

Luiz Henrique C. Mattoso

Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária - CNPDIA/EMBRAPA - CP 741 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 12/9/95; aceito em 26/10/95

POLYANILINES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES. A review is given of the most relevant advances on the science and technology of polyanilines which represent a new class of conducting polymer due to its doping by protonic acids. The correlation between synthesis, structure and properties is specially addressed. Particular attention is also devoted to the main advantages which make polyaniline a synthetic metal for technology, namely ease of synthesis in a wide range of molecular weights, environmental stability of the protonic acid doped form, solubility in doped and undoped state, processability of blends by common processing techniques and its interesting unique properties.

Keywords: conducting polymers; polyanilines; doping.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP - "intrinsically conducting polymers") têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta¹, tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas^{2,3}. Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados **Metais Sintéticos** ("Synthetic Metals")⁴. Um grande impulso foi dado nos últimos anos³⁻¹⁹ na aplicação tecnológica destes materiais em baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, biosensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais, etc.

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977¹, pela exposição do poliacetileno na forma isolante (condutividade, $\sigma=10^{-5}$ S/cm) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ($\sigma=10^2$ S/cm). O polímero neutro isolante é convertido num complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor).

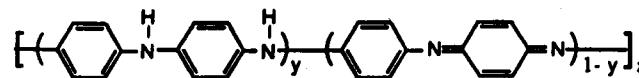
Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores^{2,4}, tais como polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas. O poliacetileno ainda é o polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade^{1,2} igualando-se a do cobre (10^5 S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental e improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade) do mesmo, outros polímeros condutores têm sido extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

Por esta razão, a polianilina e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela

sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e suas propriedades únicas. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas inclusive industrialmente¹¹⁻¹⁴. Além disso, a polianilina atingiu recentemente²⁰ condutividade da ordem de 10^4 S/cm para um polímero de alto peso molecular uniaxialmente orientado.

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo:



composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina)²¹. Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25, e 0 respectivamente.

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica²¹. Logo os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza ($\sigma=1-5$ S/cm pastilha prensada) em relação à polianilina não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após dopagem, a PAni alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado, e do pH da solução dopante.

2. SÍNTESE DE POLIANILINAS

A polianilina (PAni) pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou na forma de

filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. O baixo custo do monômero aliado à facilidade de síntese e de dopagem da polianilina fazem com que esse polímero seja economicamente viável, já sendo inclusive comercializada por algumas indústrias^{11-14,18}, para aplicações especiais num primeiro estágio.

A síntese química convencional²²⁻²⁴ da PANi tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde.

Por outro lado, a síntese eletroquímica^{23,25} da PANi possui algumas vantagens sobre a síntese química: não necessita de agente oxidante e catalisador; facilidade de caracterização "in situ" por técnicas espectroscópicas; e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas a síntese química tem sido mais indicada.

A obtenção de materiais com peso molecular alto e controlável é extremamente desejável em tecnologia de polímeros, pois com isso várias das propriedades desses materiais podem ser melhoradas. Para polímeros condutores, em particular, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o aumento do peso molecular. É interessante observar que, ao contrário do que ocorre com outros polímeros condutores, para a PANi foi desenvolvido um método de síntese para obtenção de polímeros de peso molecular alto e controlável numa grande faixa^{26,27}.

2.1. Síntese Química

A síntese química da polianilina²²⁻²⁴ pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3), e meios ácidos (inorgânicos: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6 , poliácidos como, poli(vinil sulfônico) - PVS e poli(estireno sulfônico) - PSS e ácidos funcionalizados como, cânforssulfônico - CSA e dodecilbenzeno sulfônico - DBSA) sendo o sistema mais comum o peroxidissulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. A concentração de monômeros utilizada varia de 0,01 a 2M. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 a 1. No entanto, Genies et alii²⁸ propuseram que pode ocorrer uma degradação do polímero, se uma quantidade muito grande de oxidante for usada. Isto explica a dificuldade de se obter, nesses casos, bons resultados na análise química elementar e alta solubilidade.

MacDiarmid et alii²² obtiveram uma polianilina analiticamente pura (> 99%) utilizando-se anilina em excesso, com uma razão molar agente oxidante por monômero igual a 0,25. Este método de síntese química produz um precipitado na forma de um pó verde escuro, que após extensiva caracterização foi classificado pela composição química como sal de esmeraldina (ES), no qual 42% de todos os átomos de nitrogênio do polímero se encontram protonados, independentemente de serem amina ou imina²⁴. Este polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (0,1 a 0,5M) resultando na forma básica da esmeraldina conhecida por base de esmeraldina (EB), que é um pó azul escuro com brilho metálico. A esmeraldina tem despertado grande interesse devido a sua condutividade, $\sigma=1-5$ S/cm, após protonação em solução 1,0M de HCl . Este método de síntese permitiu, pela primeira vez, a obtenção de um polímero condutor (não substituído) completamente solúvel em solventes orgânicos. Com isso, tornou-se possível o processamento da PANi na forma de filmes e fibras por solução²⁹⁻³¹.

O método de síntese utilizado por MacDiarmid^{22,24} foi desenvolvido monitorando a polimerização pela técnica de perfil de potencial, que consiste na medida do potencial elétrico de circuito aberto (Voc) do sistema em função do tempo de polimerização. A figura 1 apresenta o perfil de potencial Voc²⁴ (versus eletrodo de calomelano saturado, ECS ou SCE) da síntese da polianilina,

que passa por um máximo a 0,75V (ponto A) e decai rapidamente, estabilizando-se num patamar a 0,43V. O polímero isolado no ponto A é a pernigranilina analiticamente pura. Entre os pontos A e B (inflexão da curva a ~ 0,55V) ocorre a precipitação de essencialmente todo o polímero obtido ao final da polimerização, conforme observado pelo acompanhamento do rendimento em função do tempo de polimerização. Estes estudos mostraram que a pernigranilina é um agente oxidante suficientemente forte para polimerizar o monômero de anilina residual e produzir o polímero no estado de oxidação esmeraldina, enquanto que ela também se reduz para este estado de oxidação intermediário (esmeraldina).

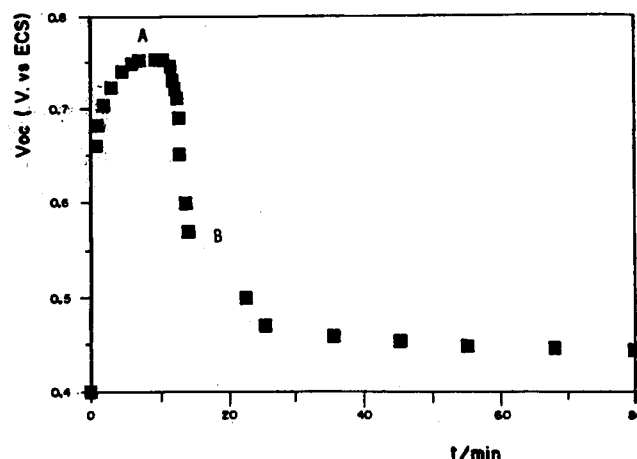


Figura 1. Perfil de potencial de circuito aberto (Voc) versus tempo de polimerização para a síntese química oxidativa da polianilina no estado de oxidação esmeraldina²⁴.

Devido à facilidade e versatilidade dos métodos de síntese da polianilina e seus derivados, esta pode ser preparada para apresentar características específicas dependendo do dopante e/ou das condições de síntese utilizadas. Por exemplo, um polímero de elevada estabilidade térmica pode ser produzido quando sintetizado na presença de ácido fosfórico^{32,33}.

Foi também desenvolvido para a PANi um método de síntese^{26,27} que permite a obtenção de polímeros de peso molecular alto e controlável. Este método consiste na adição de um sal inerte ao meio reacional de polimerização que blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica facilitando a aproximação e adição do monômero (também carregado positivamente) à cadeia em crescimento. PANis com peso molecular na faixa de 50.000 a 400.000 g/mol foram obtidas quimicamente, mantendo a sua solubilidade e estabilidade química. Este método também foi aplicado com êxito para a síntese eletroquímica³⁴ e para derivados de polianilina³⁵.

A polianilina pode ser também sintetizada em presença de poliácidos^{36,37} levando à formação de um reticulado interpenetrante ("interpenetrating network") que apresenta efeitos interessantes do fenômeno Donnan. Neste caso a PANi se mantém dopada inclusive para pHs básicos (até pH=8,5).

2.2. Síntese Eletroquímica

As condições de síntese eletroquímica também influenciam as características estruturais e morfológicas do filme formado bem como as suas propriedades. Vários estudos^{25,34,36,38-45} têm sido realizados para se selecionar condições apropriadas de síntese que otimizem a condutividade elétrica e demais propriedades do polímero. A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais menos comuns como o carbono vítreo.

Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. Neste último caso, para a formação de um filme de polianilina o potencial pode permanecer fixo, em geral com um valor entre 0,7V e 1,2V (*versus* ECS), ou por voltametria cíclica, com o potencial sendo ciclado entre -0,2V e 1,2V (*versus* ECS) com uma velocidade de varredura de potencial de 10 a 100 mV/s. O eletrólito é uma solução ácida (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBF₄, HClO₄, CF₃COOH, ácido poli(vinil sulfônico) - PVS, ácido cânforssulfônico - CSA, etc), que influi decisivamente nas propriedades do polímero (peso molecular, morfologia, condutividade, solubilidade, etc). A concentração do eletrólito, por ex., influencia a taxa de eletrodeposição³⁶ e o peso molecular do polímero^{34,38}, e o tipo de ânion, a morfologia²⁵ e solubilidade⁴⁵ da polianilina.

2.3. Síntese de Derivados de Polianilina

Vários estudos têm sido realizados sobre a síntese de derivados de polianilina⁴⁶⁻⁵⁸ com o objetivo de aumentar a sua solubilidade, procurando manter as propriedades elétricas e eletroquímicas em níveis aceitáveis.

