1987). Outras evidências relatadas alguns anos depois mostravam a diferença de condutividade de filmes de PANI dopada com ácidos sulfônicos, dependendo do solvente utilizados para sua fabricação: filmes dopados com o ácido $(\pm)$ -10-canforsulfônico $[(\pm)$ -CSA] por derrame em *m*-cresol exibiam condutividade de até 4×10^4 S/m, enquanto que filmes do mesmo material, preparados a partir do clorofórmio, apresentavam condutividade de apenas 10 S/m (CAO et al., 1992). A explicação deste fato baseia-se na capacidade do *m*-cresol em agir como um dopante secundário para as moléculas de PANI dopada com $(\pm)$ -CSA (MACDIARMID; EPSTEIN, 1994).

Inúmeros relatos de ocorrência de dopagem secundária em PANI foram feitos desde os anos 90 (FOLCH et al., 1996; GEETHA et al., 2005; HO, 2002; POKHODENKO et al., 2000) de maneira que este conceito está consolidado na ciência e tecnologia de PICs.

2.5.5 Propriedades físicas da PANI.

Há muitas possibilidades para a estrutura química do esqueleto carbônico da PANI. É muito difícil estimar com precisão um arranjo molecular assumido, pois as estruturas são afetadas pelo estado de oxidação e por protonação–desprotonação do átomo de nitrogênio. Além disso, a natureza do contra-íon pode afetar a conformação macromolecular, assim como a excitação eletrônica envolvida na deslocalização dos elétrons.

A difração de raios-X, que é uma técnica convencional para a elucidação estrutural, tem seu uso limitado para a PANI por causa de sua natureza predominantemente amorfa. A energia transferida durante a aplicação de métodos espectroscópicos, por sua vez, pode provocar alterações na configuração molecular por meio de excitação ou ionização, dificultando a interpretação dos dados obtidos (GENIÈS et al., 1990).

Para contornar as dificuldades associadas à determinação da morfologia e estrutura da PANI, pode-se trabalhar com oligômeros curtos de anilina em trabalhos experimentais ou teóricos. Embora as informações obtidas não possam ser totalmente transferidas para cadeias poliméricas, é possível obter algumas indicações úteis, tais como: a contribuição das interações intra e intermoleculares para a organização das macromoléculas de PANI (IVANOVA et al., 2005), propriedades de dinâmica molecular (CHERRAK et al., 2005) e mecanismo de polimerização (ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ et al., 2006).

Os primeiros estudos sobre as propriedades elétricas dos produtos de oxidação da anilina mostravam que este polímero apresentava condutividade entre 10^{-11} e 10^2 S/m (POHL; ENGELHAR, 1962). Estes valores eram, no entanto, difíceis de serem reproduzidos e o número de estudos sistemáticos, até então, era reduzido. As discrepâncias para a condutividade em função de método de síntese foram reduzidas para menos de 10%, pelo emprego de métodos de síntese bem-definidos, utilizando o APS como agente oxidante e ácido sulfúrico em pH 1. Os valores de condutividade assim obtidos ficavam em torno de 10^4 S/m (YU et al., 1967). Em estudo mais recente, Stejskal e Gilbert (2002) reuniram resultados obtidos pelo mesmo protocolo (oxidação estequiométrica de anilina com APS na presença de HCl em meio aquoso, à temperatura ambiente), por oito diferentes pesquisadores de cinco instituições de diferentes países. Embora todos os participantes do projeto tenham se mostrado capazes de preparar a PANI esmeraldina em sua forma condutora, independentemente do nível de experiência profissional, um desvio-padrão de 40% na condutividade elétrica foi encontrado para as diversas amostras obtidas. Desta maneira, os autores concluíram não ser possível atribuir um único valor de condutividade ao material sintetizado pelo método em questão, mas simplesmente a ordem de grandeza para este valor, que era tipicamente de 10^2 S/m, ocasionalmente excedendo 10^3 S/m.

A temperatura em que o material é obtido também é um fator que altera a condutividade: amostras de PANI obtidas a temperaturas mais baixas (0°C), tendem a ser mais ordenadas e, por conseguinte, mais condutoras que aquelas amostras sintetizadas em temperaturas próximas à temperatura ambiente (CHIANG; MACDIARMID, 1986). Em variações mais extremas de temperatura, de 20 a -50°C , não há correlação clara entre temperatura e condutividade, embora os produtos obtidos na temperatura mais baixa, por oxidação com APS, na presença de uma variedade de ácidos, sejam mais cristalinos e exibam menor índice de polidispersividade (STEJSKAL et al., 2004).

A PANI tem grande afinidade com a água, sendo capaz de retê-la em quantidade proporcional a 40% de seu peso, dependendo do método de síntese (DORIOMEDOFF et al.,

1971). A presença de traços de umidade eleva ligeiramente os valores de condutividade, como percebido por Chiang e MacDiarmid (1986), quando registraram a condutividade do sal hidrolórico de PANI esmeraldina em função do tempo de secagem em vácuo dinâmico. Nestas condições, os valores de condutividade diminuíram de $1,2 \times 10^3$ S/m para aproximadamente 4×10^2 S/m em 40h. Acredita-se que a solvatação diminua a interação eletrostática entre os grupos imino protonados e os correspondentes contra-ânions, permitindo conformações com maior grau de coplanaridade e, conseqüentemente, maior condutividade (CHIANG; MACDIARMID, 1986). Este fenômeno pode também ser uma das causas de discrepâncias dos valores de condutividade relatados para produtos obtidos pelas mesmas rotas sintéticas (STEJSKAL et al., 2004).

A insolubilidade e infusibilidade da PANI representavam entraves para aplicações práticas deste polímero. No início dos anos 60 surgiram os primeiros relatos de métodos de solubilização da forma básica da PANI em solventes como a dimetilformamida (DMF) e a piridina (MOHILNER et al., 1962). A solubilidade da PANI em ácido sulfúrico também foi relatada em anos seguintes (ANDREATTA et al., 1988; DORIOMEDOFF et al., 1971). A solubilidade da forma básica da PANI em *N*-metilpirrolidona, reportada pela primeira vez por Angelopoulos e outros (1988), representou um avanço na questão da processabilidade da PANI, pois permitia a manufatura de filmes e fibras a partir de soluções orgânicas. Entretanto, com a PANI base não é condutora, os filmes e fibras produzidos por este método exigiam dopagem posterior ao processamento. Uma solução satisfatória ao problema foi encontrada por Cao, Smith e Heeger (1992). Eles propuseram o uso de ácidos protônicos funcionalizados para dopar a PANI e, simultaneamente, produzir complexos solúveis em solventes orgânicos comuns. Estes ácidos funcionalizados foram generalizados pela fórmula:



A parte aniônica ($M^- - R$) representa a natureza do contra-íon após a formação do complexo com a PANI e o grupo funcional R é escolhido de maneira a ser compatível com o solvente desejado. Os ácidos sulfônicos foram utilizados inicialmente com sucesso e este fenômeno passou a ser referido como “processabilidade induzida por contra-íon”. Dentre os dopantes sulfônicos funcionalizados mais utilizados estão o ($\pm$)-CSA (CAO et al., 1992; MARTENS et al., 1999; RANNOU et al., 1999; STEJSKAL et al., 2004; ZHANG; WAN, 2002) e o ácido 4-dodecilbenzenossulfônico (DBSA) (CAO et al., 1992; STEJSKAL et al., 2004; YIN; RUCKENSTEIN, 2000). Em seu trabalho original, Cao e colaboradores (1992) relataram que a PANI dopada com ($\pm$)-CSA apresentou-se muito solúvel em clorofórmio, *m*-cresol e ácido fórmico à temperatura ambiente, enquanto que amostras de PANI dopada com

SDBS eram muito solúveis em xileno, clorofórmio e *m*-cresol. As condutividades de *pellets* de amostras PANI/(±)-CSA e PANI/DBSA foram de $1,8 \times 10^2$ e $2,6 \times 10^3$ S/m, respectivamente. Estes valores são muito semelhantes aos valores relatados para a PANI dopada com ácidos inorgânicos comuns. De fato, a estabilidade elétrica da PANI/DBSA supera a dos produtos de protonação utilizando HCl, pois processos convencionais de desdopagem com NH_4OH aquoso não conseguem converter totalmente a PANI/DBSA à sua forma básica. Esta resistência à desprotonação se deve, ao menos parcialmente, à interação da porção hidrofóbica do DBSA com as cadeias de PANI. Esta interação dificulta a retirada dos prótons pela base (STEJSKAL et al., 2004). Além destes dois dopantes funcionalizados, uma infinidade de outros ácidos, inclusive, não-sulfônicos, foram testados com relativo sucesso, tais como: ácido pícrico (AHMED, 2002) e vários ácidos dicarboxílicos (ERDEM et al., 2004).

A processabilidade induzida por contra-íon permitiu a fabricação de compósitos por co-dissolução da PANI dopada e matriz polimérica de interesse e abriu novas perspectivas para a pesquisa em metais sintéticos.

2.6 Métodos de preparação em solução e propriedades de compósitos de PANI com polímeros isolantes elétricos.

Pud e colaboradores (2003) dividiram os métodos de preparação de compósitos de PANI em duas grandes categorias: métodos baseados na polimerização *in situ* da anilina em presença de matriz polimérica e métodos baseados na mistura de PANI previamente preparada com a matriz polimérica isolante elétrica. Os dois tipos de métodos serão detalhados a seguir.

2.6.1 Preparação por polimerização *in situ* de anilina na presença de matriz polimérica.

Neste tipo de preparação, os reagentes necessários para a síntese da PANI são acrescentados a um meio contendo a matriz polimérica isolante dissolvida ou emulsionada. Alternativamente, a matriz em estado sólido pode ser impregnada com soluções dos reagentes, servindo de meio para o crescimento das cadeias de PANI ou recobrir eletrodos sobre os quais a anilina é eletroquimicamente oxidada enquanto se incorpora à matriz que envolve o eletrodo.

Partículas coloidais de PANI de diversos tamanhos e formas foram obtidas a baixas temperaturas ($0 - 5^{\circ}\text{C}$) pela oxidação de hidrocloreto de anilina com APS em dispersão aquosa dos seguintes polímeros: HALOFLEX EP 252, um copolímero clorado de látex (BEADLE, 1992); poli (ácido acrílico) (HINO et al., 2006); poli (álcool vinílico) (PVA) (GANGOPADHYAY et al., 2001; HINO et al., 2006; STEJSKAL et al., 1996b) e poli (*N* – vinilpirrolidona) (STEJSKAL et al., 1996b). Os compósitos condutores obtidos apresentaram boa dispersão da polianilina na matriz isolante. O tamanho das partículas e suas propriedades coloidais podem se manter por meses e até anos após a preparação (STEJSKAL et al., 1996b).

Filmes mecanicamente estáveis de compósitos de PANI/PVA puderam ser obtidos a partir de soluções aquosas por método de derrame em placas de vidro. Estes filmes se mostraram eficientes como blindagem para radiação na faixa de microondas (GANGOPADHYAY et al., 2001).

Polímeros insolúveis em água também podem servir de matriz para polimerização *in situ* da PANI em emulsões. Compósitos de PANI/PMMA (YANG; RUCKENSTEIN, 1993) e PANI/poliestireno (PS) (RUCKENSTEIN; YANG, 1993) foram preparados em sistema com uma fase aquosa contendo dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDS) como surfactante e uma fase orgânica insolúvel em água contendo o polímero-matriz e a anilina. A polimerização da anilina acontece pela adição de um agente oxidante dissolvido em solução aquosa de HCl. Filmes compósitos, obtidos após precipitação e processamento por prensagem, apresentaram condutividade de 2×10^2 a 5×10^2 S/m e boas propriedades mecânicas.

Os exemplos anteriormente citados mostram que a abordagem coloidal de preparação de compósitos é uma interessante opção para a síntese de misturas físicas de PANI com matrizes poliméricas isolantes elétricas.

Substratos em forma de folhas flexíveis também podem ser usados como meio para a polimerização *in situ* da PANI. Byum e Im (1993) mergulharam filmes de Nylon-6 impregnadas com anilina em uma solução ácida de APS ou FeCl_3 . Os compósitos resultantes apresentaram condutividade de 1,12 S/m, transparência de cerca de 75% em relação ao filme controle, boa estabilidade ambiental e excelentes propriedades mecânicas. Um método semelhante foi utilizado para a confecção de compósitos de PANI/PMMA e PANI/poli (cloreto de vinila), sendo a anilina previamente dissolvida em um pouco da mesma matriz num solvente adequado e então incorporada ao filme plástico. Os compósitos obtidos apresentaram transparência de 60-70% em 500nm e condutividade entre 10^{-1} e 10^{-2} S/m (WAN et al., 1995).

Na síntese eletroquímica, o monômero, o solvente e o ânion do eletrólito se difundem na matriz polimérica que recobre o ânodo de uma célula eletroquímica. A polimerização ocorre na interface entre o eletrodo e o filme polimérico. O filme compósito resultante pode ser facilmente retirado do eletrodo e lavado. Inúmeros trabalhos mostraram a preparação de compósitos de polianilina com polímeros orgânicos, tais como: poliuretano (PU) (PEI; BI, 1989), poli (estirenosulfonato) (SAWAI, 1990), policarbonato (DOGAN et al., 1992), poli (ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico) (AMP-SA) (LAPKOSKY, 1993), PMMA (KARAKISLA et al., 1996), polissulfona (HU et al., 2006a).

Métodos eletroquímicos de preparação de compósitos apresentam algumas vantagens sobre métodos de polimerização química, tais como: há possibilidade de controle estrito de propriedades da PANI produzida alterando-se as propriedades do meio eletrolítico; os subprodutos de reação são grandemente minimizados; filmes mecanicamente estáveis são obtidos com relativa facilidade. Apesar disso, este método não pode ser usado em grande escala, pois o tamanho da película obtida é equivalente ao tamanho do eletrodo. Outra desvantagem é a necessidade de permeabilidade da matriz polimérica aos eletrólitos e monômero para que haja a deposição da PANI. Em geral, os métodos eletroquímicos são mais adequados para sistemas de pequena geometria, tais como sensores, dispositivos microeletrônicos e baterias (ANAND et al., 1998; HATCHETT et al., 1999; MACDIARMID, 1997).

2.6.2 Métodos utilizando PANI previamente preparada.

A baixa solubilidade e infusibilidade da PANI representam grandes empecilhos para a preparação de compósitos. Diversas abordagens foram relatadas para a solução destes problemas.

A substituição da anilina por monômeros C-alquil-substituídos (LECLERC et al., 1989; WEI et al., 1989) produz derivados de PANI solúveis em solventes orgânicos. Quando os substituintes não são muito volumosos, a condutividade de compósitos destes derivados é suficientemente boa para aplicações específicas. Dentre os derivados C-alquil-substituídos mais estudados estão a poli (*o*-toluidina) (POT) e a poli (*m*-toluidina) (DAO et al., 1989; ANAND et al., 1999). Compósitos de ABS [poli (acrilonitrila-butadieno-estireno)] com POT dopada com ácido pícrico apresentaram limiar de percolação de 3% (m/m), com a condutividade aumentando em três ordens de magnitude nesta concentração. A condutividade

deste compósito chega à saturação em 100 S/m quando a concentração de POT atinge 50% (m/m) (AHMET et al., 2000).

Derivados C-alcoxilados de PANI também foram estudados com respeito à solubilidade e condutividade elétrica. A deslocalização eletrônica nestes derivados é maior que aquela encontrada nos equivalentes C-alquilados, especificamente pela característica doadora de elétrons dos grupos alcóxi por efeito mesômero (MACINNES; FUNT, 1988; RAGHUNATHAN, 1999). Desta maneira, poli (alcoxianilinas) foram sintetizadas por diferentes métodos e utilizadas em compósitos com poli (fluoreto de vinilideno) (MALMONGE; MATTOSO, 1995); poli (epicloridrina - co - óxido de etileno) (HYDRIN - C) (GAZOTTI et al., 1999) e PU (GONÇALVES et al., 1995).

Esta rota de preparação não parece ter atraído a atenção de pesquisadores a partir do ano 2000, de maneira que poucos artigos sobre compósitos de derivados de PANI são encontrados recentemente na literatura.

Compósitos confeccionados por co-dissolução da matriz isolante e PANI, dopada com ácidos orgânicos funcionalizados, apresentam características vantajosas quando comparadas a compósitos de derivados de PANI, dentre estas vantagens estão a alta condutividade e os baixos limites de percolação elétrica. Esta abordagem tem se tornado bastante importante para a preparação destes materiais (HOPKINS et al., 2004).

Muitos fenômenos interessantes ocorrem quando as cadeias de PANI dopada solúvel interagem com o polímero-matriz na qual está inserida. As conformações assumidas pela PANI e sua dispersão na matriz são influenciadas por diversos fatores, tais como: solventes, natureza química do dopante, razão molar entre dopante e PANI, natureza da matriz polimérica e métodos de homogeneização. Estas possíveis mudanças, por sua vez, influenciam a extensão de deslocalização dos carregadores de cargas, as distâncias entre os sítios condutores e a condutividade final do material (LASKA, 2004).

Assim como acontece em filmes puros de PANI, filmes compósitos preparados por derrame de soluções contendo solventes que apresentem pouca interação, como o clorofórmio, apresentam as cadeias de PANI em conformação empacotada. Solventes capazes de agir como dopantes secundários, como o *m*-cresol, favorecem a conformação expandida da PANI e melhoram as propriedades elétricas do material (LASKA, 2004). A utilização destes solventes ajudou a reduzir bastante os limiares de percolação elétrica (HOPKINS et al., 2004; VALENCIANO et al., 2000). Um compósito de PMMA e PANI dopada com CSA, utilizando *m*-cresol como solvente, apresenta a transição isolante-condutor quando a fração em volume de PANI-CSA é cerca de 0,3% (YOON et al., 1995). Este valor é muito menor que o previsto

pela teoria da percolação para cargas com partículas esféricas, como o negro-de-fumo, que é de 16% (STAUFFER, 1985). Naturalmente, o fenômeno de dopagem secundária em compósitos não se restringe a materiais preparados pelo método descrito neste tópico. Compósitos preparados por polimerização *in situ* de PANI também apresentam o mesmo fenômeno (XIE et al., 2001).

Desde o primeiro trabalho que fez o relato da solubilidade de PANI induzida por CSA como contra-íon e subsequente elaboração de compósitos com polímeros isolantes (CAO et al., 1992), uma grande variedade de dopantes funcionalizados foi utilizada para o mesmo fim, tais como ácido 2-naftalenossulfônico (β -NSA) (HOPKINS et al., 2004); ácido fosfônico (PPA) (PLANÈS et al., 1999); hidrogenofosfato de diisooctila (DiOHP) (LASKA, 2004) e ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) (LEYVA et al., 2001, PAN et al., 2005; YONG et al., 2006). Embora a adição destes dopantes seja essencial para a elaboração compósitos, eles também interferem na disposição das cadeias poliméricas em solução e em estado sólido. O DiOHP, por exemplo, favorece a conformação empacotada, de maneira que parte das cadeias de PANI apresenta-se enovelada em filmes de matrizes tão distintas quanto PMMA, nylon 6 e 12, derivados de celulose, PS ou ABS, mesmo quando obtidos por derrame de solução em *m*-cresol (LASKA, 2004). O CSA, por sua vez, favorece a conformação estendida da PANI, de maneira que compósitos de PANI-CSA/acetato de celulose mostram espectros UV-Vis-NIR característicos de conformação estendida para a PANI (LASKA, 2004). Em um outro relato, imagens de microscopia eletrônica de transmissão de compósitos desta mesma matriz, preparada de soluções de *m*-cresol e PANI dopada com PPA, mostram agregações lineares da PANI ocorrendo entre grãos de cerca de 10nm de diâmetro, junto com outras agregações mais compactas (PLANÈS et al., 1999), dados de UV-Vis-NIR não foram mostrados.

A influência da matriz polimérica na conformação da PANI e propriedades do material final não pode ser desconsiderada, quando tentamos entender e/ou prever estas propriedades em compósitos. Laska (2004) dividiu as matrizes poliméricas em dois tipos: um reunindo aquelas matrizes que contêm grupos químicos capazes de formar ligações hidrogênicas, tais como carbonilas, hidroxilas e grupos amina e amida; e um segundo tipo, constituído por matrizes incapazes de tal interação, como as poliolefinas e polidienos. Segundo o mesmo autor, se as moléculas de PANI podem formar ligações hidrogênicas com a matriz, suas conformações seguiram o padrão da matriz, quando estas interações não existirem, a conformação da PANI dependerá apenas do dopante e do solvente utilizados. Assim sendo, quando comparamos a condutividade compósitos de PMMA e de PS com PANI-DiOHP na concentração de 5% (m/m), em *m*-cresol, percebemos que os compósitos de PANI-DiOHP/PS

apresentam condutividades de 2 a 10 vezes maiores. Isto pode ser explicado pela capacidade do PMMA em formar ligações hidrogênicas com os grupos amina da PANI e pela tendência das moléculas desta matriz de assumirem conformação enovelada, induzindo assim ao mesmo tipo de agregação nas cadeias de PANI. O PS, no entanto, não pode formar ligações deste tipo, além do que, tende também a separar-se em fase distinta com muitos outros polímeros. Se esta característica persiste em misturas físicas com a PANI, então a conformação do polímero condutor será predominantemente guiada pelo solvente e dopante (LASKAS, 2004). Fenômeno semelhante foi verificado por Yong e colaboradores (2006) em compósitos de PANI-DBSA com o elastômero poli(butadieno-co-acrilonitrila) (NBR). Os compósitos preparados de amostras de NBR contendo mais mero de acrilonitrila (41,4 e 48,2%, respectivamente) apresentaram condutividades elétricas mais altas (até 1 S/m) do que aqueles preparados com NBR contendo 25,7 e 33% deste mero (10^{-1} S/m).

Na Tabela 1 é apresentada a relação de alguns compósitos obtidos por esta rota e suas condutividades imediatamente acima da concentração de transição isolante-condutor.

Tabela 1. Compósitos de PANI dopada com ácidos funcionalizados elaborados por métodos em solução.

Matriz	Dopante	Solvente	Condutividade (S/m)	Concentração PANI (%m)	Propriedades	Referência
PMMA	CSA	<i>m</i> - cresol	1	2	Filmes transparentes com qualidade óptica.	CAO et al., 1992
PU	β - NSA	HFIP	10^{-1}	2	Filmes flexíveis ligeiramente transparentes	HOPKINS et al., 2004
SBS	DBSA	Tolueno	100	7,5	Filmes condutores transparentes.	LEYVA et al., 2001.
PAN	DBSA	CHCl ₃ /DMSO	10^{-1}	4	Componentes com dispersão em nível nanométrico.	PAN et al., 2005
UHMW-PE	CSA	<i>m</i> -cresol/decalina	1	5	Diminuição no calor de fusão da matriz em aproximadamente 6%. Resistência à tração mantida.	VALENCIANO et al., 2000
NBR	DBSA	CHCl ₃	1	3,2	Matrizes contendo mais meros de acrilonitrila apresentaram melhores propriedades elétricas	YONG et al., 2006

Em 1988, Angelopoulos e co-autores descobriram que a PANI, em sua forma básica, era capaz de se dissolver em *N*-metilpirrolidona (NMP). A fração de baixa massa molar da PANI básica também se dissolve em DMF (GENIÈS et al., 1988).

A solubilidade da PANI em forma básica pode ser aproveitada para a confecção de seus compósitos com matrizes isolantes. Assim, em um trabalho recente (CHEN et al., 2007), compósitos de PVA com PANI dopada por DBSA foram obtidos pela dissolução de PANI base em NMP. Os filmes obtidos apresentavam concentração de PANI de até 0,06% (em massa) e condutividade de $1,7 \times 10^{-2}$ S/m. Compósitos destes mesmos materiais apresentaram condutividades próximas em concentrações muito mais altas de PANI-DBSA, quando preparados por métodos em solução de PANI dopada: $5,5 \times 10^{-1}$ S/m para 6,9% (em massa) de PANI - DBSA (SU; KURAMOTO, 2000). Este fato evidencia a importância do método de preparação nas propriedades finais do material.

Filmes preparados em solução de PANI base em NMP costumam apresentar falta de uniformidade no grau de dopagem. Este problema surge porque os grupos NH da PANI podem formar ligação hidrogênica com os grupos C=O na NMP. Estes grupos C=O podem, por sua vez, formar ligações hidrogênicas com o ácido dopante, diminuindo as chances de efetivação da dopagem (CHEN; LEE, 1993). Uma maneira de contornar este problema é a utilização de matrizes poliméricas ácidas, tais como o poli (ácido acrílico) (HU et al., 1998) e o PS levemente sulfonado (FU et al., 1996), que conferem, ao mesmo tempo, dopagem química uniforme e estabilidade mecânica aos filmes. Este método se mostrou eficiente, apesar da baixa acidez das matrizes poliméricas; o PS sulfonado utilizado no trabalho de Fu e colaboradores (1996) continha apenas 5,3% (em mol) de grupos sulfônicos ácidos, mesmo assim, os complexos macromoleculares formados se mostraram estáveis.

Outro problema apresentado por este método de preparação com NMP como solvente é a baixa termoestabilidade da condutividade dos compósitos obtidos (YIN et al., 1997). Este problema pode decorrer da dificuldade da eliminação total deste solvente, que apresenta ponto de ebulição elevado (245°C). A NMP demonstra também surpreendente capacidade de redução completa da PANI esmeraldina base ao estado de leucoesmeraldina, por aquecimento a $160\text{-}180^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de nitrogênio (AFZALI et al., 1997). Como a leucoesmeraldina é isolante, mesmo o aquecimento moderado em compósitos que contenham resíduos de NMP pode reduzir o percentual de PANI esmeraldina, prejudicando a condutividade do material.

