



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**MARIA DOS PRAZERES ARRUDA DA SILVA ALVES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE PVC/POLITIOFENO**

**RECIFE**

**2015**

**MARIA DOS PRAZERES ARRUDA DA SILVA ALVES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE PVC/POLITIOFENO**

**Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.**

**Orientadora: Profa. Rosa Maria Souto Maior**

**Coordenadora: Profa. Thereza Amélia Soares**

**RECIFE**

**2015**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

A474b Alves, Maria dos Prazeres Arruda da Silva.  
Síntese e caracterização de Blendas de PVC/Politiofeno / Maria dos Prazeres Arruda da Silva Alves. – 2015.  
96 f.: fig., tab.

Orientadora: Rosa Maria Souto Maior.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, Recife, 2015.  
Inclui referências.

(a) Química orgânica. 2. Polímeros. 3. Blenda PVC/Politiofeno. I. Souto Maior, Rosa (Orientadora). II. Título.

547

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2017-09

MARIA DOS PRAZERES ARRUDA DA SILVA ALVES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE PVC/POLITIOFENO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

**Aprovado em: 17 / 12 / 2015**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Rosa Maria Souto Maior (Orientadora)**

Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>º</sup>. Dr. Marcelo Navarro**

Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida**

Departamento de Engenharia Química  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino**

Departamento de Engenharia Nuclear  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>º</sup>. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves**

Departamento de Engenharia Mecânica  
Universidade Federal de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pernambuco e ao Departamento de Química Fundamental por ter me recebido no curso de doutoramento.

A Professora Rosa Maria Souto Maior pela orientação, pelas correções e todos esses anos em que compartilhou sua experiência com nosso grupo.

Ao grupo de polímeros, amigos que ganhei durante esse período de aprendizagem. Obrigada a todos pela troca de experiência que completa nossa formação. Agradeço em especial a Juliana Macedo, Rogério Leite, Milena Sales, Simone Perruci, Tiago Arruda e Alan Arruda.

A Elaine Coelho, pelo apoio durante todo o trabalho e ao professor Marcelo Navarro por ceder o laboratório de Eletrossíntese Orgânica.

A Jarib Alcaraz, por, de forma tão solícita, realizar as medidas de resistividade das amostras e pela paciência em me explicar todo o procedimento. Agradeço também ao meu orientador, o professor Celso Pinto de Melo, por ceder o laboratório de Polímeros Não-Convencionais para realização das medidas de propriedades elétricas.

Ao laboratório de Pesquisas em Eletroquímica e Química Eletroanalítica da Universidade Federal Rural de Pernambuco, em especial ao professor Valberes B. Nascimento por disponibilizar tão gentilmente os aparelhos para realização das análises térmicas.

A todos os profissionais da Central Analítica do DQF, em especial a Sra. Eliete de Fátima Vasconcelos, Sr. Elias José, Sra. Conceição Pereira, Sr. Lucio Costa e Sra. Abene Ribeiro.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, pelas análises por MEV e EDS. Em especial aos funcionários Diego e Fábila.

Aos professores Ricardo de Oliveira e Janaína Versiane pela disponibilidade em esclarecer dúvidas sempre com uma simpatia contagiante.

A todos os professores que foram tão importantes na minha vida acadêmica e que tive o privilégio de assistir suas aulas durante esse período de formação.

A minha família querida que com muito carinho e apoio não mediu esforços para que eu chegasse até esta etapa em minha vida.

À CAPES pelo suporte financeiro.

A todos que de forma direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu sincero agradecimento.