A introdução de grupos funcionais polares e de grupos alquila longos e flexíveis, ligados quimicamente à cadeia principal do polímero, é um artifício para se obter polímeros solúveis em uma maior variedade de solventes orgânicos, o que facilita a sua caracterização e processabilidade. Este método tem sido aplicado com êxito para os polímeros derivados do tiofeno⁵⁹ e polianilinas⁴⁶⁻⁵⁸. As polianilinas substituídas, no nitrogênio^{46,47} ou no anel benzênico^{48-51,55-58}, podem ser polimerizadas via química e eletroquímica de maneira análoga à polianilina, sendo que dentre essas se destacam as orto-substituídas no anel por grupos alquila e alcóxila^{50,54-58}.

A síntese química realizada com os isômeros orto- de anilinas com grupos substituintes menos volumosos (o-metil) apresentam maior rendimento na polimerização (70%), e levam a polímeros com encadeamento do tipo cabeça-cauda mais regulares, do que os isômeros para-⁵⁰ ou as anilinas com grupos mais volumosos (o-etil e o-propil). Além disso, é interessante ressaltar que certos derivados de polianilina (polialcoxianilinas) podem ser, inclusive, solúveis em água^{31,60} no estado dopado em concentrações de até 10%. Estes polímeros funcionam como policátions, possibilitando a formação de filmes com camadas alternadas de poliânion (por ex. ácido poli(vinil sulfônico)) pela técnica de automontagem ("self-assembly technique")⁶⁰.

3. DOPAGEM

A condução elétrica na polianilina envolve um novo conceito^{21,61-64} em polímeros condutores. A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores por poder ser facilmente dopada por protonação^{21,61}. A protonação da base de esmeraldina - EB (azul) em solução aquosa 1,0M de HCl (pH ~ 0) produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina - ES (verde, forma dopada). A relação da condutividade da polianilina^{61,64} com o pH de equilíbrio da solução de HCl, e com a porcentagem de dopagem da base de esmeraldina, são apresentados na figura 2 a e b. A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (NH₄OH 0,1M). A base de esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores⁶⁵⁻⁶⁷, por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica.

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica^{4,64} mostraram que a polianilina com o máximo nível de dopagem (grau de protonação de 50%) é fortemente paramagnética e que a susceptibilidade magnética de Pauli (independente da temperatura)

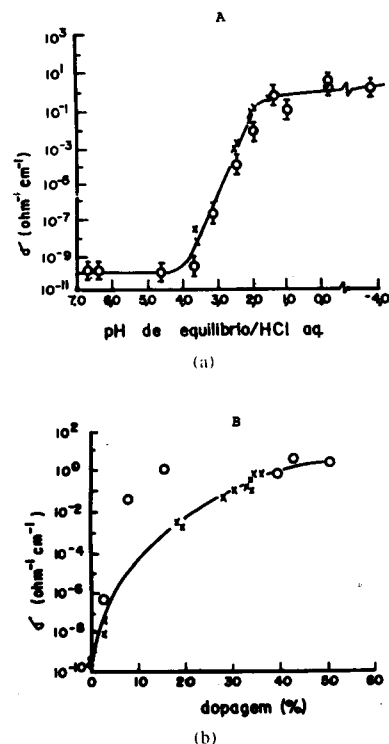


Figura 2. Relação entre a condutividade elétrica (σ) de base de esmeraldina parcialmente protonada e: a) pH de equilíbrio da solução dopante de HCl, b) porcentagem de dopagem⁶⁴.

aumenta linearmente com o grau de protonação. Estes estudos indicaram que a polianilina dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona)^{61,64}, que originam uma banda de condução polarônica (Figura 3).

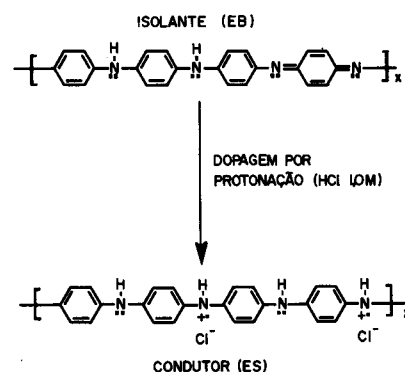


Figura 3. Esquema da formação da banda de condução polarônica em polianilina⁶¹. EB= base esmeraldina; ES= sal de hidrocloreto de esmeraldina.

Os demais polímeros condutores^{66,67} possuem, em geral, fons de carbono, porém o sal de esmeraldina difere destes apresentando-se como um polímero, no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio.

Estudos⁶² sugerem que a protonação da polianilina não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonada isolantes. Foi proposto que estas ilhas condutoras possuem a característica especial de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras, onde os polarons são formados por injeção de carga. Em altos níveis de dopagem eles tenderiam a se combinar em bipolarons, porém, a formação de um bipolaron é impedida por desordem ou efeitos de

finais de cadeias. Esta desordem das cadeias poliméricas é uma característica que deve ser considerada na descrição do mecanismo de condução das cadeias, sendo função das condições de preparação destes polímeros. Outra proposição apresentada na literatura²⁹ afirma que o fator determinante no transporte de carga elétrica na polianilina dopada é a resistência interpartícula, ou seja, o termo dominante da resistência provém de uma barreira de transferência de elétron interpartículas, e não de efeitos intra e intermoleculares.

O tipo de dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou poliacido) influencia decisivamente nas estruturas e propriedades das polianilinas (solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, etc).

A polianilina pode sofrer um **efeito de auto-dopagem** quando o estado esmeraldina reage com ácido sulfúrico concentrado. Neste caso, um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo $-SO_3H$, resultando em uma polianilina sulfonada dopada ($\sigma = 0,1 S/cm$)⁶⁸. O próton dopante não consegue se difundir para longe da cadeia polimérica, devido ao contra-íon ao qual está quimicamente ligado e a PANi se mantém dopada mesmo para meios neutros ou levemente básicos, o que não ocorre para PANi convencionalmente dopada.

Por outro lado, se o polímero for sintetizado na presença de um **poliacido** (PVS) observa-se o interessante **fenômeno Donnan**³⁷. A figura 4 apresenta três curvas de condutividade elétrica em função do pH de equilíbrio obtidas em condições de dopagem diferentes. A curva (a) corresponde à dopagem convencional com HCl 1,0M - potencial de Donnan positivo (equivalente a figura 2a). É interessante notar que um aumento de cerca de 10 ordens de grandeza na condutividade, para o pH=5, pode ser obtido adicionando-se 0,5M de KCl. Isto se deve à blindagem das cargas positivas da PANi dopada (ocorre a neutralização do potencial de Donnan), promovidas pela presença do sal, o que permite um aumento na concentração de H^+ , e portanto do nível de dopagem da PANi. Para a PANi dopada com PVS (poliacido que contém o contra-íon imóvel) o polímero se mantém dopado até pH=8,5, devido ao potencial de Donnan negativo. A adição de sal anula o potencial Donnan levando ao deslocamento da curva, e à diminuição da condutividade para um dado valor de pH.

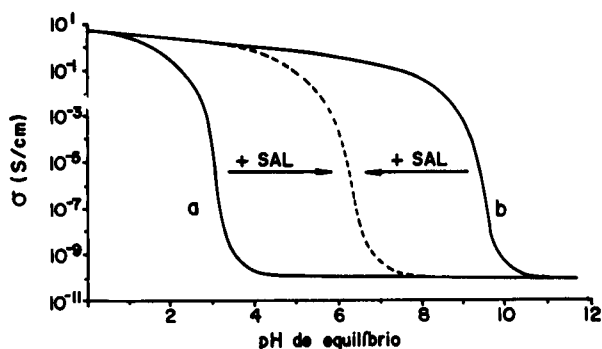


Figura 4. Efeito da adição de um sal neutro (KCl 0,5M) sobre as curvas de condutividade versus pH de equilíbrio para PANi dopada com: a) HCl (potencial de Donnan negativo) e b) poliacido - PVS (positivo)³⁷.

Outro fenômeno importante do dopante se refere à **dopagem secundária**⁶⁹⁻⁷², no qual a combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado promove uma **mudança conformacional** das cadeias poliméricas de **enoveladas** para **estendidas**, efeito este acompanhado por um aumento adicional na condutividade da PANi, atingindo ~200 S/cm. A figura 5 ilustra as características principais deste tipo de dopagem, para várias misturas de clorofórmio e m-cresol. O aumento na quantidade de m-cresol na solução de PANi dopada com CSA promove uma mudança conformacional, que

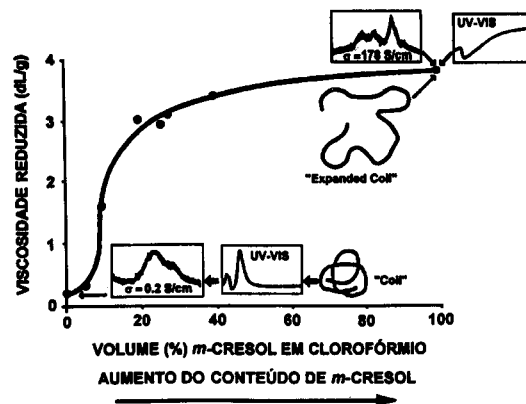


Figura 5. Dopagem secundária. Correlação entre a viscosidade da PANi dopada com CSA em soluções de clorofórmio e m-cresol e espectro eletrônico (UV-Vis), condutividade elétrica e difratogramas de raios-X de filmes de PANi-CSA preparados com as composições de solventes indicadas⁷⁰.

é acompanhada pelos seguintes efeitos: i) aumento da viscosidade da solução, ii) diminuição da energia de transição eletrônica (UV-Vis) com a formação de um portador livre deslocalizado - deslocalização do polaron, iii) aumento da cristalinidade do filme e iv) aumento da condutividade elétrica do filme. Estes resultados são consistentes com a obtenção de cadeias mais estendidas e portanto mais organizadas. Este fenômeno é denominado dopagem secundária.

4. ESTRUTURA E MORFOLOGIA DE POLIANILINAS

A estrutura e morfologia da PANi dependem não só do método de síntese que determina a pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, mas também da dopagem (natureza do dopante e nível de dopagem) e das condições de processamento do polímero. Desta forma, um número grande de estruturas amorfas e cristalinas e morfologias podem ser obtidas devido à variedade de métodos de sínteses e dopantes existentes. A estrutura mais estudada, até agora e também a melhor definida, é a da PANi não dopada e a dopada com HCl, sobre a qual discutiremos em maiores detalhes em seguida.