Os relatos até aqui apresentados, embora longe de serem considerados definitivos, demonstram o nível de complexidade envolvido na manufatura de misturas físicas de PANI e seus derivados com matrizes poliméricas. Os inúmeros fatores a serem considerados, durante

o planejamento e execução destes experimentos, torna esta tarefa um grande desafio para pesquisadores teóricos e experimentais.

2.7 Aplicações da PANI em compósitos com polímeros orgânicos.

Desde o primeiro relato da “anilina negra”, por John Lightfoot (LIGHTFOOT, 1863), ficou claro que o interesse nos polímeros de anilina residia grandemente nas perspectivas de seus usos comerciais. Dentre estas perspectivas, estão as boas combinações de baixo custo, leveza, processabilidade e condutividade elétrica. Entretanto aplicações de materiais constituídos de PANI “pura” são dificultadas pela fragilidade apresentada por seus filmes e fibras. Mesmo combinações de dopantes primários funcionalizados e solventes com boas características de dopante secundário não resultaram em materiais suficientemente resistentes para aplicações práticas (CAO et al., 1992; 1995; HOPKINS et al.; 1996). O uso de dopantes com características de surfactantes, tais como o SDS (CARSWELL et al., 2003) e o AMP-SA (LU et al.; 2004; QI et al., 2004) resultou em filmes menos frágeis e com potencial para uso como dispositivos eletrônicos orgânicos (CARSWELL et al., 2003) ou atuadores eletroquímicos (LU et al.; 2004; QI et al., 2004).

O uso de compósitos de PANI com polímeros isolantes permite a fabricação de filmes com propriedades mecânicas superiores aos filmes de PANI “pura”. Entretanto, as propriedades condutoras tendem a piorar, limitando o uso destes compósitos. Assim sendo, a escolha dos componentes e a caracterização do material final, permitem que estas misturas físicas possam ser indicadas para finalidades comerciais específicas, algumas das quais não têm a característica condutora como exigência maior.

Um dos campos mais crescente para a aplicação de compósitos de PANI é a fabricação de membranas para separação e purificação de gases, líquidos e soluções eletrolíticas (AMADO et al., 2004; NAIDU et al., 2005; ORLOV et al., 2003, SU et al., 1997; TISHCHENKO, 2002). Em alguns casos, a condutividade não é fator de relevância para a seletividade, mas sim as alterações morfológicas da membrana, devidas ao estado de oxidação (WEN; KOCHERIGINSKY, 2000) e nível de dopagem da PANI (ANDERSON et al., 1991). Sairam e colaboradores (2006) escreveram uma extensa revisão sobre o tema, na qual apresentavam as possibilidades para o uso de membranas de compósitos de PANI e comparações entre estas e as membranas convencionais, feitas de polímeros termoplásticos. Estes autores concluíram que membranas de PANI apresentam inúmeras vantagens quando

comparadas a membranas convencionais, especialmente em termos de seletividade, fluxo e estabilidade térmica e química.

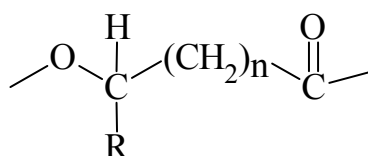
Muitos trabalhos têm mostrado metodologias bem estabelecidas e resultados promissores para outros usos de compósitos de PANI em produtos comerciais. Seria difícil ordená-los aqui por qualquer critério objetivo. Dividindo estas aplicações em grandes áreas, podemos citar: estocagem de energia (COTTEVIEILLE et al., 1999, TSUTSUMI et al., 1997) sensores (HU et al., 2002; JAIN et al., 2005; MATSUGUSHI et al., 2003; MORRIN et al., 2005, NICHOLSON et al., 2001; PACHECO et al., 2003; RAM et al., 2005), atuadores (SANSIÑENA et al., 2003), blindagem eletromagnética (COTTEVIEILLE et al., 1999; YUPING et al., 2006), dispositivos organoeletrônicos (BACKLÜND et al., 2005; MORTIMER, 1999; WESSLING, 1997), proteção de superfícies (WESSLING, 1997), entre outros.

Além das propriedades físico-químicas expostas neste trabalho, a PANI também apresenta boa compatibilidade biológica (SCHMIDT et al., 1997; WANG et al., 1999) e atividade antioxidante, mostrando-se capaz de capturar radicais em solução (GIZDAVIC-NIKOLAIDIS et al., 2004a e b). Além disso, a PANI e seus derivados exibem efeito antioxidante em misturas de borrachas submetidas ao envelhecimento termo-oxidativo (HELALY et al., 1999) e à irradiação com raios gama (ISMAIL et al., 1998). Estas características são desejáveis para substâncias em contato com líquidos biológicos e têm implicações importantes para a inclusão de PANI, em compósitos, para a confecção de artefatos médicos.

PMMA é um polímero conhecido por suas boas propriedades ópticas, físicas e químicas (CHAPIRO, 1962). Este polímero isolante tem larga aplicação na manufatura de artefatos médicos. Nos últimos anos, a irradiação com raios gama tornou-se um método bastante popular de esterilização para esta indústria (PRATT et al., 2006; WOO et al., 1998), tendo enfrentado certa concorrência pela irradiação com feixe de elétrons (WOO; SANDFORD, 2002). No momento, a irradiação com raios gama à dose de 25kGy é a dose-padrão para radioesterilização destes materiais. A esta dose, o PMMA sofre cisões na cadeia principal e conseqüente degradação de suas propriedades físicas (SCHNABEL, 1981). Assim sendo, é importante prevenir os danos causados por este processo. Aquino e Araújo relataram a ação radioprotetora no PMMA de um estabilizante à foto-oxidação, o HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*) em filmes (2004a) e corpos-de-prova (2004b). Estes aditivos parecem interromper a propagação da reação de oxidação por capturar radicais alquil e peróxil (DEXTER, 1989). Sabe-se que o mecanismo aceito para a degradação radiolítica do PMMA é

baseado na formação de radicais, seguida por cisão na cadeia principal (GUILLET, 1987), logo, substâncias que apresentam atividade antioxidante, como a PANI, são bons candidatos para agentes estabilizantes do PMMA. A investigação da ação radioestabilizante da PANI e suas formas dopada e não-dopada sobre o PMMA é um dos principais objetivos deste trabalho.

Outra classe de polímero com crescente importância em aplicações médicas é a dos poli (hidroxialquilatos) (PHAs). Estes poliésteres são acumulados por microorganismos como: *Alcaligenes eutrophus*, *Azobacter vinelandii*, *Escherichia coli* e muitos outros, para reserva de energia (SUDESH et al., 2000). Em geral, estes polímeros são biodegradáveis e termoprocessáveis. Estas propriedades os tornam materiais interessantes para aplicações em artefatos médicos ou em engenharia de tecidos. A estrutura básica dos PHAs é mostrada abaixo.



Um dos PHAs mais importantes comercialmente é o poli (3-hidroxibutirato) ($n = 1$; $R = H$) (PHB). Este poliéster alifático linear acumula-se em muitos tipos de microorganismos (SERAFIN et al., 2003), quando estes são cultivados principalmente sob suprimento excessivo de carbono, fornecido geralmente por carboidratos e em meio deficiente de outros nutrientes, como o nitrogênio (STEINBÜCHEL; FÜCHETENBUSCH, 1998). Há evidências que sugerem que o PHB não é apenas um polímero inerte de estocagem, confinado no interior de microorganismos, mas comporta-se como um biopolímero ubíquo capaz de envolver-se em importantes funções fisiológicas (Reusch, 1995).

O PHB apresenta boas propriedades mecânicas, embora sua excessiva rigidez, causada principalmente por sua semi-cristalinidade (SATO et al., 2004), dificulte parcialmente seus usos. O PHB é utilizado como biomaterial em diversas aplicações, tais como: suportes para proliferação *in vitro* de células (SHISHATSKAYA; VOLOVA, 2004), em blenda com o poli (ácido láctico), para a fabricação de suturas gastrintestinais absorvíveis (FREIER et al., 2002); em compostos de hidroxiapatita como material para o reparo de tecido ósseo (NI; WANG, 2002) e como matriz em implantes para liberação controlada de antibióticos (TURESIN et al., 2001).

Compósitos de PANI e PHAs ainda não são conhecidos na literatura e poderão vir a ter utilidade na área médica, pois estes materiais compartilham propriedades biológicas, como a biodegradabilidade e a biocompatibilidade. Além disso, há a possibilidade de tornar estas misturas condutoras, permitindo o uso em aplicações bastante específicas, como crescimento de células nervosas estimulado por corrente elétrica (SCHMIDT et al., 1997).

2.8 Nanoestruturas de PANI – uma nova fronteira para o estudo de polímeros conjugados.

A síntese convencional de PANI freqüentemente leva a produtos particulados de formato irregular. Mesmo assim, este tipo de material tem sido intensamente testado para as diversas aplicações apresentadas neste trabalho. A possibilidade de conferir à PANI morfologia definida com, no mínimo, uma dimensão característica em escala nanométrica ($< 100\text{nm}$) é de grande interesse, pois é possível que esta característica leve a melhores desempenhos em áreas estabelecidas de atuação e crie novas oportunidades para aplicações. Desta maneira, é necessário estabelecer rotas sintéticas confiáveis, capazes de produzir nanoestruturas em quantidades suficientes para dar suporte ao estudo e aplicação destes materiais.

Nos últimos anos, novos métodos de síntese de PANI em forma de nanoestruturas chamadas “unidimensionais”, tais como nanofibras (HOPKINS et al., 2004; HUANG et al., 2003a; HUANG; KANER, 2004; 2006; ZHANG et al., 2004; 2006) ou nanotubos (KONIUSHENKO et al., 2006; STEJKAL et al., 2006; ZHANG; WAN, 2002; 2005), têm impulsionado a pesquisa na área.

A abordagem química adotada para a obtenção de PANI nanoestruturada unidimensional pode ser dividida nas mesmas categorias gerais vistas para os materiais sem morfologia definida: síntese química oxidativa e síntese eletroquímica oxidativa. A síntese oxidativa pode ser dividida em duas outras categorias: síntese “com molde” (*template*) e síntese “sem molde” (*templateless*). (ZHANG; WANG, 2006).

A síntese “com molde” pode ser realizada com “moldes físicos” (*hard templates*) ou “moldes químicos” (*soft templates*). O método de síntese com “moldes físicos” foi primeiramente proposto por Martin e colaboradores (1990) e envolve a síntese de polímeros condutores, como a PANI e outros, em poros ou canais de determinados materiais, tais como membranas (MARTIN, 1994), zeólitos (WU; BEIN, 1994) ou óxido de alumínio (WANG et al., 2001). Uma das vantagens deste método reside na eficiência em produzir nanoestruturas unidimensionais regulares e orientadas (WANG et al., 2001). As desvantagens são: o longo processo de purificação para a retirada do “molde” e a dificuldade em manter a nanoestrutura intacta e ordenada após este processo (ZHANG; WANG, 2006).

A síntese com “moldes químicos”, também chamada de “auto-organização” (*self-assembly*) utiliza a ação de moléculas que guiam a formação de nanoestruturas unidimensionais, tais como: surfactantes, CSA (ZHANG; WAN, 2002) e SDS (LONG et al.,

2003); DNA (Ma et al., 2004) ou cristais líquidos (JAN et al., 2004). Este método dispensa procedimentos de purificação elaborados. Desta maneira torna-se mais prático e econômico que o método de síntese com “molde físico” e foi utilizado neste trabalho para a obtenção de nanoestruturas de polianilina, com bons resultados (seção 3).

Dentre os métodos de síntese “sem molde” estão a polimerização com semeadura de nanoestruturas (ZHANG et al., 2004), polimerização interfacial (HUANG et al., 2003a; HUANG; KANER, 2004; KING; ROUSSEL, 2005) e a síntese radiolítica (PILLALAMARRI et al., 2005b). O método de polimerização com semeadura é realizado pela adição de pequenas quantidades de estruturas nanofibrilares, como a própria PANI em nanofibras de 50nm, nanotubos de parede simples de 20nm de diâmetro ou hexapeptídios em nanofibras ao meio reacional contendo APS, HCl, e anilina. Este método produz bons rendimentos em nanofibras com diâmetro entre 20 e 60nm, sem a necessidade de procedimentos demorados de purificação. Na polimerização interfacial, a PANI foi produzida com anilina dissolvida na fase orgânica, enquanto o APS, dissolvido em solução diluída de ácido, era adicionado lentamente a esta solução. A polimerização se dá na interface dos dois líquidos imiscíveis, enquanto o produto formado migra lentamente para a fase aquosa. As duas fases são separadas e a PANI é então purificada por filtração e lavagem ou diálise, para gerar nanofibras em pó ou dispersão aquosa. Esta metodologia é muito versátil, pois permite o uso de grande variedade de combinações solvente/dopante, assim como simplicidade de execução. A síntese radiolítica nanofibras de PANI em solução aquosa de anilina/HCl/APS possui apenas um relato na literatura (PILLALAMARRI et al., 2005b). Neste relato, os autores mostraram que a morfologia típica das fibras era de 50-100nm de diâmetro e 1-3 μ m de comprimento. As proporções molares dos componentes da mistura reacional eram de 1 de anilina para 3 de HCl, as proporções de APS ficavam entre 0,02 e 1, ou seja, alguns experimentos utilizaram o oxidante em quantidades equimolares. A reação iniciava-se mesmo na ausência de irradiação, mas não havia formação de nanofibras. A dose de irradiação foi de 3,5kGy em todos os experimentos.

O três métodos de síntese “sem molde” apresentados no parágrafo anterior foram utilizados, com adaptações, para tentativas de obtenção de nanoestruturas unidimensionais neste trabalho. Apenas a polimerização interfacial apresentou resultados satisfatórios nas condições estudadas, como será mostrado nas seções 3 a 5

Na seção 6, mostraremos a confecção de nanocompósitos de PHB/PANI nanofibrilar sintetizada por polimerização *in situ* em emulsão. Estes compósitos apresentaram condutividade na faixa de semicondutores, que apresentou aumento sob efeito de irradiação

com raios gama e boa biodegradabilidade, sendo interessantes candidatos para materiais utilizados na área médica.

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PMMA/POLIANILINA.

Synthesis and morphological characterization of PMMA/polyaniline nanofiber composites. P. L. B. Araujo, E. S. Araujo, R. F. S. Santos, A. P. L. Pacheco, Microelectronics Journal, v. 36, p. 1055-1057, 2005.

Synthesis and morphological characterization of PMMA/polyaniline nanofiber composites

P.L.B. Araújo^a, E.S. Araújo^{b,*}, R.F.S. Santos^b, A.P.L. Pacheco^c

^aUniversidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Brazil

^bUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Energia Nuclear 50740-540 Recife, PE, Brazil

^cCentro Regional de Ciências Nucleares do Recife, CNEN, Brazil

Available online 24 June 2005

Abstract

Poly (methyl methacrylate) (PMMA)/Polyaniline nanofibers composite films were prepared by solution casting. Doped polyaniline self-assembled nanofibers (PANFs) were synthesized by interfacial polymerization performed in an aqueous HCl/dichloromethane biphasic system in the presence of ammonium peroxydisulfate as oxidant agent. Sodium dodecyl sulfate (SDS) was added to the organic phase in order to verify possible modification the morphology the nanostructures when compared with previous reports. Treatment in an ultrasonic bath of PANFs on butanone resulted in a green dispersion (up to 250 mg/dL). Dispersed PANFs were then combined with PMMA/butanone solution. Additional sonication and posterior film cast from solution procedures resulted in slight green PMMA/PANFs 0.15–0.30% (wt/wt) composite films. Film composites were characterized by UV–Vis spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). PANFs powder was investigated by (SEM).

An investigation by viscosity method on molecular structure of neat PMMA exposed to ultrasonic irradiation up to 2 h showed small change (<5%) in the viscosity-average molar mass, M_v (≈ 100 kg/mol). It suggests that mechanical degradation by cavitation does not occur on PMMA under those conditions. Thus, ultrasonic bath treatment is a simple, accessible method for mitigating solubility problems of PANI doped with inorganic acids and improving quality of low concentration PMMA/PANI composites. Application of these composites relies on the radiolytic stabilization effects of PANI on PMMA matrix.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: PANI composites; PMMA; Ultrasound; Self-assembly nanofiber

1. Introduction

Polyaniline (PANI) in one of the most promising electrically conducting polymers because of its good combination of low cost, stability and conductivity [1,2]. Nonetheless, its poor solubility and mechanical properties imply difficulties in possible practical uses of this unique material. Is attempts to overcome these setbacks, several methods to turn PANI into a more tractable polymers have been developed over the years, either by counter-ion induced solubility or melting processibility [1,3–5]. In addition, the use of conducting polymer composites with common insulating polymers has arisen as a way of

combining metal-like electrical conductivity with good mechanical properties of conventional polymers [6–8]. Thus, processible PANI and its blends have great potential use in a vast number of applications [9]. On the other hand, polymer matrix itself might be protected against degradation when blended with conducting polymers: potential antioxidant effect of polyanilines in rubber mixes [10] may be explained by the ability of conducting polymers to act as radical scavengers [11].

In this work, doped polyaniline nanofibers (PANFs) were synthesized through interfacial self-assembly polymerization and subsequently blended with an insulating host, Poly (methyl methacrylate) (PMMA) to produce composite films with low PANFs loads. Using inexpensive inorganic acid rather than functionalised organic acid as doping agent and sonication to aid in dispersion, slight green, visually homogeneous composite films were obtained, that were suitable as probing materials to investigate the radiolytic

* Corresponding author.

E-mail address: esa@ufpe.br (E.S. Araújo).

stabilization effects of PANFs on PMMA matrix. At the moment, experiments are in progress to evaluate these potential effects.

2. Experimental

Aniline monomer, methylene chloride (CH_2Cl_2), butanone, calcium chloride (CaCl_2), ammonium peroxydisulfate (APS), sodium dodecylsulfate (SDS) and HCl were analytical grade. Aniline was vacuum distilled prior to use. Butanone was dried with CaCl_2 and distilled. Other chemicals and commercial PMMA (100 kg/mol) were used as supplied.

Polyaniline was synthesized according to the process developed by Huang and Kaner [12], modified. Briefly, 3.2 mmol of aniline and 0.1 mmol of SDS were dissolved in 10 mL of CH_2Cl_2 . 0.8 mmol of APS was dissolved in 10 mL of 1 M HCl. The two solutions were transferred to a beaker and left to react at room temperature for 24 h. The dark green aqueous phase was then collected and filtered through a Hirsch funnel. The precipitated polymer powder was washed with water and vacuum dried for 48 h at room temperature. Yields were around 10% (wt).

PMMA/PANFs composite films were made as follows: appropriate amount of PANFs powder was sonicated in butanone (up to 250 mg/dL) for 5–10 min in an ultrasonic bath (Quimis, 40 kHz) at room temperature. The butanone containing the dispersed PANFs was then combined with a 6 g/dL PMMA/butanone solution. This mixture was sonicated for an additional 1 h under the same previous conditions. 0.1–0.2 mm in thickness composite films containing 0.15–0.30% (wt/wt) PANFs were obtained from this resulting mixture by solution casting method.

Scanning Electronic Microscopy (SEM, JEOL 6360) characterization of PANFs and PMMA/PANFs composite films were performed on gold-coated samples. UV–Vis characterization of the composite films was done with a Perkin–Elmer spectrophotometer (Lambda-6). Viscosity-average molar mass (M_v) of PMMA samples exposed 0–2 h to ultrasound waves was determined with an Ostwald viscometer at 25 °C using 0.3–2.5 g/dL butanone solutions [13].

3. Results and discussion

Nanostructures of polyaniline were obtained through an interfacial polymerization method [12], which was modified in this work. A common surfactant, SDS, was added to the aqueous phase in order to assess possible alterations on morphology of PANFs. Fig. 1(a) shows fibers or rods with diameters ranging from 100 to 150 nm and 400 to 500 nm in length. Previous report of HCl doped PANI polymerized by interfacial method produced nanofibers with average diameter about 30 nm [12]. However,

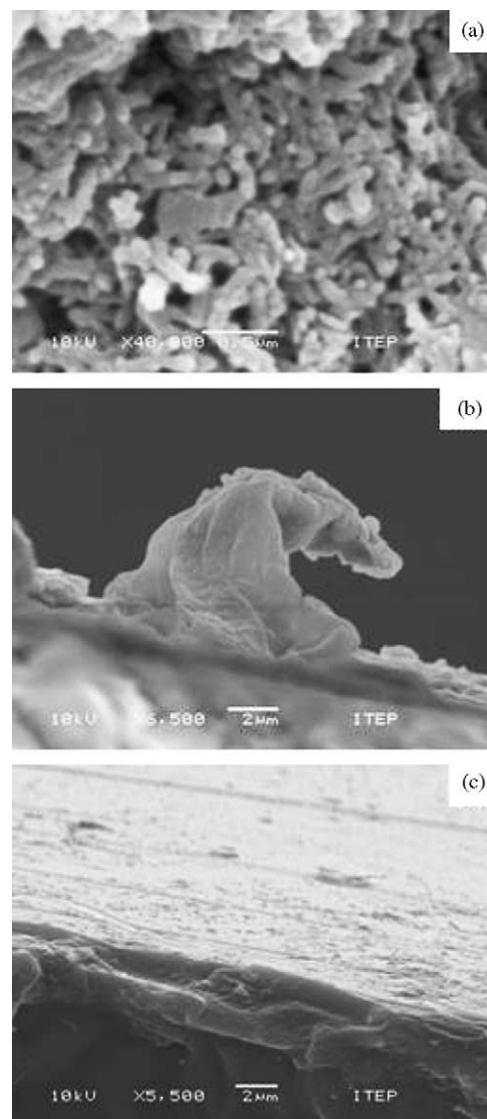


Fig. 1. SEM images of PANI powder, PMMA/PANI composite and PMMA films: (a) PANFs synthesized through self-assembly interfacial polymerization method, (b) PMMA/PANFs 0.3% (wt/wt) film surface and side view (c) neat PMMA film surface and side view.

one-phase self-assembly polymerization reaction resulted in fibrous structures with average diameters of 150 nm. Intriguingly, the presence of surfactants had little effect on the shape and size of the obtained nanostructures [14].

In the present work, composite films were prepared by blend solution method. In order to improve dispersion characteristics, short sonication sessions at room temperature were performed PANFs and PMMA/PANFs suspensions. To evaluate mechanical degradation caused by ultrasonic waves, dependence of viscosimetric molar mass with time of sonication was determined as described above. No appreciable changes (<5%) of the initial M_v value (100 kg/mol) could be detected, although PMMA mechanochemical degradation induced by ultrasound have been reported in recent years [15,16].

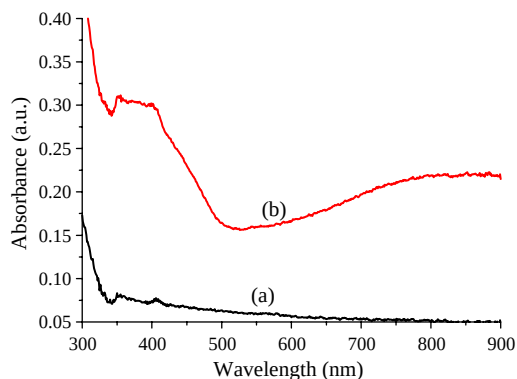


Fig. 2. UV–Vis spectra of (a) PMMA film and (b) PMMA/PANFs 0.15% (wt/wt) composite film.

SEM analysis of the films obtained showed that it was not possible to break up all the entanglements of the PANFs by the dispersion process used, although the exposure to ultrasound in butanone lead to a good improvement in the dispersion of the nanostructures. Initial PANFs agglomerates collected by filtration were up to a few millimeters in width. After sonication dispersion, bundles of fibers of 5 μm of diameter could be seen arising from the film surface (Fig. 1(b)). A neat PMMA film electron micrography, with approximately the same magnification is provided for comparison (Fig. 2(c)).

Fig. 2 shows UV–Vis electronic absorption spectra of neat transparent PMMA film (a) and PMMA/PANFs 0.15% (wt/wt) composite film (b). The light green colored composite film showed good transparency. An absorption peak at ~ 365 nm due to a π – π^* transition of the benzene ring and two absorption bands at ~ 420 nm and around 800–850 nm, assigned to polaron band transitions [17], confirm that PANFs remained in the emeraldine salt state after being imbedded into the polymer matrix.

4. Conclusions

Polyaniline nanofibers doped with HCl (PANFs) with average diameters of 100–150 nm were synthesized by

interfacial self-assembly method. PMMA/PANFs composite films at low filler concentrations with good transparency were achieved by dispersion of the nanostructures using sonication. Alterations on PMMA backbone due to cavitation did not occur.

Acknowledgements

We would like to thank Brazilian Research Council (CNPq) and the NanoSemiMat network for financial support.