A polianilina foi considerada durante muito tempo como um material amorfo^{73,74}. Porém, recentemente detectou-se em medidas por difração de raios-X um grau de cristalinidade de até 50%^{75,76}. Isto é muito interessante, pois sabe-se que para os polímeros condutores, em geral (por ex. poliacetileno), a condutividade elétrica aumenta com o grau de orientação e cristalinidade do polímero^{2,4}.

Os primeiros estudos, nesta área, foram realizados por Wang et alii⁷⁶ que demonstraram que a polianilina não-dopada apresentava espectros de difração de raios-X característicos de uma amostra amorfa. Porém quando o polímero é dopado em HCl a cristalinidade aumenta de 5% (pH=6) para até 30% (pH=0-1). Observou-se que a cristalinidade também depende das condições de polimerização, sendo os maiores valores de cristalinidade obtidos para a síntese com persulfato de amônio e HCl. Os demais sistemas estudados foram: $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, H_2O_2 como agentes oxidantes e os ácidos H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 .

Mais tarde, Jozefowicz et alii^{74,75} realizaram um estudo detalhado da estrutura da polianilina, distinguindo fases cristalinas múltiplas deste polímero no estado esmeraldina, que se dividem em duas classes. A classe I⁷⁵ consiste de materiais sintetizados pelos métodos convencionais de síntese química²², na forma de sal de esmeraldina (ES) protonado, formando polímeros insolúveis e semicristalinos (ES-I) com estrutura monoclinica. A desprotonação do ES-I produz a base de esmeraldina (EB-I) solúvel, amorfa e isolante. A classe II⁷⁵ consiste na preparação da polianilina pela dissolução da esmeraldina EB-I em N-metil-pirrolidona (NMP), a subsequente

evaporação deste solvente, produz filmes de base esmeraldina EB-II, com até 50% de cristalinidade. O sal hidrocloreto de esmeraldina (ES-II) é obtido pela dopagem da EB-II com HCl 1,0M, é parcialmente cristalino e possui uma estrutura cristalina diferente do ES-I. A solubilidade destes polímeros diminui com o aumento do grau de cristalinidade e de dopagem.

A dopagem destes materiais ocorre inicialmente na fase amorfa, até atingir um máximo de protonação, e então prossegue nas regiões cristalinas⁷⁷. A protonação da esmeraldina na forma EB-I produz novamente ES-I, enquanto que a desprotonação da ES-II resulta em EB-II' amorfa. É interessante notar que esta forma amorfa EB-II' pode ser convertida na forma EB-II cristalina. Isto é conseguido pelo tratamento de EB-II' com tetra-hidrofurano, (onde esta base é essencialmente insolúvel) resultando na solvatação do polímero, o que lhe proporciona mobilidade suficiente para se rearranjar para a forma mais estável EB-II (parcialmente cristalina). A protonação de EB-II com HCl, seguida pela desprotonação com NH₄OH resulta novamente em EB-II' amorfa. Esta fase EB-II possui estrutura cristalina ortorrômbica, com comprimento coerente das regiões ordenadas de ~50 Å na direção perpendicular à cadeia polimérica e de ~150 Å na direção paralela à cadeia²⁴.

É importante notar que os altíssimos valores de condutividade observados recentemente²⁰ para a PANi de alto peso molecular e orientada (≈ 7.000 S/cm), foram obtidos para um polímero basicamente amorfo. Isto demonstra a controvérsia deste assunto e confirma a grande influência das condições de síntese, dopagem e processamento na estrutura da PANi.

A investigação da *morfologia superficial* da polianilina têm sido realizada predominantemente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, mostrando ser dependente das condições de síntese, dopagem e processamento^{35,78-80}. Estudos⁷⁶ em polianilina sintetizada por via química (em pó) identificaram uma morfologia granular, para amostras dopadas e não dopadas. Contudo o tamanho de grão apresentou-se maior para o polímero dopado. Mais tarde uma morfologia fibrilar foi identificada para filmes de Pani e derivados^{21,35,78,79-81}.

A morfologia da polianilina também é influenciada pelas condições de síntese eletroquímica. Kitani et alii⁷⁸ observaram uma morfologia fibrilar quando a eletro-síntese, a potencial constante (0,65V versus ECS), foi realizada nos ácidos perclóricos ou tetrafluorobórico, e granular nos ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico. O fator determinante do tamanho destas estruturas foi atribuído à taxa de polimerização, de maneira que baixas velocidades de reação favoreceram a formação de agregados poliméricos maiores. As polianilinas com estruturas fibrilares apresentaram maior resistência mecânica que as granulares.

Wan⁷⁹ obteve estas duas morfologias no mesmo eletrólito (HCl 1,0M). A eletropolimerização à corrente constante (6,7uA/cm²) produziu um filme com morfologia granular, enquanto que para potencial constante (0,8V versus ECS) a morfologia foi fibrilar. Segundo o autor a qualidade do filme obtido é inversamente proporcional a sua velocidade de crescimento.

A estrutura de filmes de polianilinas sintetizadas quimicamente também depende muito das condições de preparação e processamento dos mesmos. A polianilina⁸²⁻⁸⁴, assim como outros polímeros⁸⁵⁻⁸⁷, podem formar géis quando em solução. Isto permite a obtenção de filmes-géis de polianilina que possuem uma estrutura reticulada de moléculas poliméricas unidas entre si por microdomínios cristalinos. Nestes filmes os microdomínios funcionam como ligações cruzadas físicas⁸⁴. Os filmes géis podem ser produzidos (segundo a sua solubilidade no solvente NMP) com os seguintes graus de ligações cruzadas físicas^{83,84}: i) sem ligações cruzadas (100% solúvel); ii) levemente cruzada (100 a 90% solúvel); iii) intermediária (90 a 20% solúvel); e altamente cruzada (< 20% solúvel). A polianilina na forma de filmes convencionais, filmes géis ou de fibras pode também ter uma morfologia bastante orientada. Isto é conseguido pelo processamento através da técnica de estiramento

por zona, na qual o aquecimento é localizado para evitar a relaxação das cadeias após orientação^{83,84}

5. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A descoberta de que polímeros orgânicos podem conduzir carga elétrica¹ criou esta nova classe de materiais: os polímeros intrinsecamente condutores. Desde então, não cessam os estudos visando a otimização de sua condutividade elétrica, sem que haja prejuízo das propriedades típicas dos materiais poliméricos. Os polímeros condutores podem ter valores de condutividade que vão desde isolante até condutor dependendo do grau de dopagem^{1,2}. Nos itens anteriores já foram mostrados alguns aspectos de como as condições de síntese e dopagem influem na condutividade da PANi. Destacamos 4 efeitos da dopagem na condutividade: i) condutividade em função do pH, ii) auto-dopagem, iii) efeito Donnan e iv) dopagem secundária. Apresentaremos neste item, outros fatores importantes que afetam a condutividade elétrica.

Estudos de condutividade da polianilina em função do grau de oxidação⁸⁸ demonstraram que o máximo na condutividade ocorre para a forma 50% oxidada, esmeraldina (0,4V, ECS). Quando a esmeraldina sofre oxidação ou redução a sua condutividade decresce, atingindo valores de isolantes para os estados leucoesmeraldina (-0,1V) e pernigranilina (0,75V) (vide Figura 6).

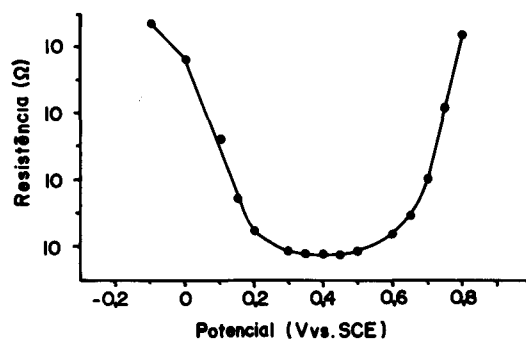


Figura 6. Resistência elétrica da PANi em função do potencial elétrico aplicado⁸⁸.

MacDiarmid e Epstein⁷ analisaram a influência do peso molecular ponderal médio (Mw), na faixa de 22×10^3 a 380×10^3 g/mol, na condutividade de amostras de polianilina, fracionadas por cromatografia de permeação em gel. A condutividade dos polímeros dopados (HCl 1,0M) aumentou monotonicamente de 1,2 para 16 S/cm, com o aumento do peso molecular até 150.000g/mol, a partir do qual permanece constante.

A condutividade elétrica também pode ser melhorada pelo aumento da orientação uniaxial de filmes e fibras de polianilina^{7,20,84}. A figura 7 apresenta a condutividade de filmes de polianilina de alto peso molecular²⁰ em função da porcentagem de estiramento. A condutividade de filmes aumenta significativamente com o estiramento na direção paralela ao estiramento, atingindo níveis superiores a 6×10^3 S/cm (estiramento = 600%). É interessante notar que estes são os maiores valores de condutividade já alcançados na literatura para um polímero condutor estável em atmosfera ambiente. Diferentemente do que acontece para filmes géis de PANi, estes filmes não apresentam cristalinidade nas condições de preparação utilizadas.

Para fibras de polianilina a aplicação de um estiramento de 350% promove um aumento da condutividade para 120 S/cm⁷. Análises por difração de raios-X demonstraram que ocorreu um aumento da cristalinidade aparente com o aumento do estiramento para o filme não-dopado. Após a dopagem verificou-se uma ligeira redução de cristalinidade. Isto justifica a redução da resistência de 318 MPa para 150 MPa destas fibras com a dopagem.

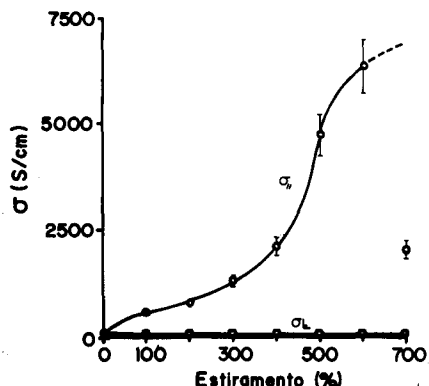


Figura 7. Relação entre a condutividade elétrica e a porcentagem de estiramento para filmes de polianilina, após dopagem com HCl 1,0M²⁰.

A condutividade de polianilinas substituídas⁵², na posição orto pelos grupos: H, CH₃, OCH₃, Cl e fenila, após protonação com HCl 1,0M, sofreu uma redução. Isto se deve ao efeito destes grupos na estrutura da polianilina causando impedimento estérico, que leva a distorções na planaridade da cadeia polimérica, o que dificulta a transição eletrônica e diminui consequentemente a condutividade.

A umidade também tem um efeito marcante na condutividade²⁹ da polianilina em ambas as formas: base (não dopada) e sal (dopada). A exposição de filmes de esmeraldina a vapor de água (~ 4 torr) promove um aumento extremamente rápido da condutividade: 90% da condutividade de equilíbrio (0,7 S/cm) é alcançada, após 20 min de exposição para o sal e 45 min para a base de esmeraldina. A desorção de água é mais lenta, comparativamente, sendo 90% da resistividade de equilíbrio (1/0,33 S/cm) atingida após a manutenção da amostra por 10h sob vácuo dinâmico. Este efeito é reversível para exposições sucessivas da amostra ao vácuo e umidade.

Contrariamente aos metais, a condutividade elétrica da PANi aumenta com a temperatura. Travers et alii⁸⁹ investigaram a condutividade de polianilinas equilibradas em várias soluções com pH na faixa de 0 a 6, em função da temperatura entre 5 e 300K. Os resultados da variação da condutividade com a temperatura obedeceram a equação de MOTT⁹⁰, indicando o modelo de saltos de alcance variável (VRH - "Variable Range Hopping"), como um processo de condução da polianilina.

6. ATIVIDADE ELETRQUÍMICA

Vários estudos têm sido realizados para investigar o comportamento eletroquímico da polianilina e seus derivados^{21,44,49,91-94}, em função dos seus estados de oxidação e protonação, visando aplicações em baterias recarregáveis e dispositivos eletrocromáticos. Este tipo de estudo se faz, em geral, por voltametria cíclica do filme depositado no eletrodo, em solução eletrolítica sem o monômero.

O voltamograma cíclico característico da polianilina na forma de sal de esmeraldina em HCl 1,0M (pH = -0,2) está representado na figura 8, assim como a variação aproximada de cor em função do potencial²¹. Esta resposta eletroquímica é idêntica para a polianilina sintetizada química ou eletroquimicamente, apresentando dois pares de processos redox (P1 e P2) na faixa de -0,2 a 1,0V (versus ECS). No entanto, se o polímero estiver degradado^{21,23,44,49,93}, um pico adicional intermediário surge entre estes dois pares redox.

MacDiarmid et alii^{21,64} propuseram um mecanismo para estas reações redox da polianilina, no qual considera também o efeito electrocromático em função do estado de oxidação e protonação da macromolécula. O primeiro par de picos redox P1 (Fig. 8) se refere à interconversão entre os estados de oxidação leucoesmeraldina (amarelo) e esmeraldina (verde).

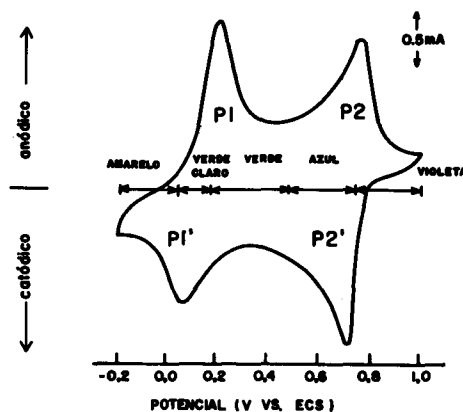


Figura 8. Voltamograma cíclico típico de um filme de polianilina (sal de esmeraldina), com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial, versus ECS, $v = 50\text{mv/s}$ ²¹.

O outro par redox P2 no potencial mais positivo está associado à interconversão entre os estados esmeraldina e pernigranilina (violeta). Estas reações redox fazem com que exista uma variação contínua do grau de oxidação, entre as formas completamente reduzida e oxidada da polianilina²¹. No entanto, somente os estados de oxidação esmeraldina, leucoesmeraldina e pernigranilina foram isolados até o presente^{24,95,96}. Os espectros de absorção UV-Vis destes estados com os valores dos máximos de absorbância e de energias de transição eletrônica correspondentes são mostrados na figura 9, para a forma não-dopada⁹⁶. Pressupõe-se que os demais estados de oxidação sejam uma mistura destes.

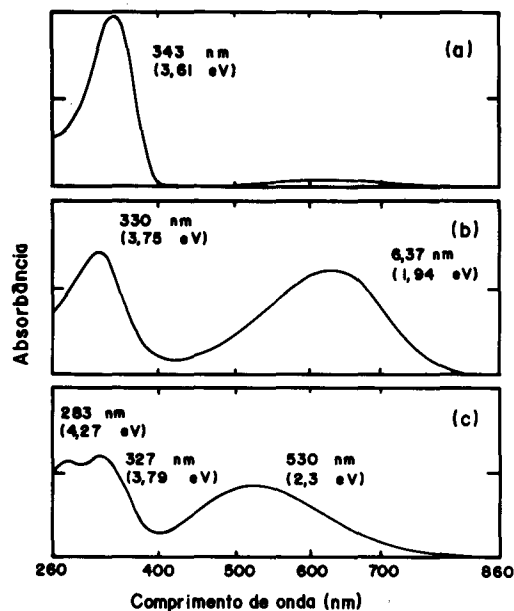


Figura 9. Espectro UV-Vis de polianilinas na forma de base em NMP nos estados: a) leucoesmeraldina, b) esmeraldina e c) pernigranilina. Valores dos máximos de absorbância (nm) e energias de transição eletrônica (eV) correspondentes são indicados⁹⁶.

A variação de cor observada para a PANi durante a voltametria cíclica²¹ (amarelo, verde claro, verde, azul e violeta) refere-se respectivamente às formas protonadas, conforme nomenclatura descrita anteriormente em relação ao grau de oxidação: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina⁶⁴. O grau de protonação decresce com o aumento do estado de oxidação do polímero. Para um dado

estado de oxidação, a protonação aumenta com o aumento da acidez do eletrólito. A reversibilidade das reações de oxi-redução ocorre quando a ciclagem for realizada entre -0,2 e 0,6V (pH = -0,2), mas quando esta é estendida para a faixa de -0,2 a 1,0V (*versus* ECS) observa-se a degradação do polímero após poucos ciclos, especialmente em eletrólitos mais ácidos²¹. Stilwell e Park⁴⁴ observaram deformação no formato do voltamograma cíclico, com o aumento do número de ciclos, devido à degradação irreversível. Seus experimentos identificaram a para-benzoquinona como o produto principal da degradação da polianilina, presumivelmente oriunda da hidrólise das espécies com maior estado de oxidação (forma quinóide).

O pH da solução utilizada nas medidas eletroquímicas tem um efeito marcante no valor do potencial dos picos redox, e na eletroatividade e condutividade do filme polimérico. De acordo com o mecanismo proposto anteriormente verificou-se experimentalmente que o aumento do pH (na faixa de -2,12 a 4) pode promover a diminuição do potencial de picos de redução e/ou oxidação⁶⁴.

O comportamento eletroquímico de derivados de polianilina é semelhante ao da polianilina descrito anteriormente, com pequenas variações em certos casos. Os voltamogramas cíclicos de polianilinas substituídas^{49-51,58}, em geral, também apresentam 2 pares de picos. Porém a diferença de potencial entre os dois processos redox subsequentes da polianilina (0,6V) é menor, por exemplo: para poli (o-metoxianilina) (0,5V) e poli (o-metilnilina) (0,4V), *versus* ECS, chegando a desaparecer praticamente para as polianilinas halogenadas. Este efeito se deve à diminuição da estabilidade do estado de oxidação intermediário (esmeraldina), provavelmente pela maior distorção das cadeias poliméricas^{49,58}. A resposta eletroquímica da poli (o-metoxianilina)⁹³ está representada na figura 10, onde se vê no primeiro ciclo dois pares redox a 0,11 e 0,63V, e um terceiro par a ~ 0,4V, que aparece com a ciclagem subsequente. Este par redox é atribuído a degradação do polímero por reações de formação de ligações cruzadas, hidrólise ou cisão de cadeia⁹³.

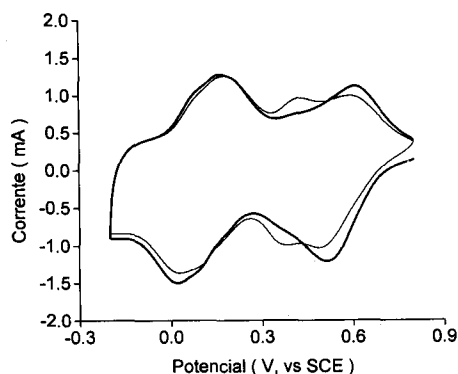


Figura 10. Voltamograma cíclico de filme de poli(o-metoxianilina) em HCl 1,0M, $v = 50\text{mV/s}$, (ECS)⁹³. Linha espessa: 1º ciclo; linha fina: 5º ciclo.

Os derivados de polianilina também apresentam as transições óticas múltiplas, descritas anteriormente para a polianilina, com algumas variações. As mudanças reversíveis de cores (amarelo, verde, azul e violeta) observadas nos polímeros de anilinas substituídas com grupos o-metoxi ou o-metil são semelhantes às observadas para a polianilina, embora nos polímeros substituídos as transições de cor ocorram em um intervalo de potencial menor⁴⁹.

7. PROPRIEDADES TÉRMICAS

O conhecimento do comportamento térmico dos polímeros é muito importante, pois as técnicas convencionais de processamento

são, em geral, realizadas a altas temperaturas. Além disso, muitas de suas propriedades físicas são influenciadas pela temperatura. Portanto, informações a respeito das temperaturas de transição, recristalização, fusão, amolecimento e degradação influem no potencial tecnológico destes materiais.