References

- [1] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Metals* 48 (1992) 91.
- [2] A.A. Pud, *Synth. Metals* 66 (1994) 1.
- [3] A.J. Heeger, *Synth. Metals* 57 (1993) 3471.
- [4] O.T. Ikkala, J. Laakso, K. Väkiparta, E. Virtanen, H. Ruohonen, H. Järvinen, T. Taka, P. Passiniemi, J.E. Osterholm, Y. Cao, A. Andreatta, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Metals* 69 (1995) 97.
- [5] E. Erdem, M. Karakişla, M. Saçak, *Eur. Pol. J.* 40 (2004) 785.
- [6] M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz, J. Bargon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 15 (1984) 1015.
- [7] C.O. Yoon, M. Reghy, D. Moses, A.J. Heeger, *Synth. Metals* 63 (1994) 47.
- [8] G.R. Valenciano, A.E. Job, L.H.C. Mattoso, *Polymer* 41 (2000) 4757.
- [9] D. Cotteville, A. Le Méhauté, C. Challiouí, P. Mirabeau, J.N. Demay, *Synth. Metals* 101 (1999) 703.
- [10] F.M. Helay, W.M. Darwich, M.A. Abd El-Ghaffar, *Polym. Degrad. Stab.* 64 (1999) 251.
- [11] M. Gizdavic-Nikolaidis, J. Travas-Sejdic, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, P.A. Kilmartin, *Synth. Metals* 140 (2004) 225.
- [12] J. Huang, R.B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 851.
- [13] J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1989, p. 77.
- [14] Z. Zhang, Z. Wei, M. Wan, *Macromolecules* 35 (2002) 5937.
- [15] G. Madras, V. Karmore, *Pol. International* 50 (2001) 683.
- [16] G. Schmidt-Naake, M. Drache, M. Weber, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 2232.
- [17] O.T. Ikkala, L.O. Pietila, L. Ahjopado, H. Osterholm, J. Passiniemi, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 9855.

4 NANOFIBRAS DE POLIANILINA COMO UM NOVO AGENTE ESTABILIZANTE À RADIAÇÃO GAMA PARA PMMA

Polyaniline nanofibers as a new gamma radiation stabilizer agent for PMMA. P. B. L. Araujo, R. F. S. Santos, E. S. Araujo, Express Polymer Letters, v. 1, p. 385-390, 2007. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2007.54

Polyaniline nanofibers as a new gamma radiation stabilizer agent for PMMA

P. L. B. Araujo¹, R. F. S. Santos², E. S. Araujo^{2*}

¹Laboratório de Produtos Naturais Bioativos, DQ/UFRPE, Av. Dom Manoel de Medeiros, s/n, 52171-900 Recife, PE, Brazil

²Laboratório de Polímeros, DEN/UFPE, Av. Prof. Luis Freire, 1000, 50.740-540, Recife, PE, Brazil

Received 8 February 2007; accepted in revised form 15 May 2007

Abstract. Polyanilines are reported to exhibit stabilizing effects in rubber mixtures submitted to gamma-irradiation and thermo-oxidative treatment. Such abilities may be explained by their action as radical scavengers. Since radical formation followed by main chain scission is a widely accepted mechanism for radiolytic degradation of PMMA, polyaniline is a promising additive for commercial plastics submitted to radiosterilization processing. In this work, we investigated the ability of polyaniline emeraldine salt nanofibers (PANF-HCl) in preventing radiation damage on PMMA matrix. Effects of gamma-irradiation on PMMA/PANF-HCl composites films were assessed by comparison of the variation of viscosity-average molar mass (M_v) of PMMA at 25 kGy dose when compared to commercial PMMA films. Samples containing 0.15% PANF-HCl (wt/wt) retained 92% of the initial M_v after irradiation while control sample presented 42% of M_v retention. When exposed to 60–200 kGy doses, PANF-HCl embedded into PMMA matrix preserved their oxidation state but started to exhibit mild deprotonation. PANF-HCl nanofibers were characterized by Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). PMMA/PANF-HCl composites films were characterized by SEM and UV-VIS spectroscopy.

Keywords: nanomaterials, polyaniline, PMMA, gamma-irradiation, stabilization

1. Introduction

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is a high transparent common polymer, presenting excellent mechanical and chemical properties [1]. PMMA is widely used for manufacturing of medical and dental supplies. Gamma irradiation is one of the most popular methods for sterilization of plastic medical devices, typically performed at 25 kGy sterilization dose [2]. When exposed to gamma-irradiation, PMMA undergoes radiolytic degradation by the formation of radicals followed by main chain scission and subsequent loss of mechanical properties [3]. While many additives have been used to protect polymers from thermo and photo-oxidative degradation [4–6], very little information on addi-

tives for radiolytic stabilization of PMMA has been published. In 1960, Charlesby observed that substances such as urea, di-m-toluythiourea, aniline, 8-hidroxyquinoline and benzoquinone, in 10% (wt/wt), acted as protective agents against PMMA degradation caused by gamma irradiation [7]. Kolninov and Kolesnikova [8] showed that N,N,N',N'-tetramethyl-4, 4'-diaminodiphenyl methane (Am) inhibited radiation induced degradation in PMMA matrix. Aquino and Araujo reported radio-protective action of a common photo-oxidative stabilizer, HALS (Hindered Amine Light Stabilizer), in PMMA films [9] and test specimens [10]. Both HALS [11] and Am [8] additives are believed to interrupt oxidative propagation reaction by scav-

*Corresponding author, e-mail: elmo@pesquisador.cnpq.br
© BME-PT and GTE

enging of alkyl radicals. Substances presenting similar antioxidant activities are suitable candidates for radiostabilizing agents.

Polyanilines and other intrinsically conducting polymers (ICPs) present well-reported metal-like characteristics [12–16]. In addition, polyanilines exhibit antioxidant effect in rubber mixtures submitted to gamma-irradiation [17] and thermo-oxidative aging [17, 18]. Some reports show ICPs as biocompatible [19–22], biodegradable [22] and radical scavengers [23, 24] as well. Those important characteristics turn ICPs into attractive targets for studies of radiostabilizing effects on PMMA matrix.

In this work, we report a novel application of a conducting polymer, polyaniline, as radio-protecting for a conventional radio-sterilizable polymer, PMMA. Nanofibers of HCl doped polyaniline (PANF-HCl) were used at low amounts (0.15–0.30% (wt/wt)) into physical mixtures with commercial PMMA. Effects of gamma-irradiation on viscosity-average molar mass of commercial PMMA and PMMA/PANF-HCl composite showed that nanostructured PANI is an efficient protective agent against structural damage caused by gamma radiation.

2. Experimental

Aniline monomer, ammonium peroxydisulfate APS, butanone, calcium chloride (CaCl_2), hydrochloric acid (HCl), methylene chloride (CH_2Cl_2) and sodium dodecylsulfate (SDS) were of analytical grade. Aniline was vacuum distilled prior to use. Butanone was dried with CaCl_2 and distilled. Other chemicals and commercial PMMA (Acrigel, 100 kg/mol, RESARBRAS ACRILICOS, Brazil) were used as received.

HCl doped Polyaniline nanofibers (PANF-HCl) was synthesized through interfacial self-assembly polymerization according to Huang and Kaner [25], modified by the introduction of SDS as a surfactant agent [26]. Briefly, An (298 mg) and SDS (30 mg) were mixed with CHCl_3 (10 ml) and placed in a 50 ml beaker. 10 ml of a 1M HCl aqueous solution containing 182 mg of APS was gently added dropwise to the CHCl_3 solution, in order to prevent extensive mixing of the layers. The reaction was allowed to proceed overnight at room temperature. Precipitated material was filtered through a Hirsch funnel, washed with deionized distilled water and

dried in a desiccator. Yields were around 1 mg of PANI-HCl per 10 mg of An reagent. PMMA/PANF-HCl mixtures were made as previously described [26]. In short, PANF-HCl dispersions in butanone (up to 250 mg/dl) were obtained after 5 to 10 min of sonication treatment of PANF-HCl powder mixed with this solvent, at room temperature (ultrasonic bath Quimis, 40 kHz). The obtained dispersions were combined to appropriate volume of a 6 g/dl PMMA/butanone solution and sonicated for 1 h at the same previously described conditions. 0.1 mm in thickness films containing 0.15 and 0.30% (wt/wt) PANF-HCl were obtained by casting from resulting mixture solution on glass plates. For comparison, PMMA in butanone solutions were sonicated for 1 h and PMMA film was also obtained by casting these solutions.

PMMA films and composite films were irradiated at 25 and 60 kGy dose in a gammacell irradiator (^{60}Co) at 3.84 kGy/h dose rate.

Scanning Electronic Microscopy (SEM, JEOL 6360) characterization of PANF-HCl, PMMA and PMMA/PANF-HCl was performed on gold-coated samples. Films thickness was measured by SEM on cross-section view of cryofractured samples. Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) characterization was obtained from crushed neat PANF-HCl powder placed on patches. Spectrum was performed in an ABB spectrophotometer using a FTLA 2000-100 accessory, with 300 scans, over a 4000–400 cm^{-1} region and a 4 cm^{-1} resolution. UV-Vis characterization of PMMA and PMMA/PANF-HCl films was done in a Perkin-Elmer spectrophotometer (Lambda-6). Viscosity-average molar mass (M_v) of PMMA and PMMA/PANF-HCl samples was determined with an Ostwald viscometer at 25°C using 0.3–3.8 g/dl butanone solutions through Mark-Houwink's equation: $[\eta] = K M_v^a$, where $[\eta]$ – intrinsic viscosity, $K = 6.8 \cdot 10^{-5} \text{ dl/g}$, $a = 0.72$ [27].

3. Results and discussion

Fine dark green powder of HCl Doped Polyaniline was obtained through an interfacial polymerization method in presence of SDS surfactant. SEM images of the final reaction product show fibrillar or rod-type nanostructures, with diameters ranging from 100 to 150 nm (Figures 1a and 1b). In the presence of SDS, PANF-HCl were thicker than those made in the absence of this surfactant [26]. Such charac-

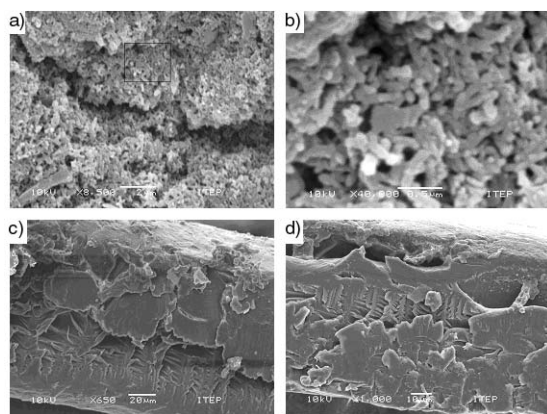


Figure 1. SEM images of: uncrossed PANF-HCl powder shows firmly packed aggregates of fibers or rods (a); higher magnification image of the region delimited by the square on Figure 1a (b); cross-sectional view of non-irradiated cryofractured PMMA/PANF-HCl film (0.3% (wt/wt)) (c) and neat PMMA film (d)

teristic may be desirable to ease the breaking up of the entanglements and to achieve a more homogeneous composite. Cross-section views of non-irradiated PMMA/PANF-HCl (0.3% (wt/wt)) (Figure 1c) and PMMA (Figure 1d) did not show any differences, probably due to the low PANF-HCl loads used in this work.

DRIFTS characterization of PANF-HCl exhibits bands at 1620 cm^{-1} attributed to C=N and C=C stretching of the quinoid diimine unit. C–C aromatic ring stretching of the benzenoid diamine unit appears at 1526 cm^{-1} and secondary aromatic amino group C–N stretching vibrations are shown at 1355 cm^{-1} . Each one of these bands is shifted approximately 60 cm^{-1} to higher wavenumber when compared to previous data obtained from HCl doped PANI by conventional FTIR method [28, 29]. However, the presence of ~ 1600 and $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ bands implies the presence of amine and imine units in the molecular structure of PANF-HCl. Based on previous reports, the absorption intensity ratio of these two bands is an indicative of the oxidation state of the polymer [28, 30], as shown in the Equation (1):

$$R = \frac{I_{1620}}{I_{1526}} \quad (1)$$

From absorption intensity measured in DRIFTS data, R is equal to 1.05. This value identifies the emeraldine oxidation state of polyanilines [30]. Figure 2 shows the diffuse reflection IR spectra of PANF-HCl powder.

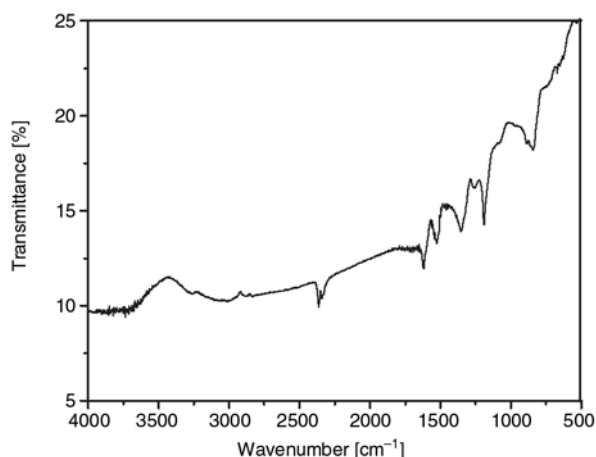


Figure 2. Diffuse reflection IR spectrum of neat PANF-HCl

Table 1. Variation of relative molar mass (M_v/M_{v0}) and protection index P [%] on irradiated polymeric system: PMMA + additive

a) PANF-HCl composite films irradiated at 25 kGy dose ¹			
PANF-HCl [% (wt/wt)]	M _{v0} ·10 ⁻³ [g/mol]	M _v /M _{v0} [%]	P [%]
0.15	90	92	93
0.30	86	48	22
Control	98	42	–

b) HALS additivated PMMA films irradiated at 30 kGy dose ²				
HALS type	Additive [% (wt/wt)]	M _{v0} ·10 ⁻³ [g/mol]	M _v /M _{v0} [%]	P [%]
TINUVIN 622 ³	0.30	137	96	70
	0.60	144	96	68
Control		155	87	–

¹This work, ²Reference [31], ³Reference [9]

PMMA/PANF-HCl composite films prepared as previously mentioned were approximately 0.1 mm in thickness, stiff, slightly green, transparent and visually homogeneous. In order to assess possible radiostabilizing effects of PANF-HCl on PMMA matrix, films containing 0.15 and 0.30% PANF-HCl (wt/wt) were submitted to gamma irradiation at 25 kGy dose. Variation on viscosity-average molar mass before (M_{v0}) and after irradiation (M_v) showed that PANF-HCl containing samples underwent less degradation than control sample. Nevertheless, radio-protective actions decreased markedly when PANF-HCl concentrations increased from 0.15% to 0.30% (wt/wt) (Table 1). Radio-protective action of PANF-HCl can be seen by comparison of α value (Equation 2), i. e. the number of main chain scissions per original molecule after irradiation:

$$\alpha = \frac{M_{v_0}}{M_v} - 1 \quad (2)$$

were M_{v_0} is the molar mass of non-irradiated polymer and M_v is the molar mass after irradiation. From these values is possible to calculate the inhibition factor, $P[\%]$ (Equation 3), which indicates the reduction in yield of chain scissions in PMMA macromolecules containing PANF-HCl into polymer system:

$$P [\%] = \frac{\alpha_c - \alpha_a}{\alpha_c} \cdot 100 \quad (3)$$

where α_c is the number of main chain scissions per original molecule in control samples and α_a in a given additivated sample, both irradiated at the same dose.

Composite containing 0.15% PANF-HCl (wt/wt) retained 92% of its initial molar mass after irradiation while control sample presented 42% of retention. PMMA/0.30% PANF-HCl composite films showed M_v/M_{v_0} ratio near to control value. In this case, PANF-HCl overload had an adverse effect on PMMA radioprotection. An excess amount of additive may act as an impurity that antagonizes the beneficial effect of the additive itself. The same phenomena could be observed when a type HALS additive, TINUVIN 622® [9], referred in the original work as *D* type, was used as radioprotective agent for PMMA in concentration higher than the optimum concentration of 0.30% [31] (Table 1b). $P[\%]$ values for PMMA/PANF-HCl (0.15% (wt/wt)) and PMMA/HALS (0.30% and 0.60% (wt/wt)) films show again higher protective action of PANF-HCl when compared to TINUVIN 622®, 93% and 70% and 68%, respectively (Table 1a and 1b). It is important to notice that PMMA control sample presented in the results of Table 1b was initially more resistant to radiation damage than the control sample used in this work (Table 1a).

PMMA/0.15% PANF-HCl composite films were irradiated at 60 to 200 kGy doses in order to verify possible alterations on PANF-HCl spectroscopic response on doses higher than the standard sterilization dose. UV-Vis absorption spectra of irradiated and non-irradiated composites are shown in Figure 3. PANF-HCl composite films showed three absorption bands at ~365, ~420 and 800–850 nm wavelength. These bands are typical of protonated form of polyaniline in the emeraldine oxidation

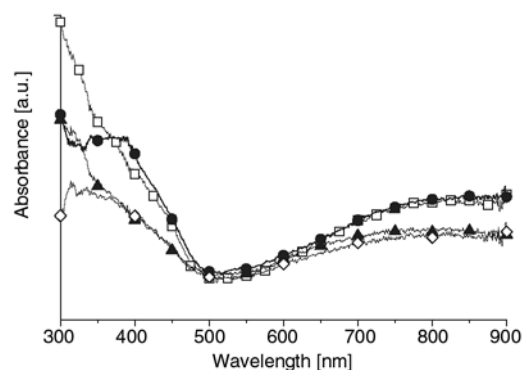


Figure 3. UV-Vis spectra. PMMA/PANF-HCl (0.15% (wt/wt)) composites films normalized by thickness and respective spectra of neat PMMA films. Non-irradiated (—●—) and irradiated at 60 kGy (—□—), 100 kGy (—▲—) and 200 kGy (—◇—)

state. The first absorption band is assigned to a π – π^* transition of the benzenoid ring and the other two bands are associated with the polaron transitions [32]. The free carrier tail exhibited in the red/NIR region of these spectra is also observed when polyaniline doped with *d,l*-camphorsulfonic acid is exposed to secondary dopant [33]. UV-vis of dispersions of polyaniline nanoparticles prepared in the presence of SDS showed similar feature [34]. The occurrence of carrier tail is attributed to the expansion of the molecular coil of polyanilines induced by secondary dopants. This effect persists even in blends of polyaniline with common polymers [33]. Bands around 340 and 390 nm are probably from additives present on commercial PMMA. These bands markedly decrease in irradiated neat films (data not shown).

After irradiation at 60 kGy, polaron bands at ~420 nm and 800–850 nm showed small decrease in intensity. This trend is confirmed by spectra of 100 and 200 kGy irradiated composite films. In addition there was a small increasing of absorption around 650–750 nm when compared to 800–850 nm bands. These data suggest that the irradiation initiated a process of deprotonation in PANF-HCl. Similar effects were reported to PMMA/polyaniline blends subjected to heat treatment in temperatures above 100°C [35].

4. Conclusions

It can be stated that polyaniline nanofibers doped with HCl (PANF-HCl), synthesized by the method described in this work, it is an effective protection

agent against radiation damage on PMMA matrix, PMMA/0.15% PANF-HCl composite film exhibited a inhibition factor of 93% at the sterilization dose of 25 kGy. When exposed to 60–200 kGy doses, PANF-HCl embedded into the matrix preserved their oxidation state but started to exhibit mild deprotonation.

The radiostabilizing capacity of PANF-HCl has significant implications on the use of polymer composites as biomaterials. Considerable work remains to be done, in order to determinate and fully understand the mechanism of PANF-HCl protection on PMMA matrix.

References

- [1] Chapiro A.: *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. John Wiley & Sons, New York (1962).
- [2] Woo L., Ling M. T. K., Ding S. Y., Westphal S. P.: Effect of ionizing radiation on the thermal oxidative stability of medical polymers. *Thermochimica Acta*, **324**, 179–185 (1998).
- [3] Guillet J.: *Polymers photophysics and photochemistry*. Cambridge University Press, New York (1987).
- [4] Agnelli J. A. M.: *Degradação de Estabilização de Polímeros*. UFSCAR, São Paulo (1988).
- [5] Gächter R., Müller H.: *Plastics Additives Handbook*. Hanser Publishers, Munich (1990).
- [6] Smoliak L. Y., Prokopchuk N. R.: Estimation of parameters that correlate molecular structure of hindered amines with their stabilizing efficiency. *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 169–172 (2003).
- [7] Charlesby A.: *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, New York (1960).
- [8] Kolninov O. V., Kolesnikova V. V.: ESR study of stable *N,N,N',N'*-tetramethyl-4,4'-diaminediphenylmethane radicals in solid solutions. *High Energy Chemistry*, **35**, 328–334 (2001).
- [9] Aquino K. A. S., Araujo E. S.: Uso de aditivos comerciais tipo *HALS* na estabilização radiolítica em filmes de PMMA nacional. *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, **6**, 45–52 (2004).
- [10] Aquino K. A. S., Araujo E. S.: Caracterização estrutural do poli(metacrilato de metila) nacional estável à radiação gama: espectroscopia, propriedades óticas e viscosimetria. *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, **6**, 107–115 (2004).
- [11] Mark H. F., Bikales N., Overberger C. G., Menges G.: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York (1989).
- [12] MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F., Somasiri N. L. D., Epstein A. J.: *Conducting Polymers*. Reidel, Dordrecht (1986).
- [13] Cotevieille D., le Méhaut A., Challioui C., Mirabeau P., Demay J. N.: Industrial applications of polyaniline. *Synthetic Metals*, **101**, 703–704 (1999).
- [14] Pron A., Rannou P.: Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, **27**, 135–190 (2002).
- [15] Bäcklund T. G., Sandberg H. G. O., Österbacka R., Stubb H., Mäkelä H., Jussila S.: Towards all-polymer field-effect transistor with solution processable materials. *Synthetic Metals*, **148**, 87–91 (2005).
- [16] Reece D. A., Ralph S. F., Wallace G. G.: Metal transport studies on inherently conducting polymer membranes containing cyclodextrin dopants. *Journal of Membrane Science*, **249**, 9–20 (2005).
- [17] Ismail M. N., Ibrahim M. S., Abd El-Ghaffar M. A.: Polyaniline as an antioxidant and antirad in SBR vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, **62**, 337–341 (1998).
- [18] Helaly F. M., Darwich W. M., El -Ghaffar A.: Effects of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 251–257 (1999).
- [19] Schmidt, C. E., Shastri V. R., Vacanti J. P., Langer R.: Stimulation of neurite outgrowth using an electrically conducting polymer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **94**, 8948–8953 (1997).
- [20] Garner B., Hodgson A. J., Wallace G. G., Underwood P. A.: Human endothelial cell attachment to and growth on polypyrrole-heparin is vitronectin dependent. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **10**, 19–27 (1999).
- [21] Kamalesh S., Tan P., Wang J., Lee T., Kang E. T., Wang C. H.: Biocompatibility of electroactive polymers in tissues. *Journal of Biomedical Materials Research*, **52**, 467–478 (2000).
- [22] Rivers T. J., Hudson T. W., Schmidt C. E.: Synthesis of a novel, biodegradable electrically conducting polymer for biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, **12**, 33–37 (2002).
- [23] Gizdavic-Nikolaidis M., Travas-Sejdic J., Kilmartin P. A., Bowmaker G. A., Cooney R. P.: Evaluation of antioxidant activity of aniline and polyaniline. *Current Applied Physics*, **4**, 343–346 (2004).
- [24] Gizdavic-Nikolaidis M., Travas-Sejdic J., Kilmartin P. A., Bowmaker G. A., Cooney R. P.: Conducting Polymers as free radical scavengers. *Synthetic Metals*, **140**, 225–232 (2004).
- [25] Huang J., Kaner R. B.: A general chemical route to polyaniline nanofibers. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 851–855 (2004).
- [26] Araujo P. L. B., Araujo E. S., Santos R. F. S., Pacheco A. P. L.: Synthesis and morphological characterization of PMMA/polyaniline nanofiber composites. *Microelectronics Journal*, **36**, 1055–1057 (2005).
- [27] Brandrup J., Immergut E. H.: *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, New York, (1989).
- [28] Abdiryim T., Xiao-Gang Z., Jamal R.: Comparative studies of solid state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. *Materials Chemistry and Physics*, **90**, 367–372 (2005).

- [29] Kulkarni M. V., Viswanath A. K., Marimuthu R., Seth T.: Spectroscopic, transport, and morphological studies of polyaniline doped with inorganic acids. *Polymer Engineering and Science*, **44**, 1676–1681 (2004).
- [30] Huang L-M., Wen T-C., Gopalan A.: Synthesis and characterization of soluble conducting poly (aniline-co-2, 5-dimethoxyaniline). *Materials Letters*, **57**, 1765–1774 (2003).
- [31] Aquino, K. A. S. Estabilização Radiolítica do Poli(metacrilato de metila) utilizando aditivos comerciais. Master Dissertation, Federal University of Pernambuco, Brazil, 2000.
- [32] Stejskal J., Kratochvíl P., Radhakrishnan N.: Polyaniline Dispersions 2. UV-Vis absorption spectra. *Synthetic Metals*, **61**, 225–231 (1993).
- [33] MacDiarmid A. G., Epstein A. J.: The concept of secondary doping as applied to polyaniline. *Synthetic Metals*, **65**, 103–116 (1994).
- [34] Kim B-J., Oh S-G., Han M-G., Im S-S.: Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions. *Synthetic Metals*, **122**, 297–304 (2001).
- [35] Yang C. Y., Reghu M., Heeger A. J., Cao Y.: Thermal stability of polyanilines network in conduction polymer blends. *Synthetic Metals*, **79**, 27–32 (1996).

5 EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM COMPÓSITOS DE
PMMA/NANOFIBRAS DE POLIANILINA

Effects of gamma irradiation on PMMA/polyaniline nanofibre composites. P. L. B. Araujo, K. A. S. Aquino, E. S. Araujo, International Journal of Low Radiation, v. 4, p. 149-160, 2007.