Houve muita controvérsia nos primeiros estudos do comportamento térmico da PANi, em particular para as sintetizadas eletroquimicamente, devido justamente ao fato da estrutura do polímero variar enormemente com as condições de preparação e do tipo de dopante.

Wei et alii⁹⁷ realizaram um estudo básico com filmes de polianilina não-dopada (sintetizada quimicamente) obtidos por solução em NMP. Esses filmes contêm ~16% de NMP residual após a evaporação do solvente pelo método comumente utilizado (15h a 60°C). A análise termodinâmico-mecânica destes filmes indicou que este solvente residual age como um plastificante para a polianilina, diminuindo a sua temperatura de transição vítrea (para $T_g = 140^\circ\text{C}$), e aumentando portanto a faixa de temperatura de processabilidade do polímero. O polímero sem nenhum solvente apresenta uma $T_g = 220^\circ\text{C}$, que é bem próxima da temperatura de degradação por reticulação ($\cong 250^\circ\text{C}$) verificada para estes filmes. Não foi observada a fusão da PANi que, em princípio, deveria ocorrer acima da temperatura de degradação. A temperatura de transição vítrea destes filmes diminui linearmente de 220°C para 140°C com o conteúdo de NMP. O módulo de armazenamento (E') a 25°C varia na faixa de 2GPa a 200MPa, com o conteúdo de plastificante⁹⁷. Na região da transição vítrea observou-se que o filme se torna muito mais flexível, sendo E' diminuindo para valores da ordem de 0,1MPa. A largura desta região aumenta com o aumento do conteúdo de NMP no filme. Estes resultados são importantes não só como estudo das características térmicas dos filmes, mas também pela determinação de condições de plastificação, processamento e estiramento destes filmes, o que serão descritos no item seguinte.

O efeito do envelhecimento térmico na condutividade elétrica da PANi também foi estudado por Wei⁹⁸. Inicialmente, a polianilina em pó dopada com HCl apresentou basicamente três perdas de massa a 100, 200 e 500°C atribuídas respectivamente à remoção de água, de HCl e à decomposição do polímero. Os experimentos de envelhecimento térmico foram realizados sob atmosfera de nitrogênio a 100, 150 e 200°C , em diferentes intervalos de tempo. A condutividade do polímero diminui com o aumento da temperatura e com o tempo de envelhecimento. Para as temperaturas de 100 e 150°C , a condutividade permanece praticamente constante após 10 h de envelhecimento. Análises por titulação indicaram que a quantidade de HCl liberado durante o envelhecimento aumenta com o tempo e com a temperatura de envelhecimento. Num estágio inicial, a diminuição da condutividade é relativamente suave até 8% de HCl liberado, após o qual passa a ser mais acentuada. Este processo de desdopagem térmica é irreversível, pois a polianilina quando envelhecida a 200°C por 17h e redopada apresenta condutividade ($\sigma = 8 \times 10^{-3}\text{S/cm}$) bem menor do que a amostra não envelhecida ($\sigma = 13\text{S/cm}$). Portanto, deve haver outros processos de degradação envolvidos no envelhecimento térmico⁹⁸. O termograma de DSC mostrou um pico endotérmico a 100°C , devido à remoção de água, seguido por um pico exotérmico a $110-160^\circ\text{C}$, semelhante ao da polianilina sintetizada eletroquimicamente⁹¹. Wei e Hsueh⁹⁸ sugeriram que durante o envelhecimento térmico, reações de formação de ligações cruzadas podem ocorrer juntamente com mudanças morfológicas, resultando num número menor de átomos de nitrogênio disponíveis para a redopagem (ou re-protonação) do polímero após o envelhecimento. É importante citar que estas características de envelhecimento dependem marcadamente do tipo de dopante utilizado.

Um passo importantíssimo foi dado na direção da melhoria das propriedades térmicas da PANi com a descoberta de dopantes^{99,100} cujos *contra-ions induzem processabilidade*. Estes dopantes são

ácidos funcionalizados que além de dopar também plastificam a polianilina, possibilitando o seu processamento por "fusão" (ou à quente, acima da temperatura de amolecimento) por métodos convencionais. O processamento destes materiais será descrito no próximo item, no entanto, analisaremos brevemente as suas características térmicas. PANi dopada com DBSA (ácido dodecilbenzeno sulfônico) apresenta uma transição de fase^{100,101} de um material pastoso com condutividade iônica, para um complexo semi-sólido que apresenta a desejada condutividade eletrônica. Esta transição depende do tempo, temperatura e do nível de dopagem. O nível de dopagem mínimo crítico necessário para que ocorra plastificação suficiente para o seu processamento é de 70% (PANi (DBSA)_{x=0,7})¹⁰⁰. Para 1,5 > x > 0,7 a temperatura de transição vítrea (T_g) do complexo está abaixo de 150°C e diminui com o aumento no valor de x (para x=0,7 e 1,5 a T_g= 133 e 65°C, respectivamente). Para x < 0,7 a T_g aumenta, não sendo definida até 230°C, onde se inicia a degradação do polímero, inviabilizando o processamento a altas temperaturas. A reação de dopagem da PANi, misturada mecanicamente com DBSA ocorre lentamente a temperatura ambiente, mas esta pode ser acelerada satisfatoriamente a altas temperaturas (>130°C) levando à dopagem completa. Outro dopante que possui efeito plastificante é o DiOHP (fosfato monoácido de diisooctila)¹⁰², que permite a prensagem à quente de filmes flexíveis de PANi com condutividade próxima a 1 S/cm. Estes dopantes possibilitam também a fabricação de blendas de PANi com vários polímeros comerciais pelos métodos convencionais de processamento^{99,100,102}.

8. PROCESSABILIDADE

Uma das grandes vantagens dos polímeros é a sua facilidade de processamento em artefatos de diferentes formas e tamanhos, característica esta essencial para viabilizar aplicações tecnológicas. Isto requer polímeros que sejam solúveis ou fusíveis e termicamente estáveis. Nesse aspecto, a polianilina tem se destacado entre os polímeros condutores, devido à sua solubilidade (em ambos estados, dopado e não-dopado) e à possibilidade de processamento a quente. Com isso, ela pode ser processada por uma variedade de técnicas, dentre as quais se destacam:

- Filmes por solução*: formação de filmes convencionais por solução pela evaporação do solvente ("casting")^{29,30};
- Filme-gel*: formação de filmes contendo ligações cruzadas físicas, gelificados por solução^{35,83,84};
- Filmes depositados por *via eletroquímica*: são obtidos por eletropolimerização do monômero, diretamente na forma de filmes finos, sobre substratos condutores - eletrodos (vide item síntese eletroquímica)^{34,38,45};
- Fiação por solução*: produção de fibras uniaxialmente orientadas de polianilinas por solução^{7,31,103};
- Polimerização química in situ*: recobrimento superficial de polímeros convencionais pela polimerização *in situ* do polímero condutor - formam compósitos poliméricos^{104,105};
- Blendas poliméricas* com polímeros convencionais: produzidas por solução¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ ou por fusão^{99,100} - maiores detalhes serão descritos no próximo item;
- Técnica de *Langmuir-Blodgett*: formação de filmes ultra-finos pela deposição controlada de camadas monomoleculares¹¹⁰⁻¹¹⁵;
- Técnica de *automontagem* ("self-assembly"): formação de filmes ultrafinos pela deposição alternada de polications (polímero condutor) e poliânions (poliácido)^{60,116}.

Neste item discutiremos os principais aspectos destas técnicas. As características de alguns destes sistemas (por ex: filmes por solução e por via eletroquímica) já foram apresentadas anteriormente. As blendas poliméricas serão descritas no item seguinte.

O comportamento térmico da polianilina indica que a melhor maneira para processá-la por fusão (ou à quente) é pelo

uso de ácidos funcionalizados^{99,100}, utilizados principalmente na preparação de blendas poliméricas. Isto fez com que os primeiros grandes avanços em processabilidade fossem dados na preparação de filmes e fibras de polianilina por solução, conforme relação já apresentada.

A classe dos polímeros condutores foi considerada durante muito tempo como de materiais insolúveis. Foram os resultados obtidos por MacDiarmid e colaboradores^{7,29,30} que demonstraram pela primeira vez que as polianilinas, no estado não dopado, podiam ser processadas por solução em N-metilpirrolidona na forma de filmes e fibras. No entanto, nestes casos a fabricação de outros tipos de produtos ou de blendas condutoras, contendo as polianilinas como componente condutor, era ainda limitada pela impossibilidade em dopar polianilina e em seguida dissolvê-la no estado condutor em solventes orgânicos comumente usados para os polímeros comerciais.

MacDiarmid et alii^{29,30} desenvolveram a solubilidade de polianilina em diferentes solventes e descreveram um método para preparação de filmes por solução. O sal de esmeraldina (protonado com HCl) era insolúvel^{47,50}. No entanto, quando desprotonado, a polianilina na forma de base possui alta solubilidade em NMP. Este solvente pôde ser utilizado para produzir filmes bastante flexíveis e auto-sustentáveis de polianilina³⁰. A concentração de polianilina utilizada pode chegar a 20% (massa/volume). Os filmes obtidos possuem, em geral, espessura entre 10 e 40 nm, podem ser protonados em HCl 1,0M ($\sigma \approx 5 \text{ S/cm}$) e são parcialmente cristalinos.

Filmes de base de esmeraldina uniaxialmente orientados podem ser obtidos pela técnica de estiramento por zona na qual se faz a aplicação simultânea de tratamento térmico localizado e estiramento mecânico, em polianilina contendo ~15% em peso de NMP, como plastificante⁹⁷. Acima da temperatura de transição vítrea ($\approx 140^\circ\text{C}$), estes filmes convencionais podem ser estirados, em até 12 vezes o seu comprimento inicial, melhorando as suas propriedades mecânicas e elétricas ($\sigma \approx 95 \text{ S/cm}$)⁸³.

A polianilina também pode ser obtida na forma de filmes géis que possuem microdomínios cristalinos⁸⁴. Estes filmes são obtidos permitindo-se que a solução polímero-NMP gelifique antes da evaporação do solvente em condições otimizadas de gelificação. O tempo necessário para a gelificação da polianilina diminui com o aumento do peso molecular do polímero e da concentração da solução. Os filmes géis são interessantes por apresentarem altos valores de resistência mecânica e condutividade elétrica ($\sigma \approx 230 \text{ S/cm}$).

Fibras de polianilina⁷ também podem ser obtidas por fiação a frio, de uma solução a ~20% em massa de base de esmeraldina em NMP, em uma solução de água e NMP ou HCl. Estas fibras podem ser uniaxialmente orientadas de maneira análoga aos filmes descritos anteriormente, atingindo altos valores de condutividade ($\sigma \approx 120 \text{ S/cm}$) e resistência a tração (318 MPa). Estes resultados são importantes porque mostram que a polianilina pode ser processada por métodos usados para polímeros comerciais, alcançando inclusive resistência mecânica comparável à de polímeros tais como o nylon 6 (70-900 MPa).

A fabricação de compósitos poliméricos pela técnica de polimerização *in situ*^{104,105} consiste no recobrimento superficial de fibras têxteis (PET e nylon) com uma camada fina, homogênea e aderente de polianilina. Neste método, as fibras são imersas no meio reacional de polimerização da anilina e a PANi é obtida diretamente no estado condutor. Materiais já são obtidos industrialmente pela Milliken, USA^{104,105} por meio desta técnica com polipirrol e PANi.

As técnicas de Langmuir-Blodgett¹¹⁰⁻¹¹⁵ e auto-montagem^{60,116} são de extrema importância no campo da Eletrônica Molecular, para a produção de dispositivos opto-eletrônicos e sensores. Estas técnicas permitem a fabricação de filmes ultra-finos com arquiteturas projetadas e alto grau de organização.

9. BLENDA POLIMÉRICAS COM PANI

A fabricação de blendas condutoras, contendo polianilina ou qualquer outro tipo de polímero condutor como componente, foi limitada¹¹⁷ durante bastante tempo pela infusibilidade, pela impossibilidade em dopá-lo e depois dissolvê-lo no estado condutor em solventes orgânicos comumente usados para os polímeros comerciais, e também pela imiscibilidade entre esses polímeros.

Um grande progresso nesta área foi obtido recentemente por Heeger e colaboradores^{106,107,118} com a polianilina, pelo desenvolvimento de um método de solubilização da PANi em uma grande variedade de solventes comumente utilizados para a preparação de filmes de polímeros comerciais. Este método se baseia no uso de "ácidos protônicos funcionalizados" (APF) que formam um complexo com o polímero e promovem, ao mesmo tempo, dopagem e solubilidade para a polianilina em vários solventes orgânicos¹⁰⁷. O APF é um ácido geralmente denotado por $H^+(M^--R)$, onde H^+M^- é um grupo ácido protônico como o ácido sulfônico, ácido carboxílico, etc; e R é um grupo orgânico. O próton do ácido protônico dopa a polianilina enquanto que o contra-íon (M^--R) é compatível com solventes orgânicos tais como tolueno, tetra-hidrofurano, clorofórmio, N-metilpirrolidona, etc, conferindo solubilidade ao polímero condutor. O efeito desses dopantes também tem sido denominado de *processabilidade induzida pelo contra-íon*. Em certos casos o grupo R também proporciona miscibilidade da PANi com o polímero convencional¹¹⁹. Alguns dopantes⁹⁹⁻¹⁰² também plastificam a PANi permitindo o seu processamento por fusão, conforme descrito anteriormente.

Esses ácidos (como por ex: ácido canforssulfônico) permitem a fabricação de blendas poliméricas e o processamento da polianilina na forma de filmes e fibras de excelente resistência mecânica sem prejuízo da condutividade elétrica^{106,107}. Estas blendas são promissoras pois possibilitam a preparação de materiais poliméricos com condutividade em uma larga faixa¹⁰⁷, com a vantagem de ter associadas a excelente processabilidade e a resistência mecânica de polímeros convencionais de alto desempenho. Além disso essas blendas se tornam condutoras com uma pequena quantidade de polímero condutor, ou seja, apresentam uma baixa composição de percolação (em alguns casos < 1%)¹⁰⁶. Isto permite que condutividade elétrica seja conferida a vários polímeros convencionais de alto desempenho, de maneira muito mais fácil e eficiente do que pela adição de partículas sólidas metálicas ou inorgânicas (percolação \cong 16% para partículas esféricas). Desta forma, o potencial das polianilinas em aplicações tecnológicas é aumentado drasticamente.

Os altos valores de condutividade a baixa percolação se devem à existência de uma morfologia não-usual¹²⁰, formada por uma rede interpenetrante de fibrilas de PANi que formam caminhos condutivos conectados, semelhantes a uma espuma. As principais vantagens destas blendas são: controle da condutividade, boas propriedades mecânicas, viabilidade econômica e boa processabilidade. Uma variedade de blendas de PANi já foram obtidas com sucesso, dentre as quais se destacam as produzidas com os seguintes polímeros: polietileno (PE)^{99,106,107,118}, polipropileno (PP)^{99,106,107,118}, poliestireno (PS)^{99,107,121}, poliestireno de alto impacto (HIPS)⁹⁹, poli(metacrilato de metila) (PMMA)¹²⁰⁻¹²³, nylon¹⁰⁷, policarbonato (PC)¹⁰⁷, poli(butirato de vinila) (PVB)¹⁰⁷, terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)¹⁰⁷, poli(cloreto de vinila) (PVC)^{99,102,124}, poli(fluoreto de vinilideno)^{108,109}, copolímero de vinilideno e tetrafluoretileno¹¹⁹ e elastômeros de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS)^{99,125} e de estireno-butadieno-estireno (SBS)¹²⁶. As figuras 11 e 12 apresentam curvas de condutividade elétrica *versus* composição para algumas blendas. Grande parte desses materiais já está sendo inclusive desenvolvida industrialmente (UNIAX Corporation/USA, Neste Chemicals/Finlândia, etc).

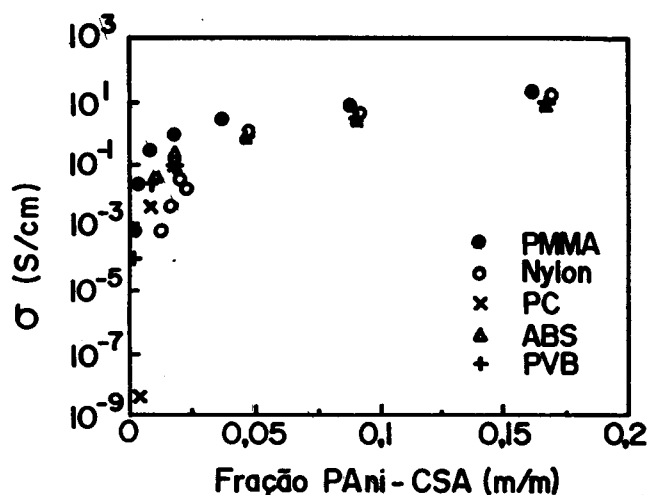


Figura 11. Condutividade elétrica versus composição para blendas de polianilinas (dopada com CSA) e PMMA, Nylon 12, PC, ABS e PVB¹⁰⁷.

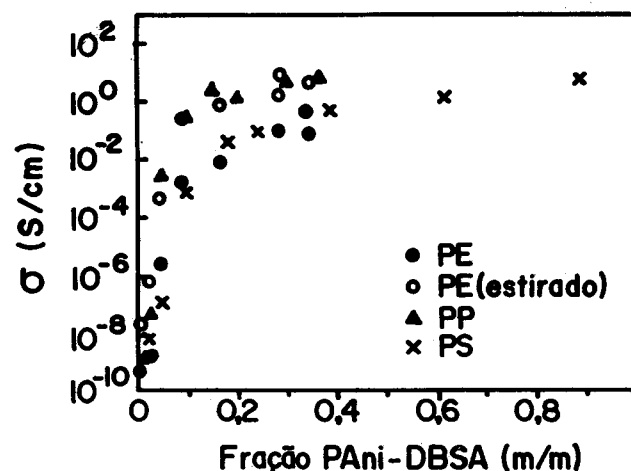


Figura 12. Condutividade elétrica versus composição para blendas de polianilinas (dopadas com DBSA) e PE estirado e não estirado, PP e PS¹⁰⁷.

É importante destacar que várias destas blendas já estão sendo processadas à quente pelos métodos convencionais de processamento de polímeros. As blendas com PE⁹⁹, por ex, foram processadas em extrusora de rosca dupla do tipo co-rotacional (capacidade de alguns gramas) à 170-180°C, assim como em extrusora de rosca dupla co-rotacional Berstorff ZE 25 (capacidade de vários quilogramas) à 190°C, seguido pela moldagem por injeção dos corpos de prova. Outro exemplo, são as blendas de PANi dopadas com DiOHP, em formulações com PVC¹⁰² e carbonato de cálcio, prensadas à quente.

10. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido desenvolvidas para polímeros condutores, em especial para a polianilina que se apresenta como líder nessa área. Isto se deve a suas propriedades únicas já apresentadas neste trabalho, em particular, estabilidade química, facilidade de dopagem, e processabilidade aliadas a sua condutividade elétrica. As principais áreas de aplicação de polímeros condutores^{3-19,104,105,127-132} que estão sendo investigadas são:

- Eletrodos: como materiais de eletrodos para baterias recarregáveis^{5,8,9};

- Diodos emissores de luz, flexíveis (LED - "light emitting diodes", UNIAX Corp./USA)¹⁴⁻¹⁶: utiliza poli (2-metoxi, 5-(2-etil-hexoxi)-1,4-fenileno vinileno) - MEH-PPV como material eletroluminescente e polianilina como eletrodo injetor de carga positiva (Fig. 13);

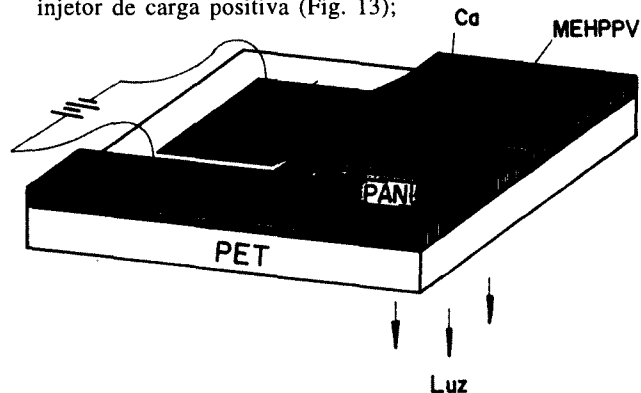


Figura 13. Diagrama esquemático da estrutura de um diodo emissor de luz flexível¹⁴(LED). O dispositivo é construído sobre PET (poli (tereftalato de etileno)) com camadas sucessivas de PANi, MEH-PPV e Ca.

- Dispositivos de junções¹¹: para formar diodos e heterojunções em barreiras tipo Schottky;
- Proteção contra corrosão de aço^{127,128}: filme de PANi com epoxi diminui em até mil vezes a taxa de corrosão quando comparados com aços protegidos só com epoxi (Zipperling Kessler Co.);
- Recobrimento condutor para fibras têxteis (Milliken Co./USA)^{104,105} e para eliminação de carga estática na microeletrônica (Hitachi Maxell, IBM)^{129,130};
- Outras: dispositivos eletrocromáticos^{5,19}, sensores químicos, térmicos e biológicos¹⁷, blindagem eletromagnética¹¹, dispositivos eletrônicos moleculares¹¹², músculo artificial (transdutor para robótica)¹³¹, membranas seletivas para gases¹¹, células fotovoltaicas¹⁹, dispositivos de ótica-não-linear (NLO - nonlinear optics)¹¹, etc.

A área de eletrodos poliméricos tem se mostrado muito promissora, com a fabricação da primeira bateria recarregável em 1981 e o lançamento no mercado em 1986 de uma bateria recarregável de lítio e polianilina, comercializada pelas companhias japonesas Bridgestone e Seiko⁸.

A comercialização da polianilina foi feita inicialmente na forma de pó dopada (Versicon)^{10,11} pela empresa norte-americana Allied-Signal. Este polímero foi aprovado¹¹ por todos os testes toxicológicos exigidos pela comunidade européia. Atualmente PANis dopadas com vários tipos de ácidos e em diversas formas também já estão sendo comercializadas incluindo blendas como por exemplo PVC (INCOBLEND)¹¹. Várias indústrias^{11-13,18} (UNIAX, Neste, AMERICHEM, IBM, BASF, Delco, Polaroid Corp. 3M, Toyota, General Motors, Mitsubishi Electric Corp. Westinghouse, etc) têm desenvolvido aplicações e entrada no mercado de polímeros condutores, que está em ativação crescente, conforme dados da última conferência de polímeros condutores ("International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals")¹³². No Brasil também existem vários grupos de pesquisa espalhados por todo país que tem trabalho em polímeros condutores^{19,27,67,133-136}.

REFERÊNCIAS

1. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
2. Kaner, R. B.; Macdiarmid, A. G.; *Scient. Am.* **1988**, *60*, Feb.

3. Okabayashi, K.; Goto, F.; Abe, K.; Yoshida, T.; *Synth. Met.* **1987**, *18*, 365.
4. Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Proceedings of the First Conference on Frontiers of Polymer Research*, India: 1991, Jan.
5. Genies, E. M.; Lapkowski, M.; Santier, C.; Vieil, E.; *Synth. Met.* **1987**, *18*, 631.
6. Watanabe, A.; Mori, K.; Iwasaki, Y.; Nakamura, Y.; Niizuma, S.; *Macromolecules* **1987**, *20*, 1793.
7. Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *The polyanilines: potential technology based on new chemistry and new properties* In *Proceedings of the European Physical Society Industrial Workshop Science and Application of Conducting Polymers* Loftus; Salaneck, W. R.; Clark, D. T., Eds.; IOP Publishing: Norway, 1990.
8. Kogawa, M. et al.; *27th Battery Symposium of Japan*, Osaka, 1986. Enomoto, T.; Allen, D. P.; *Bridgestone News Release*, (Sept. 9, 1987); *Chem. Week*, **1987**, *40*, Oct.
9. Macdiarmid, A. G.; Yang, L. S.; Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; *Synth. Met.* **1987**, *18*, 393.
10. Macdiarmid, A. G.; *Materials at PENN* 1992, *3*, Mar.
11. Roth, S.; Graupner, W.; *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3623.
12. Neste Chemicals; *Neste-Uniux new technology development.*, Porvoo, Finland. Catálogo.
13. Uniux Corporation; *UNIAX Polymers Conduct™*, Santa Barbara. Catálogo.
14. Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J.; *Nature*, **1992**, *357*, 477.
15. Parker, I. D.; *J. Applied Physics* **1994**, *75*, 1656.
16. Futuretech; *Futuretech Strategic Markets* 1992, n. 154.
17. Deshpande, M. V.; Malnerkar, D. P.; *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 623.
18. Schoch, K. F.; Saunders, H. E.; *IEEE Spectrum* **1992**, *1*, June.
19. Zoppi, R. A.; Depaoli, M. A.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 560.
20. Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P.; *Solid State Comm.* **1994**, *91*, 875.
21. Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; Macdiarmid, A. G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 2385.
22. Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Somasiri, N. L. D.; Epstein, A. J.; *Conducting Polymers*, In: Alcazer, L., Ed.; Reidel Pub, Dordrecht: Holland, 1987, 105.
23. Genies, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C.; *Synth. Met.* **1990**, *36*, 139.
24. Manohar, S. K.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 711. Sun, Y.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 529. Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *The polyanilines: a novel class of conducting polymers*, In: *Conducting polymers, emerging technologies*, Technical Insights Inc.: New Jersey, 1989, 27.
25. Wang, B.; Tang, J.; Wang, F.; *Synth. Met.* **1987**, *18*, 324. Zotti, G.; Cattarin, S.; Comisso, N.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *239*, 387.
26. Macdiarmid, A. G.; Manohar, S. K.; Mattoso, L. H. C.; *High molecular weight polyanilines and synthetic methods therefor*; Patent Application, N: UPN-1157, USA, filed nov. 06, 1992.
27. Mattoso, L. H. C.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1994**, *68*, 1.
28. Genies, E. M.; Syed, A. A.; Tsintavis, C.; *Mol. Cryst. Liq.* **1985**, *121*, 181.
29. Angelopoulos, M.; Ray, A.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1987**, *21*, 21.
30. Angelopoulos, M.; Asturias, G.E.; Erner, S.P.; Ray, A.; Scherr, E.M.; Macdiarmid, A.G.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *160*, 151.