Effects of gamma irradiation on PMMA/polyaniline nanofibre composites

Patricia L.B. Araujo

Laboratório de Síntese de Compostos Bioativos (DQ/UFRPE)
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Av. Dom Manoel de Medeiros, s/n
50.171-000 Recife, PE-Brazil
E-mail: pat.araujo@dq.ufrpe.br

Katia A.S. Aquino and Elmo S. Araujo*

Grupo Aplicações das Radiações em
Sistemas Poliméricos (DEN/UFPE)
Av. Prof. Luis Freire, 1000
50.740-540 Recife, PE-Brazil
Fax: 055-81-21268250
E-mail: aquino@ufpe.br
E-mail: esa@ufpe.br
*Corresponding author

Abstract: Polyaniline (PANI) presents promising antioxidant and radical-scavenging properties. Substances having these characteristics are good candidates for radioprotecting agents. In this work, nanofibres of polyaniline emeraldine doped with ($\pm$)-camphor-10-sulfonic acid (PANI-($\pm$)-CSA) were prepared by self-assembly method under 'silent' and sonochemical conditions. PANI emeraldine base (PANI-EB) nanofibres were obtained after dedoping with NH_4OH and were used as additives in films of commercial PMMA, in order to investigate radiostabilising effects on the PMMA matrix. Films containing aniline (An) and PANI-EB grains were also prepared for comparison. Variations in viscosity-average molar mass (Mv) at a 25 kGy dose showed that samples containing aniline, PANI-EB nanofibres or grains in amounts of 0.15% (wt/wt) underwent less degradation than the control sample. In addition, PMMA/PANI-EB nanofibres and PMMA/An at 0.15% (wt/wt) showed a smaller number of scissions per original molecule (α) than control samples in the 25–75 kGy dose range. Spectroscopic characterisation (FTIR, UV-Vis) and scanning electron microscopy (SEM) of PANI samples were also performed.

Keywords: polyaniline nanofibres; PMMA composites; radiation; self-assembly; carbon nanotubes seeding; ultrasound; stabilisation; viscosity.

Reference to this paper should be made as follows: Araujo, P.L.B., Aquino, K.A.S. and Araujo, E.S. (2007) 'Effects of gamma irradiation on PMMA/polyaniline nanofibre composites', *Int. J. Low Radiation*, Vol. 4, No. 2, pp.149–160.

Biographical notes: Patricia Lopes Barros de Araujo received her BS in Industrial Chemistry from the Federal University of Paraiba (UFPB) in 1987 and her MS in Biochemistry from the Federal University of Pernambuco

(UFPE) in 1994. She joined the Federal Rural University of Pernambuco (UFRPE) in 1993 as a Lecturer and is currently finishing her PhD studies in Nuclear Science and Technology at UFPE. Her research is focused on the synthesis of nanostructured polymers and applications of ionising radiation in polymer nanocomposites.

Katia Aparecida da Silva Aquino received her DSc and MS degrees at the Federal University of Pernambuco with a major in Nuclear Technology and a minor in Applications of Radioisotopes. She currently works at UFPE, where she teaches chemistry at the Education Department and conducts experimental research at the Nuclear Energy Department. Her investigations include effects of gamma irradiation on the properties of polymer and polymer blends used in medical supplies.

Elmo Silvano de Araujo joined the UFPE in 1993 and is currently a Full Professor in the Nuclear Energy Department/Polymer Group. He graduated in 1986 with a BS in Physics from UFPB and received an MS (UFPE) in 1991 and a PhD in Nuclear Science and Technology in 1993 from the University of São Paulo (IPEN/USP). In 1998, he joined the Professor Winnik Group from the University of Toronto and then spent one year on his post-doctoral studies on polymers and associative colloids in water. Active in polymer materials research for 18 years, his research has focused on the radiation chemistry of macromolecules and nano-structured polymer materials. Recently, his interests have broadened to include the mechanical and electrical behaviour of nano-filled polymer composites as well as biodegradable polymers.

1 Introduction

Intrinsically conducting polymers (ICPs) are organic macromolecules presenting metal-like electrical conductivity. Polyaniline (PANI) is probably the most promising ICP, because it holds the best combination of low cost, stability and electrical conductivity (Cao *et al.*, 1992). In addition, polyanilines exhibit antioxidant effects in rubber mixtures submitted to thermo-oxidative ageing (Helaly *et al.*, 1999) and gamma irradiation (Ismail *et al.*, 1998). Such ability may be explained by the potential action of ICPs as radical scavengers (Gizdavic-Nikolaidis *et al.*, 2004a–b). Some studies have also shown results pointing out the biocompatibility (Schmidt *et al.*, 1997; Rivers *et al.*, 2002) and biodegradability (Rivers *et al.*, 2002) of ICPs. Both characteristics, allied to antioxidant activity, are desirable for substances in contact with biological tissues and have important implications for the inclusion of ICPs in physical mixtures with conventional radiosterilisable polymers used in medical artefacts.

Poly(methylmethacrylate) (PMMA) is a polymer known for its good optical, mechanical and chemical properties (Chapiro, 1962). PMMA has a broad range of applications, including the manufacturing of medical and dental supplies. At present, gamma irradiation at a 25 kGy dose is the standard method for sterilisation of medical supplies (Clegg and Collyer, 1991). At this dose, PMMA is known to undergo main chain scission (Schnabel, 1981); thus, it is important to prevent major radiation damage to the polymer matrix. Charlesby (1960) observed that substances such as urea, di-*m*-toluylthiourea, aniline and benzoquinone at 10% (wt/wt) acted as protective agents against PMMA degradation caused by gamma radiation. Hindered amine light stabiliser

(HALS), a common photo-oxidative stabiliser, also presents radioprotective action on PMMA films (Aquino and Araujo, 2004a) and test specimens (Aquino and Araujo, 2004b). HALS additives are believed to interrupt oxidative propagation reactions through the scavenging of alkyl and peroxy radicals (Dexter, 1989). As the most common mechanism for radiolytic degradation of PMMA is based on the formation of radicals followed by main chain scission (Guillet, 1987), substances presenting antioxidant activities, such as ICPs, are good candidates for PMMA radiostabilising agents.

In the past, practical uses of PANI were limited by its poor solubility. However, the use of functionalised organic acids as primary dopants considerably improved its solubility in common organic solvents (Cao *et al.*, 1992; Cao and Heeger, 1992; Neoh *et al.*, 1995). Recent publications on the synthesis of unidimensional soluble PANI, such as nanofibres (Huang and Kaner, 2004), nanotubes (Zhang and Wan, 2002; 2005) and micro-tubes (Hopkins *et al.*, 2004), have brought new perspectives on the use of these materials as fillers in organic composites made by solution blending.

In this work, we studied the effect on morphology of PANI nanostructures doped with ($\pm$)-camphor-10-sulfonic acid (($\pm$)-CSA) synthesised at 0°C and room temperature associated with ultrasound waves. Alternatively, attempts to induce nanofibre formation at room temperature were done by 'nanofibre seeding' with ~20 nm diameter single-walled carbon nanotube (SWNT) bundles, made by the HiPCO route (Zhang *et al.*, 2004).

Obtained granular and nanofibrillar PANI-($\pm$)-CSA were dedoped and used in low amounts (0.075%–0.15% wt/wt) in physical mixtures with commercial PMMA. For comparison, aniline monomer (An) was also tested as a radiostabilising agent in the same concentrations. The effects of gamma irradiation on viscosity-average molar mass of PMMA showed that PANI-EB and aniline are efficient protective agents against structural damage caused by gamma radiation.

2 Material and methods

Aniline monomer (An), ammonium peroxydisulfate (APS), methanol and ($\pm$)-CSA used were of analytical grade. Aniline was vacuum distilled prior to use. Butanone was dried with CaSO₄ and distilled. Other chemicals, SWNT and commercial PMMA (Acrigel, 100 kg/mol, RESARBRAS S.A., Brazil) were used as received. All aqueous solutions were made with distilled deionised water.

PANI doped with ($\pm$)-CSA was obtained by self-assembly, one-phase aqueous system. APS solution was added dropwise to a previously prepared An/($\pm$)-CSA in the absence of magnetic stirring. Both solutions were initially cooled and the An/($\pm$)-CSA/APS molar ratio was 2:1:2. Four different reaction conditions were adopted:

- a adapted from Zhang and Wan (2002) with reaction mixture kept at 0°C for 18 hrs
- b at room temperature for the same period of time
- c proceeding reaction in an ultrasonic bath (40 kHz, Quimis) at 30°C–35°C for 3 hrs
- d with the addition of 2 mg of SWNT to a reaction mixture containing 3×10^{-3} mol of An, at the same conditions as procedure b.

Dedoping of PANI-(±)-CSA was performed in samples obtained in procedures *a* and *b* with 2 M aqueous NH_4OH under magnetic stirring for 48 hrs, followed by centrifugation (3000 rpm, 20 min). Supernatant blue liquid was drained. The precipitate was washed thoroughly with distilled deionised water and dried under vacuum at room temperature.

PANI-EB dispersions in butanone (up to 250 mg/dL) were obtained after 15 min of sonication treatment of PANI-EB powder mixed with this solvent, at room temperature (ultrasonic bath Quimis, 40 kHz). The obtained dispersions were combined to appropriate volumes of 6g/dL PMMA solution in butanone and stirred overnight. Films (0.1 mm in thickness) containing 0.075% and 0.15% (wt/wt) PANI-EB were obtained by casting from the resulting mixture solution on glass plates. For comparison, PMMA in butanone solutions were mixed with An at the same concentrations and stirred for the same period before solution casting.

PMMA films and composite films were irradiated at a 25 to 75 kGy dose in air at room temperature, in a gammacell irradiator at 10.6 kGy/h dose rate.

Scanning electron microscopy (SEM, JEOL 6360) characterisation of PANI products was performed on gold-coated samples. For the UV-Vis spectra (Perkin-Elmer spectrophotometer-Lambda-6) were used 0.15%–0.25% solutions in chloroform. Infrared analysis (FTIR, Bruker IFS66) was performed on KBr pellets. The relative viscosities (η_{rel}) of PMMA, PMMA/PANI-EB and PMMA/An samples were determined in duplicate, with an Ostwald viscometer at $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ using filtered 0.9 g/dL–1.0 g/dL butanone solutions. Intrinsic viscosity $[\eta]$ was calculated through Solomon-Ciuta's equation (Guillet, 1987):

$$[\eta] = (\sqrt{2}/C) \times \sqrt{\eta_{\text{sp}} - \ln \eta_{\text{rel}}} \quad (1)$$

where:

$$\begin{aligned} [\eta] &= \text{intrinsic viscosity} \\ C &= \text{solution concentration (g/dL)} \\ \eta_{\text{sp}} &= \text{specific viscosity} = \eta_{\text{rel}} - 1. \end{aligned}$$

The viscosity-average molar mass (M_v) of PMMA, PMMA/PANI-EB and PMMA/An samples was determined by Mark-Houwink's Equation:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (2)$$

where:

$$K = 6.8 \times 10^{-5} \text{ dL/g and } a = 0.72 \text{ (Brandrup and Immergut, 1989).}$$

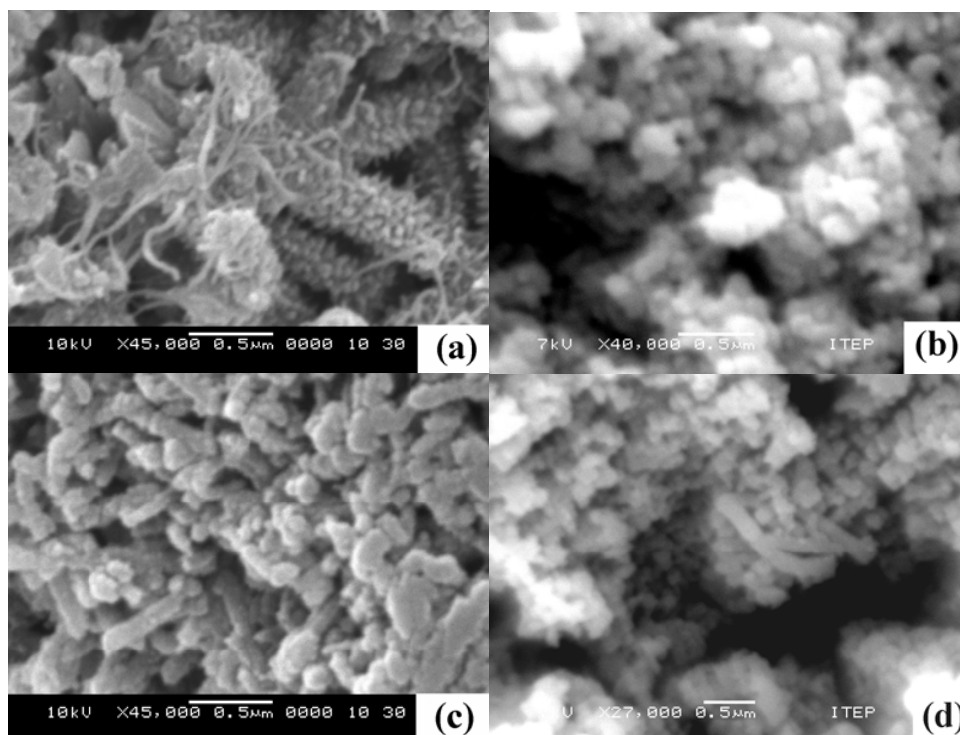
3 Results and discussion

Fine dark green powder of doped PANI was obtained from procedures *a–d*. Yields were 0.5 mg to 0.9 mg of doped product per mg of An reagent.

PANI nanostructures obtained in each procedure were quite different. SEM analysis revealed ~60 nm diameter nanofibres a few micrometres in length and large bundles (300 nm in diameter) of twisted fibres obtained through procedure *a* (Figure 1a). An increase in reaction temperature resulted in granular material of irregular size and shape (Figure 1b). Similarly, a previous report on PANI-(+)-CSA nanostructures showed

that morphology was strongly affected by the reaction temperature (Zhang and Wan, 2002). When the reaction was done under sonication, at room temperature, PANI-($\pm$)-CSA showed fibrillar or rod-type nanostructures, with diameters ranging from 130 nm to 150 nm and lengths from 500 nm to 800 nm (Figure 2c). Thus, good quality nanofibres could be obtained at higher temperature in a shorter period of time, when compared with procedure *a*. Zhang et al. (2004) reported good nanofibrillar formation on HCl-doped PANI in aqueous solution by nanofibre seeding performed with a variety of organic and inorganic seeds. Nevertheless, in our work, carbon nanotubes seeding promoted the formation of a small amount of fibrillar structures. Figure 2d shows that ($\pm$)-CSA-doped PANI is formed by a large number of granular particles and a few fibres approximately 170 nm in diameter and 1.0–1.5 μ m in length. Apparently, a change in the nature of the dopant has a direct impact on the morphology of the product obtained by this method.

Figure 1 SEM images of PANI-($\pm$)-CSA obtained in procedures *a–d*

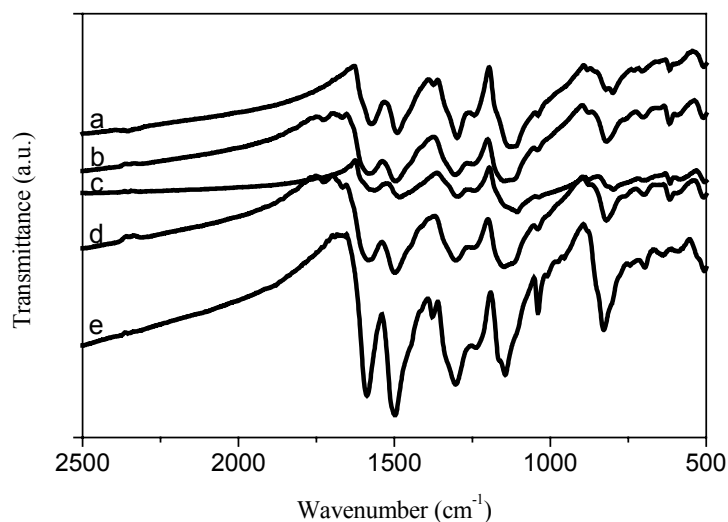


FTIR spectra of PANI-($\pm$)-CSA exhibit a band at $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ attributed to C=N stretching of the quinoid diimine unit (N=Q=N). C–C aromatic ring stretching of the benzenoid diamine unit (N–B–N) appears at $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ and secondary aromatic amino group C–N stretching vibrations are shown at $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$ (Tang *et al.*, 1988). The presence of ~ 1600 and $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ bands implies the presence of amine and imine units in the molecular structure of PANI. Based on previous reports, the absorption intensity ratio of these two bands is indicative of the oxidation state of the polymer. From these data, and using the relation:

$$R = I_{\sim 1600} / I_{1500} \quad (3)$$

R values are 1.0, 1.2, 1.2 and 1.1 for transmittance spectra *a–d*, respectively (Figure 2). These values identify the emeraldine oxidation state of polyanilines (Abdiryim *et al.*, 2005), although products obtained in procedures *b–d* presented a larger number of oxidised dimers, when compared to PANI synthesised in procedure *a*. The $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ band is a vibrational mode of $\text{B-NH}^+=\text{Q}$ or $\text{B-NH}^+=\text{B}$. Both moieties are formed during the doping process. Comparison between the change in intensity of $\sim 1310 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ bands shows that doping level increases in the sequence *d*, *b*, *c* and *a*, since the intensity of these two bands relative to the $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ band increases in the same order. The intensity of the $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ band becomes higher than the intensity of the $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ band in the spectrum *c* and increases to turn this band into the strongest in spectrum *a*. PANI-EB nanofibres (spectrum *e*) exhibit bands of $\text{C}=\text{N}$ stretching of the quinoid diimine and $\text{C}-\text{C}$ aromatic ring stretching of the benzenoid diamine unit shifted from 6 cm^{-1} – 12 cm^{-1} to lower frequencies. The relative intensity of these bands is not greatly affected by the dedoping process. Two other important peaks of these spectra are ~ 1155 and 830 cm^{-1} , attributed to a vibrational mode of $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ and $\text{C}-\text{H}$ out-of-plane bending vibrations of 1, 4-disubstituted rings. These data are in agreement with previous reports on PANI FTIR data (Tang *et al.*, 1988).

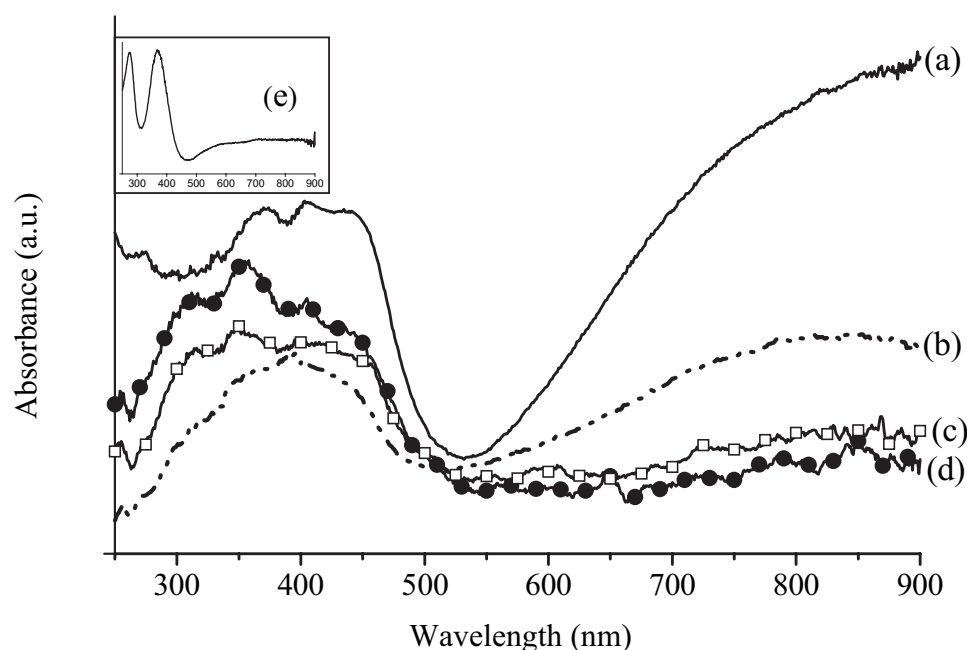
Figure 2 FTIR transmittance spectra of PANI-($\pm$)-CSA obtained in procedures *a–d* and PANI-EB nanofibres, spectrum *e*



UV-Vis results (Figure 3) revealed that features of PANI-($\pm$)-CSA were similar to those of conventional PANI, but a decrease in the absorption of the polaron band at 800 nm can be noticed, when spectra *b–d* are compared to spectrum *a*. These changes are consistent with the decrease in delocalisation of electrons and related to the decrease in the doping level of the material (Stejskal *et al.*, 1993). The insert in Figure 3 shows the UV-Vis spectrum of PANI-EB nanofibres. Absorption bands at 367 nm and 631 nm are in agreement with previous reports (Stejskal *et al.*, 1993). An uncommon additional

band appeared at 277 nm. Peaks below 300 nm were observed by Albuquerque *et al.* (2000) in the UV-Vis spectra of PANI-EB subjected to post-synthesis oxidation with APS. However, this band could not be properly studied owing to instrument limitations. FT-IR spectra of PANI nanofibres prepared in this work did not show evidence of extensive oxidation.

Figure 3 UV-Vis absorption spectra of PANI-(±)-CSA obtained in procedures *a-d*. Y-axis is in arbitrary units. Insert *e* shows PANI-EB nanofibre spectrum



PMMA/PANI-EB composite films prepared as previously mentioned were approximately 0.1 mm in thickness, stiff, slightly blue, transparent and visually homogeneous. In order to assess possible radiostabilising effects of PANI-EB and An on the PMMA matrix, films containing 0.075% and 0.15% (wt/wt) were submitted to gamma irradiation at a 25 to 75 kGy dose. Radioprotective action of additives can be seen through a comparison of the number of main chain scissions per original molecule (α) occurring on each studied composite material after irradiation. Its value is calculated according to the following expression:

$$\alpha = (Mv_0 / Mv) - 1. \quad (4)$$

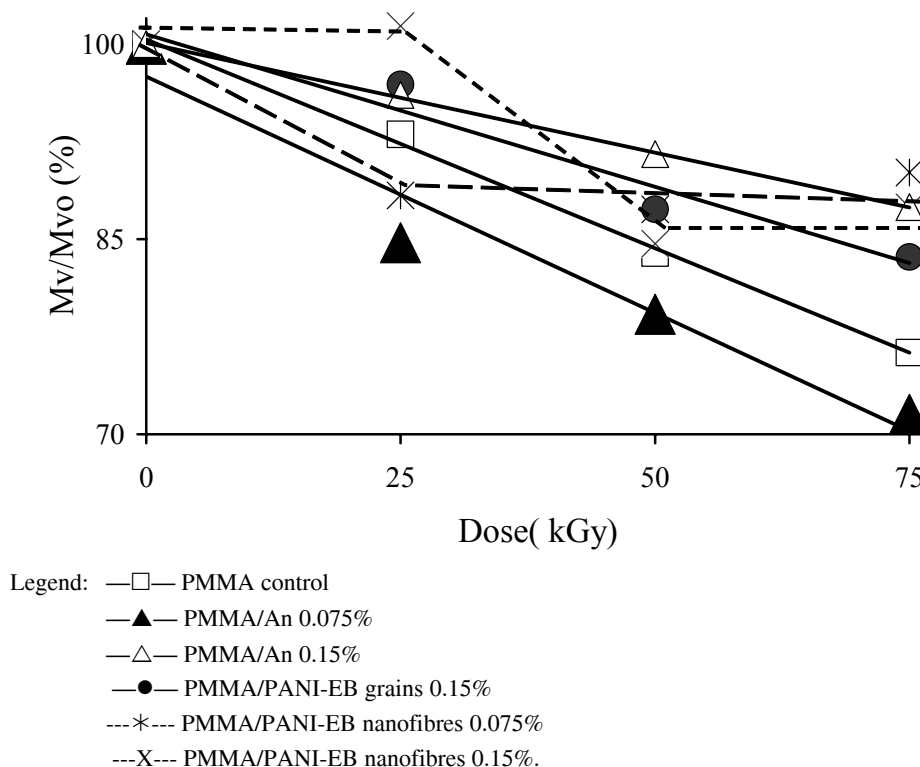
Table 1 provides α values for control and additivated PMMA films. At a 25 kGy dose, α values for composite films containing 0.15% (wt/wt) of PANI-EB nanofibres, PANI-EB grains or An are -0.01, 0.03 and 0.04, respectively. These values are smaller than the α value of control films (0.08). In particular, the PMMA matrix did not undergo any measurable main chain scission when mixed with 0.15% (wt/wt) PANI-EB nanofibres, since the α value is approximately zero. This evidence shows that either PANI-EB grains or nanofibres could be very useful additives in commercial PMMA exposed to standard sterilisation doses. The α value for PMMA/PANI-EB nanofibres at 0.075% (wt/wt) is

higher than for control samples, nevertheless, this value remains practically constant in the 25–75 kGy dose range, evidencing that the action of this additive in lower concentrations is preserved at higher doses. The use of aniline monomer as an additive is not indicated because of its toxicity. Besides, small molecules present several setbacks when used as additives, *e.g.*, migration to polymer surface and subsequent loss of effectiveness caused by weather conditions. PMMA films containing 0.075% (wt/wt) of PANI-EB nanofibres or An do not present evidence of radiostabilisation. At a 50 kGy dose, the α value for control samples is 0.19. The radioprotecting action of An is still present when these additives are used at 0.15% (wt/wt), since the α value for the PMMA/An composite is 0.09. PANI-EB nanofibres at 0.075% and 0.15% (wt/wt) present little or virtually no radioprotecting action at this dose, since α is equal to 0.15 and 0.18 for the PMMA composite containing the above-cited concentrations. These differences in PANI-EB action at higher doses may indicate partial consumption of the additive during radiation exposition. At 75 kGy, all composites containing PANI-EB forms presented α values smaller than control samples, suggesting that these additives are able to retain their action even when partially consumed during the irradiation process.