31. Manohar, S. K.; *PhD Thesis* (University of Pennsylvania), 1992.
32. Avlyanov, J.; Macdiarmid, A. G., in preparation.
33. Chan, H. S. O.; Ng, S. C.; Ho, P. K. H.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 2159.
34. Mattoso, L. H. C.; Bulhões, L. O. S.; Faria, R. M.; Macdiarmid, A. G.; *Polymer* **1994**, *35*, 5104.
35. Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Bulhões, L. O. S.; Macdiarmid, A. G.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2147.
36. Asturias, G. E.; *PhD Thesis* (University of Pennsylvania), 1992.
37. Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *247*, 565.
38. Yoshikawa, K.; Yoshioka, K.; Kitani, A.; Sasaki, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *270*, 421.
39. Wei, Y.; Sun, Y.; Tang, X.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4878.
40. Wei, Y.; Jang, G. W.; Hariharan, R.; Chan, C. C.; Hsueh, K. F.; *Polym. Prepr.* **1990**, *030*, 911.
41. Gholamian, M.; Contractor, A. Q.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *252*, 291.
42. Stilwell, D. E.; Park, S. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2254.
43. Stilwell, D. E.; Park, S. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 2491.
44. Stilwell, D. E.; Park, S. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 2497.
45. Santos Jr., J. R.; Malmonge, J. A.; Silva, A. J. G. C.; Motheo, A. J.; Mascarenhas, Y. P.; Mattoso, L. H. C.; *Synth. Metals* **1995**, *69*, 141.
46. Manohar, S. K.; Macdiarmid, A. G.; Cromack, K. R.; Ginder, J. M.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1989**, *29*, E349.
47. Dao, L. H.; Leclerc, M.; Guay, J.; Chevalier, J. W.; *Synth. Met.* **1989**, *29*, E377.
48. Volkov, A.; Tourillon, G.; Lacaze, P. C.; Dubois, J. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *115*, 279.
49. Cattarin, S.; Doubova, L.; Mengoli, G.; Zotti, G.; *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 1077.
50. Leclerc, M.; Guay, J.; Dao, L. H.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 649.
51. Wei, Y.; Focke, W. W.; Wnek, G. E.; Ray, A.; Macdiarmid, A. G.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 495.
52. Park, Y. W.; Moon, J. S.; Bak, M. K.; Jin, J. I.; *Synth. Met.* **1989**, *29*, E389.
53. Hochfeld, A.; Kessel, R.; Schultze, J. W.; Thyssen, A.; *Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1406.
54. Thyssen, A.; Hochfeld, A.; Kessel, R.; Meyer, A.; Schultze, J. W.; *Synth. Met.* **1989**, *29*, E357.
55. Focke, W. W.; Wnek, G. E.; Wei, Y.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5813.
56. MacInnes, D.; Funt, B. L.; *Synth. Met.* **1988**, *25*, 235.
57. Mattoso, L. H. C.; Bulhões, L. O. S.; *Synth. Metals* **1992**, *52*, 171. Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N.; Faria, R. M.; Manohar, S. K.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Polym. Internl* **1994**, *35*, 89.
58. Mattoso, L. H. C.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1227.
59. Bajer, I. K.; Pawlicka, A.; Plenkiewicz, J.; Pron, A.; Lefrant, S.; *Synth. Met.* **1989**, *30*, 335. Pereira, E.; *Tese de doutoramento* (Instituto de Química-UFSCar), São Carlos, 1994.
60. Mattoso, L. H. C.; Zucolotto, V.; Patterno, L. G.; Griethuisen, R. V.; Ferreira, M.; Campana, S. P.; Oliveira Jr., O. N.; *Synthetic Metals* **1995**, *71*, 2037.
61. Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1987**, *18*, 285.
62. Nechtschein, M.; Genoud, F.; Nenardo, C.; Nizoguchi, K.; Travers, J. P.; Villeret, B.; *Synth. Met.* **1989**, *29*, E211.
63. Ray, A.; Asturias, G. E.; Kershner, D. L.; Richter, A. F.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1989**, *29*, E141.
64. Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Halpern, M.; Huang, W. S.; Mu, S.L.; Somasiri, N. L. D.; Wu, W.; Yaniger, S.I.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *121*, 173.
65. Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J.; *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 2099.
66. Bredas, J. L.; Street, G. B.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309.
67. Melo, C. P.; *Ciência Hoje* **1987**, *6*, 38.
68. Yue, J.; Epstein, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2800.
69. Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros* **1993**, 544.
70. Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1994**, *65*, 103.
71. Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 85.
72. Min, Y.; Xia, Y.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, J.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 159.
73. Green, A. G.; Woodhead, A. D.; *J. Chem. Soc. (Trans.)* **1910**, *97*, 2388. *J. Chem. Soc.* **1912**, *101*, 1117.
74. Pouget, J. P.; Jozefowicz, M. E.; Epstein, A. J.; Tang, X.; Macdiarmid, A. G.; *Macromolecules* **1991**, *24*, 779.
75. Jozefowicz, M. E.; Laversanne, R.; Javadi, H. H. S.; Epstein, A. J.; Pouget, J. P.; Tang, X.; Macdiarmid, A. G.; *Physical Review B* **1989**, *39*, 12958.
76. Wang, F.; Tang, J.; Wang, L.; Zhang, H.; Mo, S.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *160*, 175.
77. Epstein, A. J.; Macdiarmid, A. G.; *Proceedings, IWEP'89*.
78. Kitani, A.; Kaya, M.; Tsujioka, S. I.; Sasaki, K.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1988**, *26*, 1531.
79. Wan, M.; *Synth. Met.* **1989**, *31*, 51.
80. Randolph, C. M.; Desilvestro, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *262*, 289.
81. Mantovani, J. G.; Warmack, R. J.; Annis, B. K.; Macdiarmid, A. G.; Scherr, E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *40*, 1693.
82. Tang, X.; *PhD Thesis* (University of Pennsylvania), 1991.
83. Oh, E. J.; Min, Y.; Wiesinger, J. M.; Nanohar, S. K.; Scherr, E. M.; Prest, P. J.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Proceedings of the International Conference of Synthetic Metals* **1992**, ICSM, Sweden.
84. Macdiarmid, A. G.; Min, Y.; Wiesinger, J. M.; Oh, E. J.; Scherr, E. M.; Epstein, A. J.; *Proceedings of the International Conference of Synthetic Metals* **1992**, ICSM, Sweden.
85. Tanaka, T.; Sun, S. T.; Hirokawa, S. K.; Kucera, J.; Hirose, Y.; Amiya, T.; *Nature* **1987**, *325*, 796.
86. Yoshino, K.; Nakao, K.; Onoda, M.; Sugimoto, R.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L682.
87. Li, Z.; Mark, J. E.; Chan, E. K. M.; Mandelkern, L.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 4273.
88. Paul, E. W.; Ricco, A. J.; Wrighton, M. S.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1441.
89. Travers, J. P.; Chroboczek, J.; Devrenk, F.; Genoud, F.; Nechtschein, M.; Syed, A.; Genies, E. M.; Tsintavis, C.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *121*, 195.
90. Mott, S. N.; In: *Conduction in non-crystalline materials*; New York, Oxford, 1987, 18.
91. Lacroix, J. C.; Diaz, A. F.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1457.
92. Gonçalves, D.; Bulhões, L. O. S.; Mello, S. V.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Oliveira Jr., O. N.; *Thin Solid Films* **1994**, *243*, 544.
93. Gonçalves, D.; Mattoso, L. H. C.; Bulhões, L. O. S.;

- Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2271.
94. Mello, S. M.; Mattoso, L. H. C.; Santos, J. R.; Gonçalves, D.; Faria, R. M.; Oliveira Jr., O. N.; *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1851.
 95. Wang, L.; Jing, X.; Wang, F.; *Synth. Met.* **1989**, *29*, E363.
 96. Mattoso, L. H. C.; Macdiarmid, A. G.; *Oxidation states of polyanilines* In *The polymeric materials encyclopaedia*; Salamone, J. C., Ed.; CRC Press; in press. Masters, J. G.; Sun, Y.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 715.
 97. Wei, Y.; Jang, G. W.; Hsueh, K. F.; Scherr, E. M.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Polymer* **1992**, *33*, 314.
 98. Wei, Y.; Hsueh, K. F.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 4351.
 99. Ikkala, O. T.; Laakso, J.; Väkiparta, K.; Virtanen, E.; Ruohonen, H.; Järvinen, H.; Taka, T.; Passiniemi, P.; Österholm, J. E.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 97.
 100. Ikkala, O. T.; Lindholm, T. M.; Ruohonen, H.; Seläntaus, M.; Väkipartac.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 135.
 101. Ahlskog, M.; Isotalo, H.; Ikkala, O. T.; Laakso, J.; Stubb, H.; Österholm, J. E.; *Synth. Met.*, 1995.
 102. Pron, A.; Laska, J.; Österholm, J.; Smith, P.; *Polymer* **1993**, *34*, 4235. A. Pron, J. E. Osterholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska ; M. Zagorska; *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3520.
 103. Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P.; *Polym. Comm.* **1990**, *31*, 275.
 104. Gregory, R. V.; Kimbrell, W. C.; Kuhn, R. H.; *Synth. Met.* **1993**, *28*, C823.
 105. Kuhn, H. H.; Kimbrell, W. C.; Fowler, J. E.; Barry, C. N.; *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3707.
 106. Heeger, A. J.; *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3471.
 107. Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J.; *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3514.
 108. Malmonge, L. F.; Mattoso, L. H. C.; *Polymer* **1995**, *36*, 245.
 109. Malmonge, L. F.; Mattoso, L. H. C.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 123.
 110. Faria, R. M.; Mattoso, L. H. C.; Ferreira, M.; Gonçalves, D.; Bulhões, L. O. S.; Oliveira Jr., O. N.; *Thin Solid Films* **1992**, *221*, 05.
 111. Mattoso, L. H. C.; Mello, S.V.; Riul Jr., A.; Oliveira Jr., O. N.; Faria, R. M.; *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 714.
 112. Mattoso, L. H. C.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N.; *Polímeros: Ci. Tecnol.* **1994**, *23*, abr./jun.
 113. Riul Jr., A.; Mattoso, L. H. C.; Mello, S. V.; Telles, G. D.; Oliveira Jr., O. N.; *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2067.
 114. Mello, S. V.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Oliveira Jr., O. N.; *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2039.
 115. Oliveira Jr., O. N.; Mattoso, L. H. C.; *Conjugated polymers for Langmuir-Blodgett films fabrication* In *The polymeric materials encyclopaedia*; Salamone, J. C., Ed.; CRC Press; in press ("invited paper").
 116. Cheung Ferreira, J. H.; Rubner, M. F.; *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 806. Cheung, J. H.; Fou, A. F.; Rubner, M. F.; *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 985.
 117. Shacklette, L. W.; Han, C. C.; Luly, M. H.; *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3532.
 118. Andreatta, A.; Smith, P.; *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 1017.
 119. Malmonge, J. A.; Malmonge, L. F.; Mattoso, L. H. C.; *XI CBECIMAT, Águas de São Pedro-SP, dez.*, 1994.
 120. Yang, C. Y.; Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J.; *Synth. Met.* **1993**, *53*, 293.
 121. Terlemezyan, L.; Mihailov, M.; Ivanova, B.; *Polym. Bul.* **1992**, *29*, 283.
 122. Cao, Y.; Heeger, A. J.; *Synth. Met.* **1992**, *52*, 193.
 123. Yoon, C. O.; Reghu, M.; Moses, D.; Heeger, A. J.; *Synth. Met.* **1994**, *63*, 47.
 124. Subramaniam, C. K. *et al.*; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1425.
 125. Mantovani, G. L.; *Tese de mestrado* (DEMa-UFSCar), São Carlos, em andamento. Mantovani, G. L.; Mattoso, L. H. C., III Congresso Brasileiro de Polímeros, out/1995, enviado.
 126. Davies, S. J.; Ryan, T. G.; Wilde, C. J.; Beyer, G.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 209.
 127. Wessling, B.; *Adv. Mat.* **1994**, *6*, 222.
 128. Elsenbaumer, M.; Lu, W. K.; Wessling, B.; *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*; 1994, Seoul-Coréia, Jun., 451p.
 129. Angelopoulos, M.; Patel, N.; Gelorme, J.; Shaw, J. M.; *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*; 1994, Seoul-Coréia, Jun., 451p.
 130. Ohtani, A.; Abe, M.; Ezoe, M.; Doi, T.; Miyata, T.; Miyake, A.; *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3696.
 131. Kaneto, K.; Kaneko, M.; Min, Y.; Macdiarmid, A. G.; *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2211.
 132. Park, Y. W.; Lee, H.; *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*; 1994, Seoul/Coréia, Jun., publicado em *Synth. Met.* **1995**, *69-71*, p 2320.
 133. Pernaut, J. M.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Garcia, P., *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 127.
 134. Matencio, T.; De Paoli, M. A.; Peres R. C. D.; Torresi, R.; Cordoba de Torresi, S. I., *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 191.
 135. Biaggio, S. R.; Oliveira, C. L. F.; Aguirre M. J.; Zagal, J. H., *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 203.
 136. Nogueira, J. S.; Santos, J. R.; Motheo, A. J.; Lepienski, C. M.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M., *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 209.