Table 1 Comparison of α values on irradiated polymeric system: PMMA + additive

PMMA film type	% additive (w/w)	PMMA $M_{v0} \times 10^{-3}$ (g/mol)	Dose (kGy)	α
Control	0	96	25	0.08
			50	0.19
			75	0.31
PANI-EB nanofibres	0.075	81	25	0.13
			50	0.15
			75	0.11
PANI-EB nanofibres	0.15	80	25	−0.01
			50	0.18
			75	0.14
PANI-EB grains	0.15	93	25	0.03
			50	0.25
			75	0.20
An	0.075	103	25	0.18
			50	0.26
			75	0.40
An	0.15	83	25	0.04
			50	0.09
			75	0.14

Another view of the phenomena involved in the PANI-EB and An radioprotecting action is presented when relative M_v (M_v/M_{v0}) (%) of each sample is plotted against the dose (kGy) (Figure 4). Control samples and samples containing An or PANI-EB grains exhibit a linear reduction of M_v with the increase of the dose. Nevertheless, PMMA/PANI-EB nanofibre composites show ‘steps’ in which M_v remains approximately constant despite dose increases. Practical uses of PANI-EB nanofibres as radioprotective agents may include dose ranges located in these ‘steps’ in order to minimise molecular damage caused by irradiation doses higher than the standard sterilisation dose.

Figure 4 Relative Mv (%) versus dose (kGy)

Main chain scissions cause a decrease in molecular mass. When molecular mass distribution is of the Flory type or 'most probable', the relationship between M_v , the number of main chain scissions per 100 eV of absorbed energy (G value) and dose D (in kGy) is given by the expression (Araujo, 1993):

$$10^6 / M_v = 10^6 / M_{v_0} + 0.104 G D / [\Gamma(a + 2)]^{1/a} \quad (5)$$

where Γ is the gamma function and a is the exponent in Mark-Houwink's Equation (Equation 2). The relationship above is linear and provides the G value from the slope of a straight line obtained in the $10^6 / M_v \times D$ (kGy) plot. For PMMA, $a = 0.72$, thus Equation (5) becomes:

$$10^6 / M_v = 10^6 / M_{v_0} + 0.0566 G D. \quad (6)$$

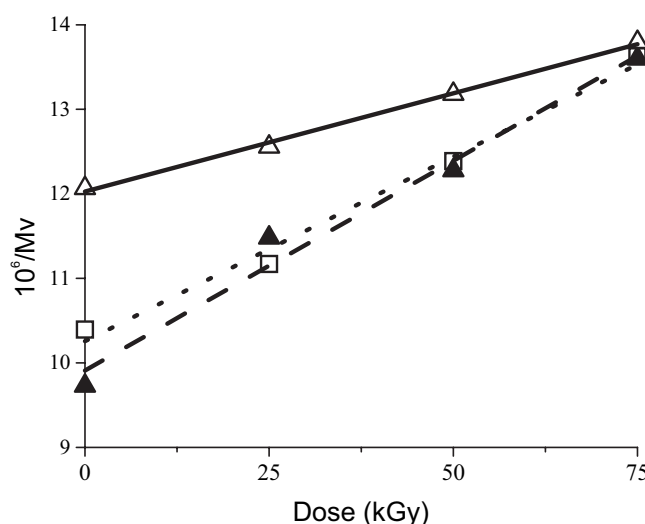
Regression analysis of PMMA control and PMMA/An data shows high linear correlation and high significance, thus it is possible to calculate G values for these systems, using Equation (6). Again PMMA samples containing 0.15% (wt/wt) of An showed less degradation than control samples: an average dose of 243.9 eV is necessary to promote one random scission on the PMMA main chain in the presence of this amount of An, while control samples required only 129.5 eV. An in lower concentrations showed antagonism related to the radioprotecting effect, since the G value for PMMA/An at 0.075% (wt/wt) is higher than those presented by the previously cited samples. Previous

reports of the An radioprotective action on the PMMA matrix were based on 10% (wt/wt) concentration of this additive. The results presented in this work show the same action at much lower amounts. Results are shown in Table 2. PMMA/PANI-EB data did not exhibit good linear correlation between reciprocal M_v and dose. The results of $10^6/M_v \times D$ (kGy) for PMMA control and PMMA/An are plotted in Figure 5.

Table 2 Results of regression analysis of reciprocal $M_v \times$ Dose (kGy) for control and aniline-containing samples

Film type	Additive concentration (% wt/wt)	Fitting curve equation $10^6/M_v =$	R^2	Significance (P)	G (scissions/100eV)
Control	0	$10.3 + 0.044xD$	0.989	0.005	0.77
An	0.075	$9.9 + 0.050xD$	0.980	0.01	0.88
An	0.15	$12.0 + 0.023xD$	0.997	0.001	0.41

Figure 5 Reciprocal of M_v versus dose (kGy)



Legend: ...□... PMMA control
 ---▲--- PMMA/An 0.075%
 —△— PMMA/An 0.15%.

The radical-scavenging capabilities of An and PANI might provide an explanation for the similar radioprotective action of these substances, although An is reported to be less efficient than PANI in scavenging stable radicals (Gizdavic-Nikolaidis *et al.*, 2004b).

4 Conclusion

PANI nanofibres doped with (±)-camphor-10-sulfonic acid (PANI (±)-CSA) could be synthesised in a one-phase aqueous system either at low temperature after 18 hrs or at 30°C–35°C inside an ultrasonic bath after 3 hrs. Nanofibres obtained under these sonication conditions were shorter and thicker than those obtained at a lower temperature

in the absence of ultrasound waves. PANI-($\pm$)-CSA molecules were in the emeraldine oxidation state after synthesis but exhibited lower doping level when synthesised in temperatures near room temperature. Carbon nanotubes seeding did not induce appreciable fibrillar formation under the studied conditions.

Either PANI-EB grains or nanofibres in 0.15% (wt/wt) could be very useful additives in commercial PMMA exposed to standard sterilisation at the 25 kGy dose, since composites containing this concentration underwent less degradation than control samples. When nanofibres were used as additives, no measurable variation of Mv could be detected in PMMA samples at 25 kGy. At 75 kGy, all composites containing PANI-EB forms underwent less degradation than control samples, suggesting that these additives are able to retain their action at higher doses.

At the 25–75 kGy dose range, aniline showed good protective action against radiation damage when used at 0.15% (wt/wt) and antagonic effect at 0.075% (wt/wt). G values for PMMA control, PMMA/An 0.15% and PMMA/An 0.075% were, respectively, 0.77, 0.41 and 0.88.

Acknowledgement

We acknowledge CNPq for financial support.

References

- Abdiryim, T., Xiao-Gang, Z. and Jamal, R. (2005) 'Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids', *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 90, pp.367–372.
- Albuquerque, J.E., Mattoso, L.H.C., Balogh, D.T., Faria, R.M., Masters, J.G. and MacDiarmid, A.G. (2000) 'A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines', *Synth. Met.*, Vol. 113, pp.19–22.
- Aquino, K.A. and Araujo, E.S. (2004a) 'Caracterização estrutural de Poli(metacrilato de metila) nacional, estável à radiação gama: espectroscopia, propriedades óticas e viscosimetria', *Rev. Bras. Pesqu. Des.*, Vol. 6, pp.107–115.
- Aquino, K.A. and Araujo, E.S. (2004b) 'Uso de aditivos comerciais tipo HALS na estabilização radiolítica em filmes de PMMA nacional', *Rev. Bras. Pesq. Des.*, Vol. 6, pp.45–52.
- Araujo, E.S. (1993) 'Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato', DSc thesis, Universidade de São Paulo, Brazil.
- Brandrup, J. and Immergut, E.H. (1989) *Polymer Handbook*, New York: John Wiley & Sons.
- Cao, Y. and Heeger, A.J. (1992) 'Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate)', *Synth. Met.*, Vol. 52, pp.193–200.
- Cao, Y., Smith, P. and Heeger, A.J. (1992) 'Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblend of polyaniline in bulk polymers', *Synth. Met.*, Vol. 48, pp.91–97.
- Chapiro, A. (1962) *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, New York: John Wiley & Sons.
- Charlesby, A. (1960) *Atomic Radiation and Polymers*, New York: Pergamon Press.
- Clegg, D.W. and Collyer, A.A. (1991) *Irradiation Effects on Polymers*, Essex, England: Elsevier.
- Dexter, M. (1989) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York: John Wiley & Sons.

- Gizdavic-Nikolaidis, M., Travas-Sejdic, J., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P. and Kilmartin, P.A. (2004a) 'Conducting polymers as free radical scavengers', *Synth. Met.*, Vol. 140, pp.225–232.
- Gizdavic-Nikolaidis, M., Travas-Sejdic, J., Kilmartin, P.A., Bowmaker, G.A. and Cooney, R.P. (2004b) 'Evaluation of antioxidant activity of aniline and polyaniline', *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 4, pp.343–346.
- Guillet, J. (1987) *Polymers Photophysics and Photochemistry*, New York: Cambridge University Press.
- Helaly, F.M., Darwich, W.M. and El-Ghaffar, A. (1999) 'Effects of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates', *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 64, pp.251–257.
- Hopkins, A.R., Lipeles, R.A. and Kao, W.H. (2004) 'Electrically conducting polyaniline microtubes blends', *Thin Solid Films*, Vols. 447–448, pp.474–480.
- Huang, J. and Kaner, R.B. (2004) 'A general chemical route to polyaniline nanofibers', *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, pp.851–855.
- Ismail, M.N., Ibrahim, M.S. and El-Ghaffar, M.A.A. (1998) 'Polyaniline as an antioxidant and antirad in SBR vulcanizates', *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 62, pp.337–341.
- Neoh, K.G., Pun, M.Y., Kang, E.T. and Tan, K.L. (1995) 'Polyaniline treated with organic acids: doping characteristics and stability', *Synth. Met.*, Vol. 73, pp.209–215.
- Rivers, T.J., Hudson, T.W. and Schmidt, C.E. (2002) 'Synthesis of a novel, biodegradable electrically conducting polymer for biomedical applications', *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 12, pp.33–37.
- Schmidt, C.E., Shastri, V.R., Vacanti, J.P. and Langer, P. (1997) 'Stimulation of neurite outgrowth using conducting polymer', *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 94, pp.8948–8953.
- Schnabel, W. (1981) *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*, Hansen, München, Germany.
- Stejskal, J., Kratochvíl, P. and Radhakrishnan, N. (1993) 'Polyaniline dispersions 2. Uv-vis absorption spectra', *Synth. Met.*, Vol. 61, pp.225–231.
- Tang, I., Jing, X., Wang, B. and Wang, F. (1988) 'Infrared spectra of soluble polyaniline', *Synth. Met.*, Vol. 24, pp.231–238.
- Zhang, L. and Wan, M. (2002) 'Synthesis and characterization of self-assembled polyaniline nanotubes doped with D-10-camphorsulfonic acid', *Nanotechnology*, Vol. 13, pp.750–755.
- Zhang, L. and Wan, M. (2005) 'Chiral polyaniline nanotubes synthesized via a self-assembly process', *Thin Solid Films*, Vol. 477, pp.24–31.
- Zhang, X., Goux, W.J. and Manohar, S.K. (2004) 'Synthesis of polyaniline nanofibers by "nanofiber seeding"', *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, pp.4502–4503.

6 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CONDUTORES BIODEGRADÁVEIS DE POLI (3-HIDROXIBUTIRATO) E NANOFIBRAS DE POLIANILINA

Preparation and characterization of biodegradable conductive composites of poly (3-hydroxybutyrate) and polyaniline nanofibers. P. L. B. Araujo, C. C. Ferreira, E. S. Araujo, *submetido à Polymer Testing, 2007.*

Preparation and characterization of biodegradable conductive composites of poly (3-hydroxybutyrate) and polyaniline nanofibers.

Patricia Lopes Barros Araujo^{a,b}, Carlas Costa Ferreira^b, Elmo Silvano Araujo^{b,*}

^aLaboratório de Química de Produtos Naturais Bioativos, Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Av. D. Manoel de Medeiros, s/n., 52171-900, Dois Irmãos, Recife, Brazil

^bLaboratório de Polímeros, Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Av Prof. Luis Freire, n. 1000, 50740-540 Cidade Universitária, Recife, Brazil.

Abstract

Biodegradable polymers can be defined as macromolecules which the primary degradation mechanism is through the action and metabolism of microorganisms. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) are biodegradable polyesters produced by microorganisms under nutrient limitation conditions. They present good biocompatibility and are frequently used, as neat substances or composites, for the fabrication of medical supplies. In this work, we obtained a new biodegradable composite having *in situ* chemically polymerized HCl-doped polyaniline (PANI-HCl) nanofibers (70-100 nm in diameter) as fillers and the bacterially-produced Brazilian commercial PHB as the matrix. Thus, we produced semiconductive biodegradable composites having 8 to 55% of PANI-HCl. FTIR and XRD data did not show evidence of significant interactions between the two components in the nanocomposite. Gamma-irradiation at a 25kGy dose of the composite presenting 28% of PANI-HCl increased its conductivity from 4.6×10^{-4} to 1.1×10^{-2} S/cm, while slightly decreased its biodegradability. Neat PANI-HCl biodegradation is negligible when compared to PHB biodegradability at a 80 days timeframe. Many uses of this new material can be possible, e. g., as supports for electrically stimulated/guided cell growth.

Keywords: Polyhydroxybutyrate; Polyaniline; Polymer nanocomposites; Gamma irradiation; Biodegradation.

1. Introduction

Waste management is one of the most important environmental issues involving plastic materials. The use of commodity polymers has increased dramatically in the last decades and the low degradability of polymeric oil derivatives generates accumulation of these materials, turning them into a burden to solid-waste disposal systems. The use of biodegradable polymers along with consume reduction, recycling, energy production by incineration, and landfilling are some of the alternatives to minimize such problems [1].

Biodegradable polymers can be defined as macromolecules which the primary degradation mechanism is through the action and metabolism of microorganisms [2]. In general, biodegradable polymeric materials are degraded into biomass, carbon dioxide and/or methane, thus the macromolecular backbone suffers breakdown and is used as a source of carbon and energy.

Another major forefront for the applications of biodegradable polymers is in medical science and technology. They are used as temporary substitutes for natural tissues and degrade *in vivo* over a predetermined period of time generating safe end products. Among these materials, polyhydroxyalkanoates (PHAs) [3] along with poly (α -hydroxy acids) [4] are the most used biodegradable polymers.

PHAs are polyesters produced by microorganisms under nutrient limitation conditions [5]. Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), copolymers of 3-hydroxybutyrate and 3-hydroxyvalerate (PHBV), poly(4-hydroxybutyrate) (P4HB), copolymers of 3-hydroxybutyrate and 3-hydroxyhexanoate (PHBHHx) and poly(3-hydroxyoctanoate) (PHO) are the most known PHAs. They present biodegradability and good biocompatibility and are frequently used, as neat substances or composites, for the fabrication of medical supplies, including: sutures, screws, bone plates, orthopedic pins, guided tissue repair/regeneration devices, nerve guides, vein valves, bone marrow scaffolds, ocular cell implants, substitutes for skin and dura tissue, wound dressing and hemostats [3]. PHBV can also be used as biodegradable drug carriers in implants loaded with therapeutic substances such as antibiotics [6,7] and anticancer drug [8]. Among all PHAs, PHB appears to have a broader range of applications due to its good combination of mechanical, biological surface and properties [9]

The above-cited characteristics make PHB a very interesting matrix for the fabrication of multifunctional materials, namely polymer nanocomposites. Despite, scientific information on nanocomposites based on PHB and other PHAs are rather limited. A report on PHBV/Cloisite 30B (a modified montmorillonite clay) showed that improved thermal and tensile properties could be achieved in composites presenting nanodispersions of this organoclay on PHBV matrix [10]. Similarly, nanocomposites of PHBV/multiwalled carbon nanotubes exhibited higher thermal stability than PHBV itself [11]. To our knowledge, composites of PHAs and their copolymers with intrinsically conductive polymers (ICPs) have not been reported so far.

ICPs combine striking properties such as metal-like characteristics [12] reversible doping level [13], good biocompatibility [14,15] biodegradability [16], capabilities of nervous tissue guidance/regeneration [17, 18] and radical-scavenging action [19]. Polyaniline (PANI) is the most prominent ICP and have been extensively studied over the last twenty years, both in theoretical [20-22] and practical points-of-view [23-25]. We recently report a new application of polyaniline as a radiostabilizing agent in nanocomposites of poly (methyl methacrylate) (PMMA) and PANI nanofibers submitted to radiosterilization [26, 27].

All the interesting features presented by PHB and PANI motivated us to elaborate a new biodegradable composite having *in situ* chemically polymerized HCl-doped PANI nanofibers as fillers and the bacterially produced Brazilian commercial PHB as matrix. Our methodology of choice for the preparation of nanofibers is based on the rapid mixing of the oxidant agent with an initial short period of stirring. This method allows fast consumption of this reagent and favors polyaniline nanofiber formation [28]. In order to produce PHB/PANI nanofiber

composites, we perform aniline (An) polymerization reaction in the presence of an emulsion of PHB in water/chloroform/SDS. Previous works in polystyrene/PANI [29] and PMMA/PANI [30] composites fabricated by emulsion polymerization were based on slow addition of oxidant and continuous stirring. Information on the morphology of PANI structures and the methodology for calculating its content in the composite were not given. In our work, we achieved good quality HCl-doped PANI nanofibers embedded in the PHB matrix, resulting in semiconductive biodegradable nanocomposites. As gamma-irradiation at 25kGy is the standard sterilization dose for medical supplies, we exposed the material to this dose and studied the effects of such procedure its electrical conductivity and biodegradability. Our results will demonstrate that gamma-irradiation improved electrical conductivity while had little influence on the biodegradability of the nanocomposite. Many use of this new material can be possible, e. g., as supports for electrically stimulated/guided cell growth.

2. Experimental

Aniline monomer, ammonium peroxydisulfate (APS), chloroform, hydrochloric acid (HCl), ammonium hydroxide (NH₄OH) and sodium dodecylsulfate (SDS) were of analytical grade. Aniline treated with stannous chloride for 24 hours and vacuum distilled prior to use. Chloroform was dried and distilled. Commercial PHB (Biocycle[®], Mw 530,000 g/mol, PHB Industrial, Brazil) was purified by extraction with methanol in a Soxhlet apparatus for 48 hours and air dried before use. Other chemicals were used as received.

A typical procedure for the preparation of PHB/PANI nanocomposites was based on Ruckenstein and Yang [29, 30]: a solution of 0.2 g of SDS in 2 mL of distilled deionized water was placed in a 50mL becker flask. To a 5 mL chloroform solution containing 0.4 g of PHB, previously dissolved under reflux for 24 hours, was added 0.12 g of An, thus An to PHB ratio in mass (An:PHB) equals to 0.3. The resulting mixture was added to the aqueous solution under intense magnetic stirring, until forming an emulsion. A solution of 0.19 g of the oxidant agent, APS, in 10 ml of HCl 1N was than placed at once in the emulsion and the stirring was kept working just enough to allow an homogeneous mixing of the solutions and the initial changing in the color of the system was perceptible (approximately 40 s). The reaction was left to proceed for 3 hours at room temperature, then quenched with methanol. The precipitate formed was filtered in an Hirsch funnel, washed with methanol followed by water and HCl 1N. The green coarse powder obtained was dried at room temperature in a dissecator untill constant weight and named as composite I. Similar procedure was followed to produce composites having initial An:PHB of 0.75, 1.0 and 1.5, keeping all components but An in the

same proportion (composites II, III and IV, respectively). For comparison, polyaniline was synthesized in the absence of PHB in the above-described conditions. For the same reason, the PHB chloroform solution was submitted to the emulsification process in the presence of APS and SDS and left stand for 3 hours before precipitation of the polymer with methanol. Yields were calculated considering 100% as the sum of An, PHB and SDS weights in the reactional [30, 31] media. Samples were prepared in duplicate. PANI content in each polymer was determined gravimetrically by extraction the soluble PHB matrix in a Soxhlet extractor with chloroform. Residual insoluble doped PANI was dried in desiccator until constant weight.

Gamma irradiation of the samples were done in air, at room temperature, in a gammacell irradiator at 25kGy and 9.4 kGy/h dose rate

Room temperature electrical conductivity measurements (Keithley 617) were done by the two-probe method on pellets pressured at 3 MPa for 30 s. Samples were left to rest for 72 h before the readings. The morphologies of the composites were investigated by scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-5900) on gold-coated samples. Infrared spectrometry experiments (FTIR – Bruker IFS66) were performed on KBr pellets. The X-ray diffractograms (Rigaku D/max – 2200) were taken with CuK_α radiation, 1.54 Å, 40kV, 20mA, in the range of diffraction angle $2\Theta = 5\text{--}35^\circ$ in a continuous scanning type at 1.2° per min. The background and the amorphous halo were subtracted according to the methodology established by Ruland [31]. Biodegradability determinations followed modified Sturm's test conditions [32], according to ASTM D5338-98 [33]. 0.8 g of the samples and 100g of inoculant (worm humus – Gnumus – Brazil, 50% of dry solids) medium mixed in 200ml of distilled water were used in each experiment. Measurements were interrupted when CO_2 production remained approximately the same of the control sample for at least ten days.

The relative accumulated production of CO_2 (P) was calculated according to the equation (1)

$$P = \sum_{n=1}^i \frac{(m_{ai} - m_{ci})}{m_{ci}} \quad (1)$$

were:

n = number of days

m_{ai} = mass of CO_2 produced by a sample in the i day

m_{ci} = mass of CO_2 produced by the control sample in the i day

3. Results and Discussion

3.1. Morphology of PHB and PHB/PANI composites

Scanning electron micrographs of treated PHB samples exhibited spherical granules ranging from 10 μm (Figure 1A) to 260nm (Figure 1B) in diameter. Granules of PHB found in the cytoplasm of the bacteria *Alcaligenes eutrophus*, the microorganism used in the production of Brazilian PHB, present diameters from 200 to 500nm [34]. Larger granular structures may be formed during extraction process.

Composites of PHB and HCl-doped PANI (PHB/PANI-HCl) presented distinct morphologies from the neat PHB. Figure 1c and 1d show electron micrograph images from composites II and IV where fibers or rods with diameters around 70-100nm are visualized. After extraction of PHB with chloroform, residual PANI-HCl has a sponge-like appearance (Figure 1e). A network of fibrils can be identified from a higher magnification image (Figure 1f). Images of composite I did not allow a clear visualization of PANI nanostructures. These results characterize formation and good dispersion of PANI-HCl nanofibers into the PHB matrix when polymerized *in situ* with rapid mixing of APS.

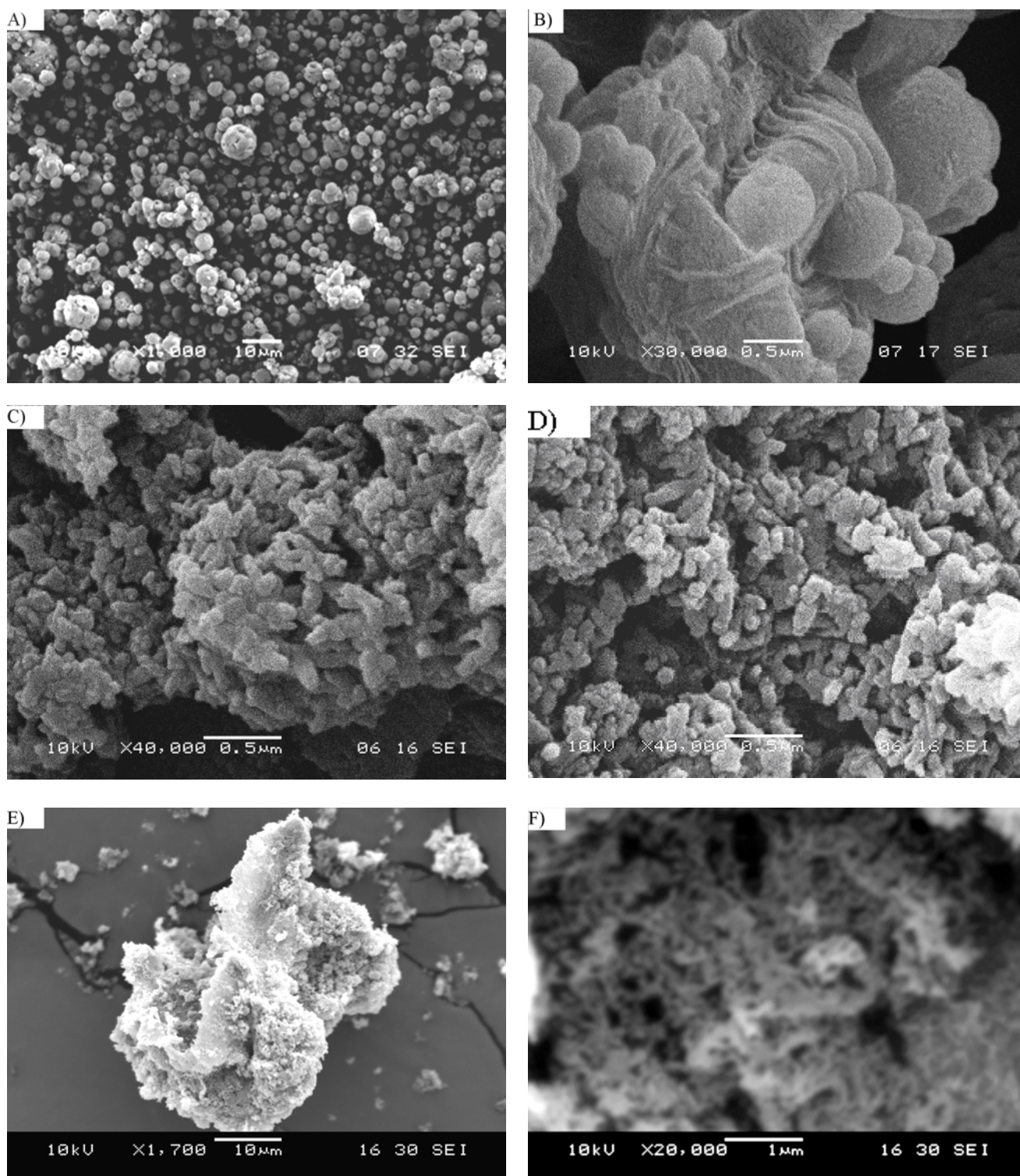


Figure 1. SEM images of neat PHB (a) x 1000, (b) x 30000; PHB/PANI-HCl (c) nanocomposite II, nanocomposite IV; Residual PANI-HCl salt after extraction of PHB fraction with chloroform (e) x 1700 and (f) x20000.

3.2. Yields, PANI content and electrical conductivity of the PHB/PANI-HCl nanocomposites.

Composites obtained as described in the previous section were analyzed for yields, PANI content and conductivity. Results are shown on Table 1. Nanocomposite I presented the highest yield among the studied materials, followed by nanocomposite IV. Curiously, these two nanocomposites had, respectively, the lowest and the higher An:PHB relation. Precipitation of PHB from the emulsion with methanol allowed the recovery of 89% of this polymer, as the conditions employed in the fabrication of nanocomposite I are quite similar, due to the low concentration of An, it is possible to infer that precipitation of PHB occurred in the same extension, in both cases, without any remarkable interference from PANI HCl. In nanocomposite IV, high concentration of An generated a large amount of insoluble PANI-HCl, in a short period of time, making PHB/PANI-HCl to precipitate out, even before methanol was added, a small quantity of PHB was left in solution. Nanocomposites II and III had equivalent lower yields, in terms of total weight of nanocomposite powder. Since the percentage of PANI-HCl obtained, when compared to the amount of aniline used initially (PANI-HCl: An ratio) are near to those found for nanocomposites I and IV, respectively, one might assume that these lower yields are related to difficulties in precipitating PHB along with PANI-HCl from the emulsion, probable owned to the presence of oligomers and/or unreacted monomers. The percentage of PANI in each material was not directly proportional to An:PHB ratio, in the range studied and slightly decreases in ratios above 1.

Since PHB is an insulator, all nanocomposite materials obtained were above the electrical percolation threshold and presented semi-conductivity. For nanocomposites I-III, conductivities were situated at the same order of magnitude, around 10^{-4} S/cm. PANI pristine polymerized in the emulsion water/chloroform had a conductivity of 1.2×10^{-2} S/cm which is close to the conductivity reached by composite IV, 7.0×10^{-3} S/cm. Fluctuations in conductivity of PANI and its composites prepared under controlled conditions may be attributed to a large number of factors, including the presence of humidity [13], morphology and the dispersion of the filler in the composite [35]. Thus, all the samples presented comparable conductivities and are suitable candidates for applications as semiconducting biomaterials. As composite II presents good conductivity and the lower PANI-HCl content in which nanostructures could be visualized, it was chosen for experiments of gamma irradiation and biodegradation. After exposed to a 25kGy dose, conductivity of nanocomposite II increased in two orders of magnitude and reached 1.1×10^{-2} S/cm. The higher PANI-loaded nanocomposite IV was chosen for comparison in FTIR and XRD experiments.

Table 1. Yields, PANI-HCl contents and conductivity of PHB/PANI-HCl composites

Composite PHB/PANI	An/PHB ratio	Yield of PHB/PANI (%)	PANI-HCl (%)	PANI-HCl/An (%)	Conductivity (S/cm)
I	0.30	93	8	43	2,1 x 10⁻⁴
II	0.75	51	28	45	4.6 x 10⁻⁴
III	1.00	46	55	64	1.8 x 10⁻⁴
IV	1.50	71	48	68	7.0 x 10⁻³

3.3 FTIR Analysis

FTIR characterization of PHB and PANI-HCl, nanocomposites II (before and after irradiation at 25kGy) and nanocomposite IV are presented figure 2. PHB spectrum (Figure 2a) exhibits C=O stretching at 1724 cm⁻¹ and C-O stretching at 1283 cm⁻¹ other characteristic bands include symmetrical wagging of CH₃ at 1384 cm⁻¹ and the typical band of helical conformation at 1227 cm⁻¹. These results are in good agreement with previous reports on FTIR data of PHB [36]. PANI-HCl spectrum (Figure 2b) exhibits band at ~1573 cm⁻¹ attributed to C=N stretching of the quinoid diimine unit (N=Q=N). C-C aromatic ring stretching of the benzenoid diamine unit (N-B-N) appears at 1481 cm⁻¹ and secondary aromatic amino group C-N stretching vibrations are shown at ~1303 cm⁻¹ [37]. The presence of ~1600 and ~1500 cm⁻¹ bands implies the presence of amine and imine units in the molecular structure of PANI. Based on previous reports, the very close intensities presented by these two bands identify the emeraldine oxidation state of PANI [38]. The ~1140 cm⁻¹ band is a vibrational mode of B-NH⁺=Q or B-NH⁺=B. Both bands are related to the doping level of PANI-HCl and can be used as a comparison of PANI doping process when formed *in situ* in the PHB matrix. Nanocomposites II and IV spectra (Figure 2c-2e) exhibit the same major bands present in PHB and PANI-HCl spectrum. Only marginal shifts were detected in these nanocomposites, thus intermolecular interactions between the two components are negligible, e.g., n- π interactions of the unshared pair of electron of the carbonyl group in PHB and the π - electrons of the aromatic ring of PANI-HCl are not perceptible in these composites, as they are in blends of other carbonyl/aromatic polymers [39, 40]. Comparison between the changing in intensity of ~1303 cm⁻¹ and ~1140 cm⁻¹ bands shows that doping level of PANI

HCl in these nanocomposites are similar to the doping level of the product obtained in the absence of PHB, even in the gamma-irradiated nanocomposite II. (Figure 2e).

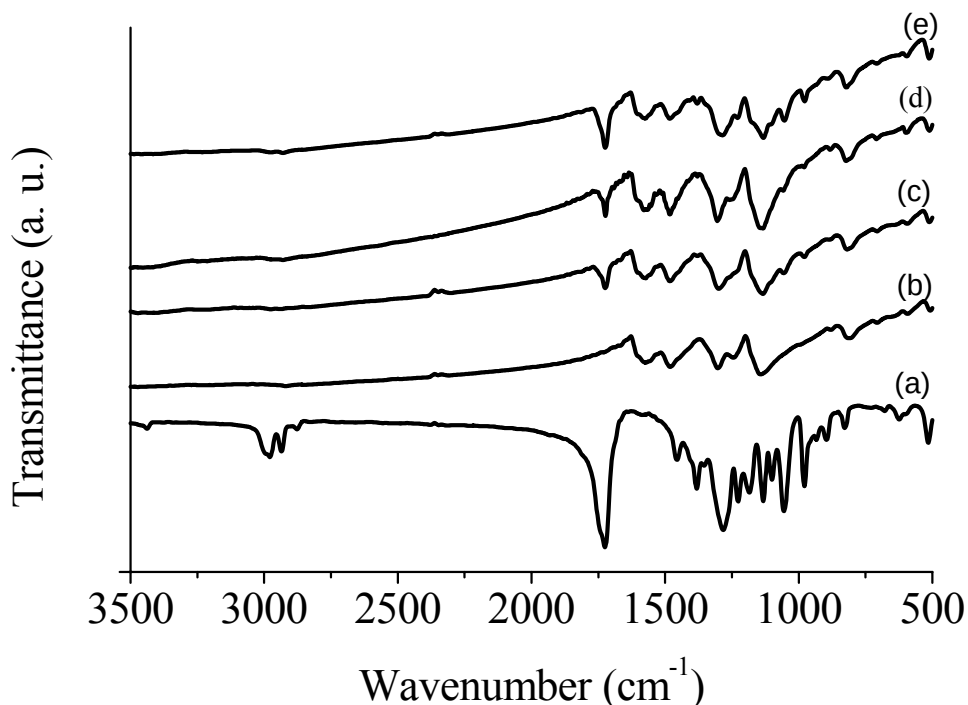


Figure 2. FTIR spectra of (a) PHB, (b) PANI HCl, (c) nanocomposite IV (d) non-irradiated nanocomposite II and (e) nanocomposite II irradiated at 25kGy.

3.4 XRD analysis

X-ray diffractogram of PHB is shown on Figure 3a. Diffraction peaks in $2\theta = 13.4$, 16.8 , 20 , 22.2 and 25.5 have a similar pattern when compared with previous crystallographic data for this material [41]. The degree of crystallinity calculated through Ruland's method consider the total area of the diffracted peaks subtracted of the amorphous halo[31]. Our results indicated a degree of crystallinity of 53%. This method was previously used to assess the crystalline fraction of as-supplied Brazilian PHB with similar results [42]. PHB/PANI-HCl nanocomposites II and IV diffraction patterns are very close to those exhibited by neat PHB (Figures 3b and 3c). Nevertheless, it is possible to notice a slight shift to higher angles with the increase of PANI-HCl content, indicating an increase in the interplanar distance of PHB crystals. In neat PANI-HCl diffractogram, two broad, relatively intense peaks at 20.3° and 25.1° can be seen, along with two less intense 8.5° and 15.0° (Figure 3d). This pattern is related to amorphous polyanilines

synthesized in the presence of surfactant agents such as SDS and dodecylbenzenesulfonate (SDBS) [43]. When prepared in the absence of such agents or secondary dopants, PANI diffractograms tend to exhibit a single broad weak peak at $2\theta = 24.7^\circ$ [43, 44]. This evidence may indicate a direct inclusion of SDS surfactant used in the emulsion polymerization. Nevertheless, the absence of new crystalline orders corroborates the assumption of poor interaction between the components. Since some characteristic diffraction peaks of PANI-HCl partially overlapped with those of PHB, crystalline fraction calculations for the nanocomposites did not present consistent results.

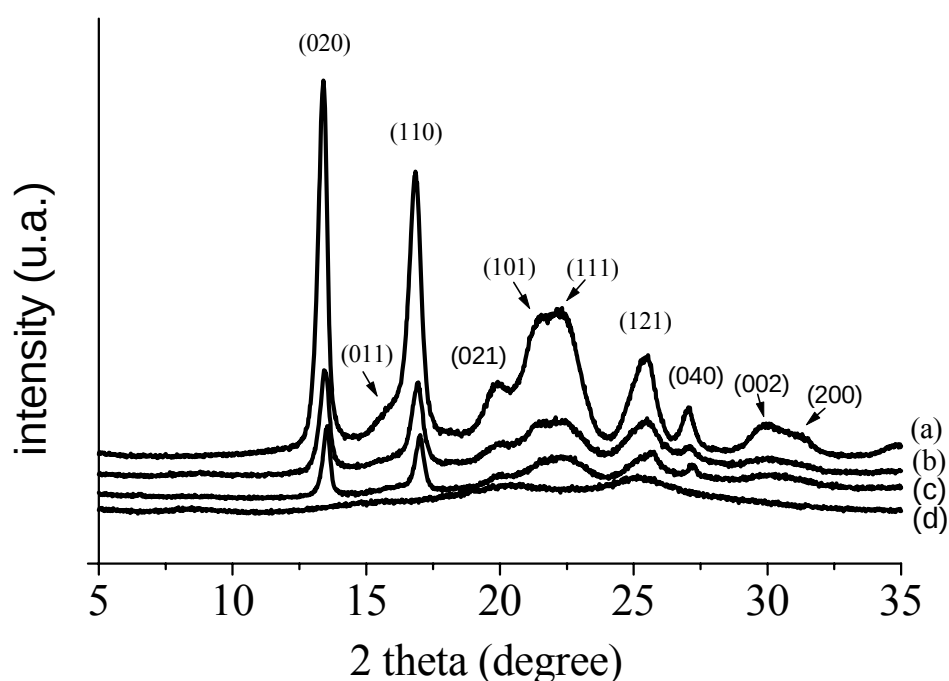


Figure 3. x-ray diffractograms of (a) PHB, (b) nanocomposite II (28% of PANI), (c) nanocomposite IV (45% of PANI) and (d) PANI-HCl.

3.4 Biodegradability of PHB/PANI-HCl nanocomposite

Sturm's test was applied to powders of PHB, PANI-HCl and nanocomposite II. All the samples were irradiated at 25kGy. Attempts to promote biodegradation of neat non-irradiated and irradiated PANI HCl under the tested conditions did not result in any appreciable CO_2 production. Changes in PHB biodegradability could be perceived after 10 days. Non-irradiated PHB began to biodegrade releasing lower amounts of CO_2 than the other samples and remained this way until the 50^o day. Similarly, irradiated PHB started to

evolve smaller quantities of CO₂ than non-irradiated and irradiated nanocomposite II around the 15^o day. Nanocomposite II present similar behavior in non-irradiated and irradiated samples until the 22^o day, when the irradiated samples started to exhibit a small decrease in CO₂ production. Non-irradiated nanocomposite II maintained higher rates of CO₂ releasing until the 35^o, when biodegradation of both nanocomposites subsided. Neat PHB samples, by their turns, showed rampant increase in CO₂ production after the 45^o to approximately the 70^o day, when both sample media started to show signs of exhaustion. Figure 4a shows the relative CO₂ production *versus* time (in days). The first derivate of P as a function of time (dP/dT) reveals the differences in biodegradation behavior of the studied samples. Nanocomposite samples have a markedly higher biodegradation around the first month of testing while neat PHB samples showed increased activity starting in the second month of observations. CO₂ final accumulated values are higher for the later.

Gamma irradiations affected the studied materials in opposite ways: while irradiated neat PHB reached higher values of accumulated CO₂ production than non-irradiated neat PHB samples, irradiated nanocomposite materials showed lower values. Irradiation with gamma rays provokes main chain scissions in PHB structure. In the range of 0-50kGy, The G value (number of scissions per 100 eV of absorbed energy) is 15.7 [42]. This number of scissions is large enough to reduce the initial molar mass in one order of magnitude after a 25kGy dose. Such damage might ease the biodegradation process in neat samples and explain higher CO₂ production of these materials. In nanocomposites, radiolysis may not be as remarkable because of a putative radiostabilization of PANI-HCl on PHB matrix, in the same fashion reported for PMMA [26, 27]. Hence, differences in biodegradation may be govern by other factors, as minor surface alterations caused by irradiation.

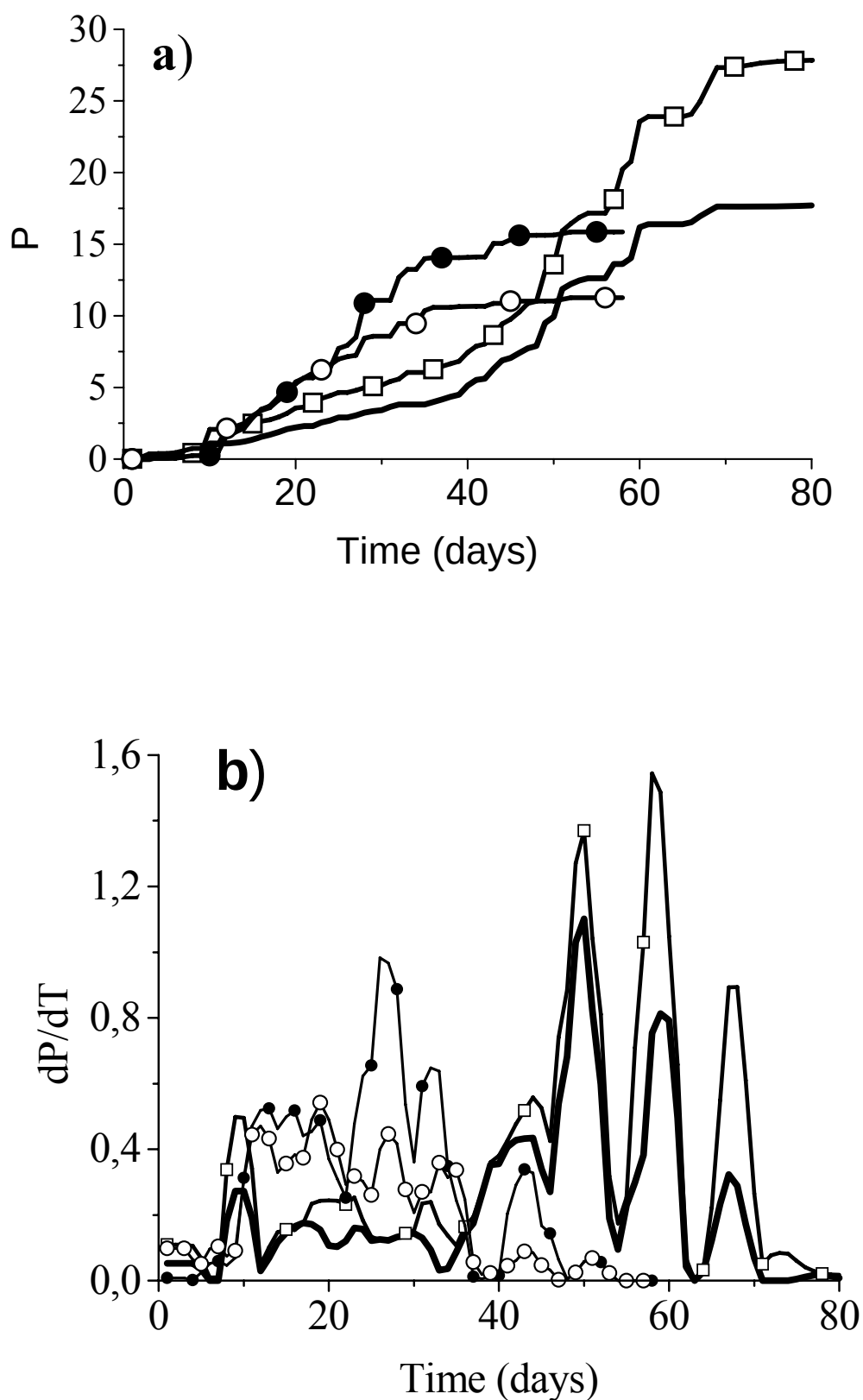


Figure 4.a) Relative accumulated production of CO₂ of powder samples of PHB non-irradiated(—) and irradiated at 25kGy (—□—); PHB/PANI-HCl (28% of PANI-HCl) non-irradiated (—●—) and irradiated 25kGy (—○—). Results are normalized by the CO₂ production of the control (inoculant media). Results for the nanocomposite II were also corrected by the percentage of PHB present (72%).b) First derivative of P in time.

4. Conclusions

PHB/PANI-HCl nanocomposites were obtained by *in situ* emulsion polymerization of HCl-doped PANI, with rapid mixing of oxidant, in the presence of dissolved PHB. The nanofiller presented fibrillar or rod-like shape and 70-100nm in diameter. Conductivity of the nanocomposites were in the range of 10^{-4} to 10^{-2} S/cm. FTIR analysis revealed similar doping levels in PANI-HCl when embedded into the PHB matrix or in the pristine form. The XRD patterns of the semicrystalline PHB were present in nanocomposites and PHB diffractograms. PANI-HCl peaks suggested some degree of association with a surfactant agent, SDS, used to promote emulsification. Nevertheless, FTIR and XRD data did not show evidence of significant interactions between PHB and PANI-HCl nanofibers in the composite. Biodegradation experiments showed that PHB biodegradability is enhanced after irradiation at 25kGy. Biodegradation of non-irradiated and irradiated PHB occur more intensely after 30 days, but with a larger accumulated production of CO₂ detected for the irradiated samples. PHB/PANI-HCl nanocomposites present a faster biodegradation than PHB in the first month of measurements. After this period, nanocomposites biodegradation subsided. Irradiated samples exhibited a decrease in the biodegradation process of the nanocomposite after the 22^o day of testing. Therefore, accumulated CO₂ production is higher in the non-irradiated samples. Neat PANI-HCl biodegradation is negligible when compared to PHB biodegradability at a 80 days timeframe.

Acknowledgments

The author acknowledge The Brazilian Research Council (CNPq) for financial support and PHB Industrial for kindly supplying Biocycle[®] samples.

References

- [1] W. R. VanVolkenburgh, M. A. White, Overview of biodegradable polymers and solid-waste issues, Tappi J. 76 (1993) 193.
- [2] R. Jayasckara, I. Harding, I. Bowater, G. Lonergan, Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation, J. Polym Environ. 13 (2005) 231.
- [3] G. Chen, Q. Wu, The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, Biomaterials 26 (2005) 6565.
- [4] E. Piskin, N. Bölgen, S. Egri, I. A. Isoglu, Electrospun matrices made of poly(α -hydroxy acids) for medical use, Nanomedicine 2 (2007) 441.
- [5] H.-M. Müller, D. Seebach, Poly(hydroxyalkanoates): A fifth class of physiologically important organic biopolymers? Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 477.
- [6] I. Gursel, F. Yagmurlu, F. Korkusuz, V. Hasirci, In vitro antibiotic release from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) rods, J. Microencapsul. 19 (2002) 153.
- [7] F. Yagmurlu, F. Korkusuz, I. Gursel, P. Korkusuz, U. Ors, V. Hasirci, Sulbactam-cefoperazone poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) local antibiotic delivery system: In vivo effectiveness

- and biocompatibility in the treatment of implant-related experimental osteomyelitis, *J. Biol. Mater. Res.* 46 (1999) 494.
- [8] G. Khang, S. W. Kim, J. C. Cho, J. M. Rhee, S. C. Yoon, H. B. Lee, Preparation and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) microspheres for the sustained release of 5-fluorouracil, *Biomed. Mater. Eng.* 11 (2001) 89.
- [9] K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, Synthesis structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1503.
- [10] W. M. Choi, T. W. Kim, O. O. Park, Y. K. Chang, J. W. Lee, Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 525.
- [11] M. Lai, J. Li, J. Yang, J. Liu, X. Tong, H. Cheng, The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite, *Polym. Int.* 53 (2004) 1479.
- [12] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progr. Polym. Sci.* 27(2002) 135.
- [13] J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, Polyaniline – protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Met.* 13 (1986) 193.
- [14] C.H. Wang, Y. Q. Dong, K. Sengothi, K. L. Tan, E. T. Kang, In-vivo tissue response to polyaniline, *Synth. Met.* 102 (1999) 1313.
- [15] X. D. Wang, X. S. Gu, C. W. Yuan, S. J. Chen, P. Y. Zhang, T. Y. Zhang, J. Yao, F. Chen, G. Chen, Evaluation of biocompatibility of polypyrrole in vitro and in vivo, *J. Biomed. Mat. Res. A* 68A(2004) 411.
- [16] T. J. Rivers, T. W. Hudson, C. E. Schmidt, Synthesis of a novel, biodegradable electrically conducting polymer for biomedical applications, *Adv. Funct. Mat.* 12 (2002) 33.
- [17] M. Gizdavic-Nikolaidis, J. Travas-Sejdic, P. A. Kilmartin, G. A., Bowmaker, R. P. Cooney, Conducting polymers as free radical scavengers, *Synth. Met.* 140, 225(2004) 225.
- [18] R. L. Williams, P. J. Doherty, A preliminary assessment of poly (pyrrole) in nerve guide studies, *J. Mat. Sci.-Mat. Med.* 5 (1994) 429.
- [19] C. E. Schmidt, V. R. Shastri, J. P. Vacanti, R. Langer, Stimulation of neurite outgrowth using an electrically conducting polymer, *Proc. Nat. Acad. Sci. US.* 94 (1997) 8948.
- [20] S. Stafstrom, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, Polaron Lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1464
- [21] H. Reiss, Theoretical analysis of protonic acid doping of the emeraldine form of polyaniline, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3657.
- [22] M. H. Lee, G. Speyer, O. F. Sankey, Theory of electron transport through single molecules of polyaniline
- [23] D. Cottevieille, A. Le Mehaute, C. Challioui, P. Mirebeau, J. N. Demay, Industrial applications of polyaniline, *Synth. Met.* 101 (1999) 703.
- [24] E. Bormashenko, R. Pogreb, S. Sutovski, A. Shulzinger, A. Sheshnev, G. Izakson, A. Katzir, Infrared optics applications of thin polyaniline emeraldine base films, *Synth. Met.* 140 (2004) 49.
- [25] D. Dutta, T. K. Sarma, D. Chowdhury, A. Chattopadhyay, A polyaniline-containing filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases, *J. of Colloid and Interface Sci.* 283 (2005) 153.
- [26] P. L. B. Araujo, R. F. S. Santos, E. S. Araujo, Polyaniline nanofibers as a new gamma radiation stabilizer agent for PMMA, *Express Polym. Lett.* 1 (2007) 385. Available online at www.expresspolymlett.com
- [27] P. L. B. Araujo, K. A. S. Aquino, E. S. Araujo, Effects of gamma irradiation on PMMA/polyaniline nanofibre composites, *Int. J. Low Radiation*, 4 (2007) 149.
- [28] J. Huang, R. B. Kaner, Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5817.
- [29] E. Ruckenstein, S. Yang, An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polystyrene composites, *Synt. Met.* 53 (1993) 283.
- [30] S. Yang, E. Ruckenstein, Processable conductive composites of polyaniline/poly (alkyl methacrylate) prepared via an emulsion method, *Synth. Met.* 59 (1993) 1.
- [31] W. Ruland, X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 1180.
- [32] M. R. Calil, F. Gaboardi, C. G. F. Guedes, D. S. Rosa, Comparison of the biodegradation of poly (epsilon-caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi, *Polym. Testing* 25 (2006) 597.

- [33]ASTM D5338-98, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under controlled composting conditions, 2003.
- [34]BRAZIL O plástico que vem do açúcar. <www.inventabrasil.com.br/plasticos>. 2005
- [35]W. Pan, S. L. Yang, G. Li, J. M. Jiang, Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 2127.
- [36]J. Xu, B. H. Guo, R. Yang, Q. Wu, G. Q. Chen, Z. M. Zhang, In situ FTIR study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates, *Polymer* 43 (2002) 6893.
- [37]J. Tang,, X. Jing, B. Wang, F. Wang, Infrared spectra of soluble polyaniline, *Synth. Met.*, 24 (1988) 231.
- [38]T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 367.
- [39] J.L. Koenig, *Spectroscopy of polymers* (2nd ed.), Elsevier, Amsterdam (1999).
- [40]A. Mohamed, S. H. Gordon, G. Biresaw, Polycaprolactone/polystyrene bioblends characterized by thermogravimetry, modulated differential scanning calorimetry and infrared photoacoustic spectroscopy, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1177.
- [41]T. Ikejima, Y Inoue, Crystallization behavior and environmental biodegradability of the blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) with chitin and chitosan, *Carbohydrate Polym.* 41 (2000) 351.
- [42]L. M. Oliveira, E. S. Araujo, S. M. L. Guedes, Gamma irradiation effects on poly (hydroxybutirate), *Polym Degrad. Stab.* 91 (2006)2157.
- [43]L. T. Cai, S.-B. Yao, S.-M. Zhou, Surfactant effects on the polyaniline films, *Synth. Met.* 88 (1997) 205.
- [44]A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, The concept of secondary dopants as applied to polyaniline, *Synth. Met.* 65 (1994) 103.

7 CONCLUSÕES

- O método de polimerização interfacial em sistema água/diclorometano permitiu a obtenção de nanofibras de polianilina esmeraldina dopadas com ácido clorídrico (PANF-HCl), de diâmetros entre 100 e 150nm.
- Filmes compósitos de PANF-HCl em matriz de PMMA comercial, preparados por dispersão da carga por sonicação em concentração de 0,15% (em massa), apresentaram-se com boa transparência, exibindo 10% de absorbância em 500nm. e boa homogeneidade, de maneira a permitir realização de registros espectroscópicos na região do UV-Vis das nanofibras embebidas na matriz.
- Nesta mesma concentração, as PANF-HCl apresentaram capacidade de estabilizar a matriz de PMMA comercial, submetida à irradiação com raios gama em dose de 25kGy, de maneira a preservar 92% da massa molar viscosimétrica média (Mv) inicial do PMMA. Em amostras-controle irradiadas com a mesma dose, a retenção foi de apenas 42%.
- Em compósitos contendo 0,30% de nanofibras, a degradação observada na matriz polimérica é comparável àquela das amostra-controle, evidenciando perda na capacidade de radioestabilização destas nanoestruturas em concentração mais elevada.
- Resultados obtidos por espectroscopia no UV-Vis evidenciaram que o estado de oxidação esmeraldina das nanofibras não é alterado por irradiação das doses de 60, 100 e 200kGy. Entretanto, processos de desdopagem são iniciados nestas doses.
- A produção de nanofibras de polianilina esmeraldina foi também alcançada em sistemas monofásicos aquosos utilizando ácido (±)-canfor-10-sulfônico como dopante primário (PANI – (±)-CSA). Quando sintetizado em temperaturas próximas a 0°C, o produto obtido pelo método acima apresentou-se como fibras de diâmetros em torno de 60nm, torcidas em feixes de aproximadamente 300nm de diâmetro.
- A realização da reação de síntese por meio sonoquímico permitiu a obtenção de nanoestruturas de morfologia regular, em temperatura ambiente, num tempo equivalente a 1/6 do tempo necessário para síntese em baixas temperaturas e sem a interferência de ondas ultrassônicas. As estruturas assim obtidas apresentaram-se em forma de bastonetes com diâmetros entre 130 e 150nm.
- O método de semeadura com nanotubos de carbono em temperatura ambiente, na presença do ácido (±)-canfor-10-sulfônico, resultou em polianilina de morfologia

granular e pequenas quantidade de nanofibras mostrando-se inadequado à obtenção de material *quasi*-unidimensional para uso em nanocompósitos.

- Amostras de PANI – ($\pm$)-CSA apresentaram menor nível de dopagem quando sintetizadas em temperatura ambiente ou superior à ambiente, em todas as situações estudadas.
- Filmes compósitos com boa transparência (5-10% em 470nm) e homogeneidade de polianilina esmeraldina desdopada (PANI-EB) e PMMA, foram obtidos com a ajuda de dispersão da carga em banho ultrassônico.
- Compósitos de PMMA contendo 0,15% de PANI-EB, tanto em formato nanofibrilar quando granular, mostraram melhor estabilidade macromolecular que amostras-controle, quando submetidos à irradiação com raios gama na dose de esterilização padrão de 25kGy. Especificamente, em compósitos contendo nanofibras, não houve alteração detectável de Mv após irradiação nesta dose.
- Na dose de 75kGy, os compósitos de PMMA/PANI-EB sofreram menos degradação que as amostras-controle, mostrando que a polianilina, em sua forma básica, é capaz atuar como aditivo radioestabilizante em doses mais altas que a dose de esterilização.
- Os valores G de cisões para as amostras de PMMA controle, compósitos PMMA/Anilina (0,15% em peso) e PMMA/Anilina (0,075% em peso) foram, respectivamente, 0,77, 0,41 e 0,88. Estes valores mostram que a anilina também apresenta ação radioestabilizante sobre o PMMA, na faixa de dose de 25 a 75kGy.
- Foi possível a preparação de compósitos de nanofibras de PANI-HCl em matriz de PHB por polimerização da PANI *in situ*, em presença de da matriz em clorofórmio/água. Estes compósitos mostraram boa homogeneidade e características semicondutoras. Dados de espectrometria no IV e de difração de raios-X sugerem que os dois polímeros não interagem de maneira relevante nestes compósitos.
- A irradiação com raios gama, na dose de 25kGy, do nanocompósito que continha 28% de PANI - HCl elevou sua condutividade de $4,5 \times 10^{-2}$ para 1,1 S/m, mostrando a possibilidade de utilização deste tipo de processamento para o melhoramento das propriedades elétricas do material.
- Este nanocompósito, irradiado ou não irradiado, apresentou biodegradação mais rápida que o PHB no primeiro mês de testes. Após este período, o processo praticamente pára. A amostra irradiada apresenta diminuição na biodegradabilidade quando comparada à amostra não-irradiada.

REFERÊNCIAS

AFZALI, A.; BUCHWALTER, S. L.; BUCHWALTER, L. P.; HOUGHAM, G. Reaction of polyaniline with NMP at elevated temperatures. **Polymer**, v. 38, p. 4439-4443, 1997.

AHMED, S. M. Preparation and degradation of highly conducting polyaniline doped with picric acid. **European Polymer**, v. 38, p.1151-1158, 2002

AHMED, S. M.; PATIL, R. C.; NAKAYAMA, M.; OGURA, K. Characterization of picric-acid-doped poly (*o*-toluidine) and the picric-acid-doped poly (*o*-toluidine)-induced conductive composite of acrylonitrile-butadiene-styrene. **Synthetic Metals**, v. 114, p. 155-60, 2000.

AMADO, F. D. R.; GONDRAN, E.; FERREIRA, J. Z.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, C. A. Synthesis and characterization of high impact polystyrene/polyaniline composites for electro dialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 234, p. 139-145, 2004.

ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D. N. Conducting polyaniline blends and composites. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 993-1018, 1998.

ANAND, J. PALANIAPPAN, S. SIDDARAMAIAH; SRINIVANSAN, P.; SATHYANARAYANA, D. N. Spectral, thermal and electrical properties of poly(*o*- and *m*-toluidine)—PVC blends prepared by solution blending. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 499-507, 1999.

ANDERSON, M. R.; MATTES, B. R.; REISS, H.; KANER, R. B. Conjugated polymer films for gas separation. **Science**, v. 252, p. 1412-1415, 1991.

ANDREATTA, A.; CAO, Y.; CHIANG, J. C.; HEEGER, A. J.; SMITH, P. Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric acid. **Synthetic Metals**, v. 26, p. 383-389, 1988.

ANGELOPOULOS, M.; ASTURIAS, C. E.; ERMER, S. P.; RAY, E.; SCHERR, E. M.; MACDIARMID, A. G.; AKHTAR, M. A.; KISS, Z.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline-solutions, films and oxidation-state. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 160, p. 151-163, 1988.

ANGELOPOULOS, M.; RAY, A.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. **Synthetic Metals**, v. 21, p. 21-30, 1987.

AQUINO, K. A.; ARAÚJO, E. S. Uso de aditivos comerciais tipo *HALS* na estabilização radiolítica em filmes de PMMA nacional. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 6, p.45-52, 2004a.

AQUINO, K. A.; ARAÚJO, E. S. “Caracterização estrutural do poli(metacrilato de metila) nacional estável à radiação gama: espectroscopia, propriedades óticas e viscosimetria”, **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 6, p.107-115, 2004b.

AYAD, M. M.; SHENASHIN, M. A. Polyaniline film deposition from the oxidative polymerization of aniline using $K_2Cr_2O_7$. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 197-202, 2004.

BÄCKLUND, T. G.; SANDBERG, H. G. O.; ÖSTERBACKA, R.; STUBB, H. MÄKELÄ, T.; JUSSILA, S. Towards all-polymer field-effect transistors with solution processable materials. **Synthetic Metals**, v. 148, p. 87-91, 2005.

BACON, J.; ADAMS, R. N. Anodic oxidations of aromatic amines. III. Substituted anilines in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, p. 6596-6599, 1968.

BEADLE, P.; ARMES, S. P.; GOTTESFELD, S.; MOMBOURQUETTE, C.; HOULTON, R.; ANDREWS, W. P.; AGNEW, S. F. Electrically conductive polyaniline – copolymer latex composites. **Macromolecules**, v. 25, p. 2526-2530, 1992.

BEADLE, P. M.; NICOLAU, Y.F.; BANKA, E.; RANNOU, P.; DJURADO, D. Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. **Synthetic Metals**, v. 95, p. 29-45, 1998).

BISHOP, A. R.; CAMPBELL, D. K.; FESSER, K. Polyacetylene and relativistic field-theory models. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 77, p. 253-264, 1981.

BYUM, S. W.; IM, S. S. Transparent and conducting nylon 6-based composite films prepared by chemical oxidative polymerization. **Synthetic Metals**, v. 57, p. 3501-3506, 1993.

BRÉDAS, J. L.; CHANCE, R. R.; SILBEY, R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. **Physical Review B**, v. 26, p. 5843-5854, 1982.

CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Counterion induced processability of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. **Synthetic Metals**, v. 48, p. 91-97, 1992.

CAO, Y.; SMITH, P. HEEGER, A. J. Effects of solvents and co-solvents on the processability of conducting polyaniline: I. solubility and conductive studies. **Synthetic Metals**, v. 69, p.187-190, 1995.

CARSWELL, A. D. W. ; O'REAR, E. A.; GRADY, B. P. Adsorbed Surfactants as templates for the synthesis of morphologically controlled polyanilines and polypyrrole nanostructures on flat surfaces: from spheres to wires to flat films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 14793-14800, 2003.

CHAPIRO, A., **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**, John Wiley & Sons, New York, 1962.

CHEN, C.-H.; MAO, C. F.; SU, S.-F.; FAHN, Y.-Y. Preparation and characterization of conductive poly (vinyl alcohol)/polyaniline doped by dodecyl benzene sulfonic acid (PVA/PANDB) blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 3415-3422, 2007.

CHEN, S.; LEE, H.-T. Doping behavior of polyaniline film containing 1-methyl-2-pyrrolidone. **Synthetic Metals**, v. 55, p. 1040-1044, 1993.

CHERRAK, Z.; LAGANT, P.; BENHARRATS, N.; SEMMOUD, A.; HAMDACHE, F.; VERGOTEN, G. Density functional theory and empirical derived force fields for the delocalized polaron form of polyaniline. Application to properties determination of an isolated oligomer using molecular dynamics simulations. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 1419-1429, 2005.

CHIANG, C. K.; FINCHER Jr. C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H. ; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A.G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.39, p. 1098-1101, 1977.

CHIANG, C. K.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G. Conducting polymers: halogen doped polyacetylene. **Journal of Chemistry Physics**, v.69, p. 5098-5104, 1978a.

CHIANG, C. K.; GAU, S. C.; FINCHER Jr. C. R.; PARK, Y. W.; MACDIARMID, A. G.; HEEGER, A. J. Polyacetylene, (CH)_x: n-type and p-type doping and compensation. **Applied Physics Letters**, v. 33, p. 18-20, 1978b.

CHIANG, J.-C.; MACDIARMID, A. G. 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals** v. 13, p. 193-205, 1986.

ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. MNDO-PM3 study of the early stages of the chemical oxidative polymerization of aniline. **Collections of Czech Chemical Communications**, v. 71, p. 1407-1426, 2006.

COTEVIEILLE, D., LE MÉHAUTÈ, A.; CHALLIOUI, C.; MIREBEAU, P.; DEMAY, J. N. Industrial applications of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 703-704, 1999.

CRUZ-SILVA, R.; ROMERO-GARCÍA, J.; ANGULO-SÁNCHEZ, J. L.; FLORES-LOYOLA, E.; FARÍAS, M. H.; CASTILLÓN, F. F.; DÍAS, J. A. Comparative study of polyaniline cast film prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline. **Polymer**, v. 45, p. 4711-4717, 2004.

DAO, L. H.; LECLERC, M.; GUAY, J.; CHEVALIER, J. W. Synthesis and characterization of substituted poly (anilines). **Synthetic Metals**, v. 29, p. 377-382, 1989.

DAVIES, S.; NICOLAU, Y. F.; MELIS, F.; REVILLON, A. Molecular-weight of polyaniline synthesized by oxidation of anilina with ammonium persulfate and with ferric-chloride. **Synthetic Metals**, v. 69, p. 125-126, 1995.

DE GENNÈS, P.-G. Soft matter: more than words. **Soft Matter**, v.1, p. 16, 2005.

DE GENNÈS, P.-G. Soft matter. Nobel Lecture. Disponível em http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/gennes-lecture.pdf. Acesso em 08/02/2007.

DEXTER, M. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1989.

DOGAN, S.; AKBULUT, U.; TOPPARE, L. Conducting polymers of aniline I. Electrochemical synthesis of a conducting composite. **Synthetic Metals**, v. 53, p. 29-35, 1992.

DORIOMEDOFF, M.; HAUTIERE-CRISTOFFINI, F.; SURVILLE R.; JOZEFOWICZ M.; YU L.T.; BUVET, R. Conductivity in continuous current of polyaniline sulfates. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 68, p. 1054-1069, 1971.

ERDEM, E.; KARAKISLA, M.; SAÇAK, M. The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 785-791, 2004.

FESSER, K. Interchain coupling in *trans* – polyacetylene. **Physical Review B**, v.40, p. 1962-1965, 1989.

FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. London: Cornell University Press, 1953.

FOLCH, S.; GRUGER, A.; RÉGIS, A.; COLOMBAN, P. Optical and vibrational spectra of sols/solutions of polyaniline: water as secondary dopant. **Synthetic Metals**, v. 81, p. 221-225, 1996.

FREIER, T.; KUNZEN, C.; NISCHAN, C.; KRAMER, S.; STERNBERG, K.; SAB, M.; HOPT, T. U.; SCHIMITZ, P. K. *In vitro* and *in vivo* degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly 3-hydroxybutyrate). **Biomaterials**, v. 23, p. 2649-2657, 2002.

FU, Y.; WELLS, R. A. Protpnation of polyaniline with lightly sulfonated polystyrene. **Macrololecular Rapid Communication**, v. 17, p. 487-492, 1996.

GANGOPADHYAY, R.; DE, A.; GHOSH, G. Polyaniline -poly (vinyl alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 21-31, 2001.

GAZOTTI Jr W. A.; FAEZ R.; DE PAOLLI, M.-A. Thermal and mechanical behaviour of a conductive elastomeric blend based on a soluble polyaniline derivative. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 35-40, 1999.

GEETHA, S.; SATHEESH KUMAR, K. K.; TRIVEDI, D. C. Polyaniline reinforced conducting E-glass fabric using 4-chloro-3-methyl phenol as secondary dopant for the control of electromagnetic radiations. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 973–980, 2005.

GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWLSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, p. 139-182, 1990.

GENIÈS, E. M.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Preparation, properties and applications of polyaniline. **New Journal of Chemistry**, v. 12, p. 181-196, 1988.

GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M.; TRAVAS-SEJDIC, J.; KILMARTIN, P. A.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P. Evaluation of antioxidant activity of aniline and polyaniline. **Current Applied Physics**, v. 4, p. 343-346, 2004a.

GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M.; TRAVAS-SEJDIC, J.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P.; KILMARTIN, P. A. Conducting Polymers as free radical scavengers. **Synthetic Metals**, v. 140, p. 225-232, 2004b.

GUILLET, J. **Polymers Photophysics and Photochemistry**. Cambridge University Press, New York, U.S.A., 1987.

GOLDBERG, I. B.; CROWE, H. R.; NEWMAN, P. R.; HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G. Electronic spin resonance of polyacetylene and AsF₅-doped polyacetylene. **Journal of Chemical Physics**, v. 70, p. 1132-1136, 1979.

GONÇALVES, D.; WADDON, A.; KARASZ, F. E.; AKCELROUD, L. Conducting blends of soluble polyurethane and poly (*o*- methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 74, p. 197-199, 1995.

GUPTA, M. C.; UMARE, S. S. Studies on poly (*o*-methoxyaniline). **Macromolecules**, v. 25; p. 138-142, 1992.

HAND, R. L.; NELSON, R. F. Anodic oxidation pathways of *N*-alkylanilines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, p. 850-860, 1974.

HATCHETT, D. W.; JOSOWICKS, M.; JANATA, J. Comparison of chemically and electrochemically synthesized polyaniline films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 4535-4538, 1999.

HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHIEFFER, J. R.; SU, W.-P. Solitons in conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, v.60, p. 781-850, 1988.

HEEGER, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, p. 681-700, 2001.

HELALY, F. M.; DARWICH, W. M.; EL—GHAFAR, M. A.A. Effect of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, p. 251-257, 1999.

HINO, T.; NAMIKI, T.; KURAMOTO, N. Synthesis and characterization of novel conducting composites of polyaniline prepared in the presence of sodium dodecylsulfonate and several water soluble polymers. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 1327-1332, 2006.

HO, K.-S. Effect of phenolic based polymeric secondary dopants on polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 126, p. 151-158, 2002.

HOPKINS, A. R.; LIPELES, R. A.; KAO, W. H. Electrically conducting polyanilines microtube blends. **Thin Solid Films**, v. 447-448, p. 474-480, 2004.

HOPKINS, A. R.; RASMUSSEN, P. G.; BASHEER, R. A. Characterization of Solution and solid state properties of undoped and doped polyanilines processed from hexafluoro-2-propanol. **Macromolecules**, v. 29, p. 7838-7846, 1996

HU, H. L.; CADENAS, J. L.; SANIGER, J. M.; NAIR, P. K. Electrically conducting polyaniline-poly (acrylic acid) blends. **Polymer International**, v. 45, p. 262-270, 1998.

HU, H.; TREJO, M.; NICHOL, M. E.; SANIGER, J. M.; GARCÍA-VALENZUELA, A. Adsorption kinetics of optochemical NH₃ gas sensing with semiconductor polyaniline films. **Sensors and Actuators B**, v. 82, p. 14-23, 2002.

HU, Z.-A.; SHANG, X.-L.; YANG, Y.-Y.; KONG, C.; WU, H.-Y. The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation. **Electrochimica Acta**, v.51, p. 3351-3355, 2006a.

HU, X.; SHU, X.-S.; LI, X.-W.; LIU, S.-G.; ZHANG, Y.-Y. Hemoglobin-biocatalyzed synthesis of conducting polyaniline in micellar solutions. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 675-682, 2006b.

HUANG, J.; KANER, R. B. A general route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 851-855, 2004.

HUANG, J. X.; VIRJI, S.; WEILLER, B. H.; KANER, R. B. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 314-315, 2003a.

HUANG, L.-M.; WEN, T.-C.; GOPALAN, A. Synthesis and characterization of soluble conducting poly(aniline-co-2,5-dimethoxyaniline). **Materials Letters**, v. 57, p. 1765-1774, 2003b.

ISMAIL, M. N.; IBRAHIM, S.; EL –GHAFFAR, M. A. A. Polyaniline as an antioxidant and antirad in SBR vulcanizates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p.337-341, 1998.

IVANOVA, A.; MADJAROVA, G.; TADJER, A.; GOSPODINOVA, N. Effect of solvation and intermolecular interactions on the structure and optical properties of PANI oligomers. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 106, p. 1383-1395, 2005.

JAIN, S.; SAMUI, A. B.; PATRI, M.; HANDE, V. R.; BHORASKAR, S. V. FEP/polyaniline based multilayered chlorine sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 106, p. 609-613, 2005.

JAN, L. S.; RADIMAN, S.; SIDDIG, M. A.; MUNIANDY, S. V.; RAMID, M. A.; JAMALI, H. D. Preparation of nanoparticles of polystyrene and polyaniline by γ -irradiation in lyotropic liquid crystal. **Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 251, p. 43-52, 2004.

JING, X.; WANG, Y.; WU, D.; QIANG, J. Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, p. 75-80, 2007.

KING, R. C. Y.; ROUSSEL, F. **Synthetic Metals**, v. 153, p. 337-340, 2005.

KIVELSON, S. Frustration, fractional change, and solitons mobility: the effect of interchain coupling on solitons in charge-density waves. **Physical Review B**, v. 26, p. 7093-7096, 1982.

KOGAN, I.; FOKEEVA, L.; SHUNINA, I.; ESTRIN, Y.; KASUMOVA, L.; KAPLUNOV, M.; DAVIDOVA, G.; KNERELMAN, E. An oxidizing agent for aniline polymerization. **Synthetic Metals**, v. 100, p. 303-303, 1999.

KONIUSHENKO, E.; STEJSKAL, J.; SEDENKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; SAPURINA, I.; CIESLAR, M.; PROKES, J. Polyaniline nanotubes: condition of formation. **Polymer International**, v. 55, p. 31-39, 2006

KRINICHNYI, V. I.; CHEMERISOV, S. D.; LEBEDEV, Ya. S. EPR and charge-transport studies on polyaniline. **Physical Review B**, v. 55, p. 16233-16244, 1997.

LAPKOWSKY, M. Electrochemical synthesis of polyaniline/poly (2-acryl-amido-2-methyl-1-propane-sulfonic acid) composite. **Synthetic Metals**, v. 55, p. 1558-1563, 1993.

LASKA, J. Conformations of polyaniline in polymer blends. **Journal of Molecular Structure**, v. 701, p. 13-18, 2004.

LECLERC, M.; GUAY, J.; DAO, L. H. Synthesis and characterization of poly (alkylanilines). **Macromolecules**, v. 22, p. 649-653, 1989.

LEE, K.-P.; GOPALAN, A. I.; SANTHOSH, P.; LEE, S. H.; NHO, Y. C. Gamma radiation induced distribution of gold nanoparticles into carbon nanotube-polyaniline composite. **Composites Science and Technology** v. 67, p. 811–816, 2007.

LEYVA, M. E.; BARRA, G. M. O.; SOARES, B. G. Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 443-449, 2001.

LIGHTFOOT, J. Patente Britânica n. 151, 1863. *In*: GENIÉS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKY, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, p.141, 1990.

LIU, W.; ANAGNOSTOPOULOS, A.; BRUNO, F. F.; SENEAL, K.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S. ; SAMUELSON, L. Biologically derived water soluble conducting polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 738-741, 1999.

LONG, Y. Z.; CHEN, Z. J.; ZHENG, P.; WANG, N. L.; ZHANG, Z. M.; WAN, M. X. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 2962-2965, 2003.

LU, W.; SMELA, E.; ADAMS, P.; ZUCARELLO, G.; MATTES, B. R. Development of solid-in-hollow electrochemical linear actuators using highly conductive polyaniline. **Chemistry Matter**, v. 16, p. 1615-1621, 2004.

LYONS, M. E. G. (Ed.). **Electroactive Polymer Electrochemistry**, Part 1. New York: Plenum Press, 1994.

MA, Y. F.; ZHANG, J. M.; ZHANG, G. J.; HE, H. X. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 7097-7101, 2004.

MACDIARMID, A. G. Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? **Synthetic Metals**, v. 84 p. 27-34, 1997.

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 63, p. 103-116, 1994.

MACDIARMID, A. G. Nobel Lecture: "Synthetic Metals": A new role for organic polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, p. 701-712, 2001.

MACINNES, D. ; FUNT, B. L. Poly- *o* – methoxianiline: a new soluble conducting polymer. **Synthetic Metals**, v. 25, p. 235-342, 1988.

MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C.; Electroactive blends of poly(vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives. **Polymer**, v. 36, p. 245-249, 1995.

MARIE, E.; ROTHE, R.; ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Synthesis of polyaniline via inverse and direct miniemulsion. **Macromolecules**, v. 36, p. 3967-3973, 2003.

MARTENS, H. C. F.; BROM, H. B.; REEDIJK, J. A.; de LEEUW, D. M. Study oh the conducting state of polyaniline close to the metal insulator. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 821-822, 1999.

MARTIN, C. R.; VAN DIKE, L. S.; CAI, Z.; LIANG, W. Template synthesis of organic microtubules **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 8976-8977, 1990.

MARTIN, C. R. Nanomaterials – a membrane-based synthetic aproach **Science**, v. 266, p. 1961-1966, 1994.

MASTUGUSHI, M., OKAMOTO, A., SAKAI, Y. Effects of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films. **Sensors and Actuators B**, v. 94, p. 46-52, 2003.

MAZUR, M.; TAGOWSKA, M.; PALYS, B.; JAKOWSKA, K. Template synthesis of polyaniline and poly (2-methoxyaniline) nanotubes: comparison of formation mechanisms. **Electrochemistry Communications**, v.5, p. 403-407, 2003.

MELLO, S. V.; MATTOSO, L. H. C.; SANTOS Jr, J. R.; GOLÇALVES, D.; FARIA, R. M.; OLIVEIRA Jr., O. N. Electrochemical response of poly (*o* – ethoxyaniline) films produced by different techniques. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 1851-1855, 1995.

MOHILNER, D. M.; ADAMS, R. N.; ARGERSINGER Jr., W. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 84, p. 3618-3622, 1962.

MOKREVA, P.; TSOICHEVA, D.; IVANOVA, G.; TERLEMEZYAN, L. Copolymers of aniline and *o*-methoxianiline: Synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 75-91, 2006.

MORAWETZ, H. **Polymers: The origin and growth of a science**. New York: Dover Publications Inc., cap.10, p. 86-87, 1985.

MORTIMER, R. J. Organic electrochromic material. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 18, p. 2971-2981, 1999.

MORRIN, A.; WILBEER, F.; NGAMNA, O.; MOULTON, S. E.; KILLARD, A. J.; WALLACE, G. G.; SMYTH, M. R. Novel biosensor fabrication methodology based on processable conducting polyaniline nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 7; p. 317-322, 2005.

MORRIS, P. J. T.; TRAVIS, A. S. A History of the International Dyestuff Industry, **American Dyestuff Reporter**, v. 81, 1992. Disponível em <http://colorantshistory.org/HistoryInternationalDyeIndustryRev1/HistoryInternationalDyestuffIndustryOct6.pdf>. Acesso em 13/03/2007.

NAIDU, B. V. K.; SAIRAM, M.; RAJU, K.V.S.N.; AMINABHAVI, T. M. Pervaporation separation of water + isopropanol mixtures using novel nanocomposite membrane of poly (vynil alcohol) and polyaniline. **Journal of Membrane Science**, v. 260, p. 142-155, 2005

NEOH, K. G. ; KANG, S. H.; KHOR, S. H.; TAN, K. L. Stability studies of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, v. 27, p. 107-117, 1990.

NEOH, K. G.; KANG, E. T.; TAN, K. L. A comparative study on the structural changes in leucoemeraldine and emeraldine base upon doping by perchlorate. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 29, p. 759-766, 1991.

NI, J.; WANG, M. In vitro evaluation of hydroxyapatite reinforced polyhydroxybutyrate composite. **Materials Science and Engineering C – Biological Science**, v. 20, p. 101–109, 2002.

NICHO, M. E.; TREJO, M.; GARCÍA-VALENZUELA, A.; SANIGER, J. M.; PALACIOS, J.; HU, H. Polyaniline composites coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas. **Sensors and Actuators B**, v. 76, p. 18-24, 2001.

NIETSKI, R. **Berichte / Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie**. v. 11, p.1093, 1878.
In: KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 277-324, 1998.

NIGREY, P. N., A.G. MACDIARMID, A.G. HEEGER, A. J. Electrochemistry of polyacetylene, $(CH)_x$: electrochemical doping of $(CH)_x$ films to the metallic state. **Journal of the Chemical Society - Chemical Communications**, n. 14, p. 594-595, 1979.

NOBEL FOUNDATION THE. Disponível em: <www.nobelprize.org>. Acesso em 07/02/2007.

ORLOV, A. V.; KISELEVA, S. G.; KARPACHEVA, G. P.; TEPLYAKOV, V. V.; SYRTSOVA, D. A.; STARANNIKOVA, L. E.; LEBEDEVA, T. L. Structure and gas separation properties of composites films based on polyaniline. **Journal of the Applied Polymer Science**, v. 89, p. 1379-1384, 2003.

PACHECO, A. P. L.; ARAUJO, E. S.; AZEVEDO, W. M. Polyaniline/poly acrylic acid thin films composites: a new gamma-radiation detector. **Materials Characterization**, v. 50, p. 245-248, 2003.

PAN, W.; YANG, S. L.; LI, G.; JIANG, J. M. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2127-2133, 2005.

PEI, Q.; BI, X. Electrochemically preparation of electrically conducting polyurethane/polyaniline composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 38, p. 1819-1828, 1989.

PILLALAMARRI, S. K.; BLUM, F. D.; TOKUHIRO, A. T.; BERTINO M. F. One-Pot Synthesis of Polyaniline-Metal Nanocomposites. **Chemical Matter**, v. 17, p. 5941-5944, 2005a.

PILLALAMARRI, S. K.; BLUM, F. D.; TOKUHIRO, A. T.; STORY, J. G.; BERTINO M. F. Radiolytic synthesis of polyaniline nanofibers: a new templateless pathway. **Chemical Matter**, v. 17, p. 227-229, 2005b.

PLANÈS, J.; CHEGUETTINE, Y.; SAMSON, Y. Nanostructure of polyaniline blends. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 789-790, 1999.

PRATT, C. M.; BARTON, S.; MCGONIGLE, E.; KISHI, M.; FOOT, P. J. S. The effect of ionising radiation on poly (methyl methacrylate) used in intraocular lenses. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2315-2317, 2006.

POHL, H.A.; ENGELHAR, E. H. Synthesis and Characterization of some highly conjugated semiconducting polymers. **Journal of Physical Chemistry**, v. 66, p. 2085, 1962.

POKHODENKO, V. D.; KURYS, Y. I.; POSUDIEVSKY, O. Y. Heteropolyacid/m-cresol system as a primary/secondary dopant combination for polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 113, p. 199-201, 2000.

POUGET, J. P.; JÓZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G. X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, p. 779-789, 1991.

PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p.1701-1753, 2003.

QI, B.; LU, W.; MATTES, B. R. Strain and energy efficiency of polyaniline f, p. electrochemical actuator in aqueous electrolytes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 6222-6227, 2004.

RAGHUNATHAN, A.; KAHOL, P. K.; MCCORMICK, B. J. Electron localization studies of alkoxy polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 100, p. 205-216, 1999.

RAM, M. K.; YAVUZ, O.; ALDISSI, M. NO₂ gas sensing base don ordered ultrathin films of conducting polymer and its nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 151, p. 77-84, 2005.

RANNOU, P.; PRON, A.; NECHTSCHIEIN, M. UV-vis-NIR studies of new PANI/dopant/solvent associations with metallic-like behaviour. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 827-828, 1999.

RAY, A.; ASTURIAS, G. E.; KERSNER, D. L.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Doping, structure and derivatives. **Synthetic Metals**, v. 29, p. 141-150, 1989.

REUSCH, R. N. Low molecular weight complexed poly (3-hydroxybutyrate): a dynamic and versatile molecule *in vivo*. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 41, p. 50-54, 1995.

RIVERS, T. J., HUDSON, T. W. AND SCHMIDT, C. E. Synthesis of a novel, biodegradable electrically conducting polymer for biomedical applications', **Advanced Functional Materials**, v. 12, p. 33-37, 2002.

RUCKENSTEIN, E.; YANG, S. An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polystyrene composites. **Synthetic Metals**, v. 53, p. 283-292, 1993.

SAIRAM, M.; NATARAJ, S. K.; AMINABHAVI, T. M.; ROY, S.; MADHUSOODANA, C. D. Polyaniline membranes for separation and purification of gases, liquids, and electrolyte solutions. **Separation and Purification Reviews**, v. 35, p. 249-283, 2006.

SALANECK, W. R.; LUDSTRÖM, I.; HUANG, W.-S.; MACDIARMID, A. G. A two-dimensional-surface 'state diagram' for polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 13, p. 291-297, 1986.

SANSIÑENA, J.-M.; GAO, J.; WANG, H.-L. High performance, monolithic polyaniline electrochemical actuators. **Advanced Functional Materials**, v. 13, p. 703-709, 2003.

SATO, H.; NAKAMURA, M.; PADERMSHOKE, A.; YAMAGUSHI, H.; TERAUCHI, H.; EKGASIT, S.; NODA, I.; OZAKI, Y. Thermal behavior and molecular interactions of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). Studies by wide-angle X-ray diffraction. **Macromolecules**, v. 37, p. 3763-3769, 2004.

SAWAI, T.; SHINOHARA, H.; IKARIYAMA, Y.; AIZAWA, M. Electrical modulation of the solution pH near polyaniline and its composites electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 283, p. 221-230, 1990.

SCHMIDT, C. E.; SHASTRI, V. R.; VACANTI, J. P.; LANGER, R. "Stimulation of neurite outgrowth using conducting polymer," **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 94, p. 8948-8953, 1997.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation: Principles and practical applications**, Hansen, München, Germany, 1981.

SERAFIN, S. L.; LEMOS, P. C.; REIS, M. A. M. Produção de bioplásticos por culturas microbianas mistas. **Boletim de Biotecnologia**, v. 76, p. 15-20, 2003.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,

(CH)_x. **Journal of the Chemical Society - Chemical Communications**, n. 16, p. 578-580, 1977.

SHISHATSKAYA, E. I.; VOLOVA, T. G. A comparative investigation of biodegradable polyhydroxyalkanoate films as matrices for in vitro cell cultures. **Journal of Materials Science, Materials in Medicine**, v. 15, p. :915–923, 2004.

SIVAKUMAR, M.; GEDANKEN, A. A sonochemical method for the synthesis of polyaniline and Au-polyaniline composites using H₂O₂ for enhancing rate and yield. **Synthetic Metals**, v. 148, p. 301-306, 2005.

STAFSTRÖM, S.; BRÉDAS, J. L.; EPSTEIN, A. J.; WOO, H. S.; TANNER, B. D.; HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G. Polaron lattice in highly conductive polyaniline: theoretical and optical studies. **Physical Review Letters**, v. 59, p. 1464-1467, 1987.

STAUFFER, D. **Introduction to Percolation Theory**. London: Taylor & Francis, 1985.

STEINBÜCHEL, A.; FÜCHETENBUSCH, B. Bacterial and other biological systems for polyester production. **Tibtech October**, v. 16, p. 419-427, 1998. In: OLIVEIRA, L. M. Efeitos da Radiação Gama no polímero biodegradável poli(hidroxibutirato e no copolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). Tese de Doutorado, UFPE, fevereiro de 2006.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 857-867, 2002.

STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; JENKINGS, A. D. The formation of polyaniline and the nature of its structures. **Polymer**, v. 37, p. 367-369, 1996a.

STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; HELMSTEDT, M. Polyaniline dispersions. 5. Poly(vinyl alcohol) and poly(*N* – vinylpyrrolidone) as steric stabilizers. **Langmuir**, v. 12, p. 3389-3392, 1996b.

STEJSKAL, J.; HLAVATÁ, D.; HOLLER, P.; TRCHOVÁ, M.; PROKES, J.; SAPURINA, I. Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductive study. **Polymer International**, v. 53, p. 294-300, 2004.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M.; KONYUSHENKO, E. N.; HOLLER, P. The genesis of polyaniline nanotubes. **Polymer**, v. 47, p. 8253-8262, 2006.

SU, T. M.; BALL, I. J.; CONKLIN, J. A.; HUANG, S. C.; LARSON, R. K.; NGUYEN, S. L.; LEW, B. M.; KANER, R. B. Polyaniline/polyimide blends for pervaporation and gas separation studies. **Synthetic Metals**, v. 84, p. 801-802, 1997.

SU, S.-J.; KURAMOTO, N. Synthesis of processable polyaniline complexed with anionic surfactant and its conducting blends in aqueous and organic system. **Synthetic Metals**, v. 108, p. 121-126, 2000.

SU, W.P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 42, p. 1698-1701, 1979.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoate: biological polyesters. **Progress in polymer Science**, v. 25, p. 1503-1555, 2000.

SUN, Z.; GENG, Y.; LI, J.; JING, X.; WANG, F. Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant. **Synthetic Metals**, v. 84, p. 99-100, 1997.

SVOBODA, J.; BLÁHA, M.; SEDLÁČEK, J.; VOHLÍDAL, J.; BALCAR, H.; MAV-GOLĚZ, I.; ŽIGON, M. New approaches to the synthesis of pure conjugated polymers. **Acta Chimica Slovenica**, v. 53, p. 407-416, 2006.

TAKAMURA, S.; TAKEOKA, Y.; RIKUKAWA, M. Enzymatic synthesis of poly (aniline) particles. **Synthetic Metals**, v. 135-136, p. 331-332, 2003.

TANDON, P. K.; BABOO, R.; SINGH, A. K.; GAYATRI; PURWAR, M. Simple one-pot conversion of organic compounds by hydrogen peroxide activated by ruthenium (III) chloride: organic conversions by hydrogen peroxide in the presence of ruthenium (III). **Applied Organometallic Chemistry**, v. 19, p. 1079-1082, 2005

THOMPSON CORPORATION, THE. ISI Web of Knowledge. Disponível em <<http://portal.isiknowledge.com>>. Acesso em 04/07/2007.

TISHCHENKO, G. A.; DYBAL, J.; STEJSKAL, J.; KUDELA, V.; BLEHA, M.; ROSOVA, Y. E.; ELYASHEVICH, G. K. Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membrane modified with polypyrrol and polyaniline in solution of electrolytes. **Journal of Membrane Science**, v. 196 p. 279-287, 2002.

TOSHIMA, N.; HARA, S. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. **Progress in Polymer Science**, v. 20, p. 155-183, 1995.

TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J.; PROKES, J. Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 840-841, 1999.

TSUTSUMI, H.; YAMASHITA, S.; IOSHI, T. Application of polyaniline/poly (*p*-styrenesulfonic acid) composite prepared by post-polymerization technique to positive active material for a rechargeable lithium battery. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1361-1362, 1997.

TURESIN, F.; GURSEL, I.; HASIRCI, V. Biodegradable polyhydroxyalkanoate implants for osteomyelitis therapy: in vitro antibiotic release. **Journal of Biomaterial Science – Polymer Edition**, v. 12, p. 195–207, 2001.

VALENCIANO, G. R.; JOB, A. E.; MATTOSO, L. H. C. Improved conductivity of films of ultra high molecular weight polyethylene and polyaniline blends prepared from an *m*-cresol/decaline mixture. **Polymer**, v. 41, p. 4757-4760, 2000.

WAN, M.; LI, M.; LI, J.; LIU, Z. Transparent and conducting coatings of polyaniline composites. **Thin Solid Films**, v. 259, p. 188-193, 1995.

WANG, C. H.; DONG, Y. Q.; SENGOTHI, K.; TAN, K. L.; KANG, E. T. *In vivo* tissue response to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 102, p. 1313-1314, 1999.

WANG, Z. H.; RAY, A.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Electron localization and charge transport in poly (*o*-toluidine): a model polyaniline derivative. **Physics Review B**, v. 43, p. 4373-4384, 1991.

WEI, Y.; FOCKE, W. W.; WNEK, G. E.; RAY, A.; MACDIARMID, A. G. Synthesis and electrochemistry of alkyl ring-substituted polyanilines. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 495-499, 1989.

WEN, L.; KOCHERIGINSKY, N. M. Coupled H⁺/anion transport through polyaniline membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 167, p.135-146, 2000.

WESSLING, B. Scientific and commercial breakthrough for organic metals. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1313-1318, 1997.

WOO, L.; LING, M. T. K.; DING, S. Y.; WESTPHAL, S. P. Effects of ionizing radiation on the thermal oxidative stability of medical polymers. **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 179-185, 1998.

WOO, L.; SANDFORD, C. L. Comparison of electron beam irradiation with gamma processing for medical packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, p. 845-850, 2002.

WU, C. G.; BEIN, T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host **Science**, v. 264, p. 1757-1759, 1994.

WUDL, F.; ANGUS Jr, R. O.; LU, F. L.; ALLEMAND, P. M.; VACHON, D. J.; NOWAK, M.; LIU, Z. X.; HEEGER, A. J. Poly(*p*-phenyleneamineimine): synthesis and comparison to polyaniline. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, p. 3677-3684, 1987.

XIE, H.-Q.; MA, Y.-M.; GUO, J.-S. Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites. **Synthetic Metals**, v. 123, p.47-52, 2001.

YANG, S.; RUCKENSTEIN, E. Processable conductive composites of polyaniline/poly (alkyl methacrylate) prepared via an emulsion method. **Synthetic Metals**, v. 59, p. 1-12, 1993.

YIN, X. H.; YOSHINO, K.; HASHIZUME, K.; ISA, I. Preparation and electrical properties of conducting polyaniline-polycarbonate composite films. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 3537-3540, 1997. *In*: PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, 2003, p. 1726.

YIN, W.; RUCKENSTEIN, E. Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid. **Synthetic Metals**, v. 108, p. 39-46, 2000.

YONG, K. C.; FOOT, P. J. S.; MORGAN, H.; COOK, S.; TINKER, A. J. Conductive poly (butadiene – *co* – acrylonitrile) – polyaniline dodecylbenzenesulfonate [NBR – PAni.DBSA] blends prepared in solution. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1716-1727, 2006.

YOON, C. O.; REGHU, M.; MOSES, D.; HEEGER, A. J.; CAO, Y. Electrical transport in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 69, p. 255-258, 1995.

YU, L. T.; BORREDON, M. S.; JOZEFOWICZ, M.; BELORGEY, G.; BUVET, R. **Journal of Polymer Science Part C – Polymer Symposium**, v. 10, p. 2931, 1967. *In*: GENIÉS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWLSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, p. 158, 1990.

YUPING, D.; SHUNHUA, L., HONGTAO, G. Investigation of electromagnetic characteristics of polyaniline composites. **Journal of Composite Materials**, v. 40, p. 1093-1104, 2006.

ZABUSKY, N. J.; KRUSKAL, M. D. Interactions of “solitons” in a collisionless plasma and the recurrence of initial state. **Physical Review Letters**, v. 15, p.240-243, 1965.

ZENG, X.-R.; KO, T.-M. Structures and properties of chemically reduced polyanilines. **Polymer**, v. 39, p. 1187-1195, 1998.

ZHANG, K.; CAI, R. X.; CHEN, D. H. Determination of hemoglobin based on its enzymatic activity of the oxidation of *o*-phenylenediamine with hydrogen peroxide as an oxidant. **Analytica Chimica Acta**, v. 413, p. 109-113, 2000.

ZHANG, X., GOUX, W. J.; MANOHAR, S. K. Synthesis of polyaniline nanofibers by “nanofiber seeding”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 4502-4503, 2004.

ZHANG, L.; WAN, M. Synthesis and characterization of self-assembled polyaniline nanotubes doped with D-10-camphorsulfonic acid. **Nanotechnology**, v. 13, p. 750-755, 2002.

ZHANG, L.; WAN, M. Chiral polyaniline nanotubes synthesized via a self-assembly process. **Thin Solid Films**, v. 477, p. 24-31, 2005.

ZHANG, D.; WANG, Y. Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyanilines: An overview. **Materials Science and engineering B**, v. 134, p. 9-19, 2006.

ZHANG, L.; WAN, M.; WEI, Y. Nanoscaled polyaniline fibers prepared by ferric chloride as an oxidant. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, p. 366-371, 2006.

ZIEGLER, K. Consequences and Development of an Invention. **Rubber Chemistry and Technology**, 38, 1965. Disponível em: <nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/ziegler-lecture.html>. Acesso em 07/02/2007.

APÊNDICE A - Breve histórico da ciência de polímeros

Polímeros são usados pelo homem desde a pré-história. Materiais feitos a partir de polímeros biológicos eram manipulados para servir a determinados propósitos, tais como fornecer camadas externas protetoras, isolamento térmico, reforço, armamento e outros. Entretanto a ciência de polímeros, baseada na existência de macromoléculas, só se desenvolveu no séc. XX. Hoje, materiais poliméricos são usados em quantidades superiores a qualquer outra classe de materiais.

Desde que foi criado, em 1901, o Prêmio Nobel foi conferido a pesquisadores na área de Ciência e Tecnologia de Polímeros em cinco diferentes ocasiões (Figura 1). Estas premiações refletem aproximadamente os diversos estágios de desenvolvimento pelos quais o estudo de polímeros passou no séc. XX.

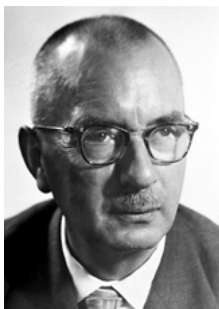
A premiação do alemão Staudinger, em 1953, foi o reconhecimento de seus esforços, iniciados cerca de 30 anos antes, para estabelecer o conceito de macromoléculas, ou seja, moléculas de cadeias muito longas. A crença geral entre os cientistas de então era que substâncias como a celulose, amido, proteína e borracha se constituíam de agregados de pequenas espécies moleculares que exibiam comportamento coloidal (MORAWETZ, 1985).

Ziegler e Natta receberam o prêmio em 1963, pela descoberta de catalisadores de coordenação que haviam realizado dez anos antes. A descoberta destes iniciadores ativos, preparados a partir de halogenetos de metais de transição e um agente redutor, possibilitou a obtenção de cadeias macromoleculares lineares com grande regularidade estereoquímica, elevados pontos de fusão e ótima ductibilidade. Estes novos materiais impulsionaram a indústria de polímeros de tal maneira na Europa, EUA e Japão, que o fenômeno foi comparado a uma “explosão”, segundo as palavras do próprio Ziegler (1965).

A premiação que se seguiu, em 1974, foi motivada por importantes contribuições de Paul Flory na experimentação e formulação teórica de fenômenos macromoleculares, tais como os mecanismos de reação de polimerização, distribuição de massa molar em sistemas poliméricos, configuração de cadeias macromoleculares e comportamento de polímeros em solução (FLORY, 1953).



1953- Hermann Staudinger: Por suas descobertas no campo da química macromolecular.



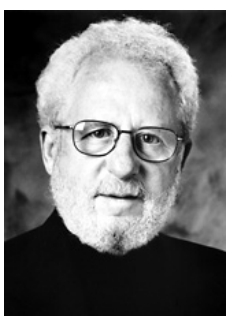
1963-Karl Ziegler e Giulio Natta: Por suas descobertas no campo da química e tecnologia de polímeros de alto peso molecular



1974-Paul J. Flory: Por seus feitos fundamentais tanto teóricos como experimentais, na física e química de polímeros.



1991 - Pierre-Gilles de Gennes: Pela descoberta de que métodos desenvolvidos para o estudo de fenômenos de ordem em sistemas simples podem ser generalizados para formas mais complexas da matéria, em particular, cristais líquidos e polímeros.



2000- Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa: Pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores.

Figura 9. Ganhadores de Prêmios Nobel em Ciência e Tecnologia de Polímeros (NOBEL FOUNDATION, 2007).

Pierre-Gilles de Gennes, ganhador do prêmio em 1991, é considerado o pai da pesquisa em “Matéria Mole” (em inglês, *Soft Matter*). Este estudo compreende todos os sistemas que apresentam respostas muito intensas a estímulos relativamente pequenos (de

GENNES, 2005). São considerados “matéria mole” polímeros, surfactantes, cristais líquidos e grãos coloidais (de GENNES, 1991). O processo da vulcanização da borracha é um exemplo clássico: uma pequena quantidade de aditivo, o enxofre, é capaz de mudar um sistema de cadeias poliméricas (o látex da seringueira) de líquido para sólido.

Em 1976, MacDiarmid, Shirakawa e Heeger, junto com uma equipe de estudantes de pós-graduação e pós-doutores descobriram os polímeros condutores e a possibilidade de dopagem destes materiais para transformá-los de isolantes a condutores (CHIANG et al., 1977). Estas descobertas renderam a premiação aos três cientistas, em 2000, e foram de grande impacto, pois os polímeros condutores abriram o caminho para o entendimento dos fundamentos físico-químicos de macromoléculas ligadas por ligação π . Estes materiais ofereceram a promessa de uma nova geração de polímeros: substâncias que exibem propriedades elétricas e ópticas de metais e semicondutores, mas com atraentes propriedades mecânicas e de processamento (HEEGER, 2001).

ANEXO A – COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DE ARTIGO



Elmo Araujo <elmoaraujo@gmail.com>

Editor handles POTE-D-07-00564

1 mensagem

Polymer Testing <esubmissionsupport@elsevier.com>
 Para: elmo@pq.cnpq.br, elmoaraujo@gmail.com

24 de novembro de 2007 05:37

Ms. Ref. No.: POTE-D-07-00564

Title: Preparation and characterization of biodegradable conductive composites of poly (3-hydroxybutyrate) and polyaniline nanofibers.

Polymer Testing

Dear Elmo,

Your submission "Preparation and characterization of biodegradable conductive composites of poly (3-hydroxybutyrate) and polyaniline nanofibers." will be handled by Editor Roger Brown.

You may check the progress of your paper by logging into the Elsevier Editorial System as an author at <http://ees.elsevier.com/pote/>.

Your username is:

Your password is:

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System
 Polymer Testing

For any technical queries about using EES, please contact Elsevier Author Support at authorsupport@elsevier.com

Global telephone support is available 24/7:

For The Americas: +1 888 834 7287 (toll-free for US & Canadian customers)

For Asia & Pacific: +81 3 5561 5032

For Europe & rest of the world: +353 61 709190