## RESUMO

Neste trabalho realizamos a síntese de blendas de politiofeno e PVC. O politiofeno apresenta boa estabilidade e boa condutividade no estado dopado e o PVC apresenta, além de excelentes propriedades mecânicas, a alternativa à modificação química para adequá-lo aos devidos fins. Para isso duas metodologias de obtenção de blendas de PVC com politiofeno foram utilizadas. Na primeira, uma matriz de PVC foi impregnada com o monômero tiofeno e exposta em condições anidras a uma solução de cloreto férrico. Variou-se o tempo de reação a fim de conhecer as melhores condições de oxidação do monômero sem que houvesse alterações indesejadas de oxidação e/ou desidrohalogenação da matriz de PVC. Reações de controle foram realizadas expondo matrizes puras de PVC às mesmas condições de oxidação das matrizes impregnadas com tiofeno. Todas as amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS). Foram realizadas também análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análises termogravimétricas (TGA) além de medidas de resistividade. Os resultados das análises de IV, DSC e TGA indicam que o melhor tempo de reação para a obtenção da blenda foi o de 24 horas, pois ocorre a polimerização do tiofeno dentro do filme de PVC sem que ocorra degradação oxidativa significativa na estrutura deste último polímero. As análises de resistividade corroboram este resultado. A segunda metodologia utilizada partiu da síntese de um derivado do PVC contendo o grupo tiofeno ligado à cadeia principal. Este PVC quimicamente modificado foi parcialmente dissolvido em uma solução de tiofeno em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seguido da reação de polimerização do tiofeno em cloreto férrico. O material obtido foi analisado por IV, UV-Vis e ressonância magnética nuclear. Os resultados indicam a formação de uma blenda de PVC modificado com politiofeno e oligotiofeno. O material obtido apresenta solubilidade semelhante ao PVC puro. Não houve reação de desidrocloração da cadeia do PVC nas condições de reação e análises de infravermelho, juntamente com os resultados de solubilidade do material obtido, sugerem a grafitação das cadeias de oligômeros e politiofeno nas cadeias do PVC.

Palavras-chave: BLENDA. POLITIOFENO. POLI(CLORETO DE VINILA). PVC QUIMICAMENTE MODIFICADO.

## ABSTRACT

In this work we have prepared and characterized blends of PVC and polythiophenes. Polythiophene presents good stability and good conductivity in the doped state, and PVC, besides its excellent mechanical properties, can be chemically modified to increase its compatibility with polythiophene. Two methodologies were used to obtain the blends in this study. In the first one the PVC matrix was impregnated with thiophene monomers and exposed in anhydrous conditions to a ferric chloride solution. Reaction time was varied in order to find the best condition to inhibit oxidation and/or dehydrochlorination of the matrix. Control reactions were performed exposing non-impregnated PVC films (PVCx) to the same oxidative conditions used to obtain the blends. The blends (PVC/PThx) were characterized through spectroscopy in the infrared region (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA) and resistivity measurements. The results of the analysis indicate that the best exposition time period, for the polymerization reaction to occur with a minimum of degradation of the PVC film, is 24h. The resistivity measurements corroborate the above conclusion. The second methodology involves the synthesis of a PVC derivative containing thiophene side groups. This PVC derivative (PVCTh) was partially dissolved in a dichloromethane solution of thiophene followed by polymerization of thiophene by ferric chloride. The product obtained was characterized through FTIR, UV-Vis and NMR spectroscopies. The results indicate that a blend (PVCTh/PTh) was obtained and no dehydrochlorination of the PVC occurs. The solubility of the blend is similar to that of PVC indicating when combined with other results that graphitization of polythiophene in the PVC chains has occurred.

Keywords: BLENDS. POLYTHIOPHENE. POLY(VINYL CHLORIDE). CHEMICALLY MODIFIED PVC.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila). .....	17
Figura 3 - Representação da estrutura de derivados de politiofenos 3- substituídos e 3,4- substituídos .....	20
Figura 4 – Mecanismo geral de polimerização do tiofeno. ....	22
Figura 5 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores. ....	25
Figura 6 – Estrutura de um P3AT. ....	27
Figura 7 – Esquema dos filmes analisados de dimensões w, l e t. ....	37
Figura 8 – Esquema de intumescimento dos filmes (a) PVC/PThx (exceto PVC/PTh0.5) e (b) PVCx (exceto PVCx0.5) em THF. ....	41
Figura 9 – Espectros de infravermelho de (a) politiofeno; (b) PVC e (c) PVC/PTh6. ....	43
Figura 10 – Ampliação da região do infravermelho entre 1600 $\text{cm}^{-1}$ e 1300 $\text{cm}^{-1}$ para espectros do politiofeno (a), PVC (b) e PVC/PTh6 (c). ....	44
Figura 11 - Ampliação da região do infravermelho entre 1200 $\text{cm}^{-1}$ e 850 $\text{cm}^{-1}$ para espectros do politiofeno (a), PVC (b) e PVC/PTh6 (c). ....	45
Figura 12 – Espectros de infravermelho na região entre 1580 $\text{cm}^{-1}$ a 1420 $\text{cm}^{-1}$ do PVC (a); PVC/PTh0.5(b); PVC/PTh3 (c); PVC/PTh6 (d); PVC/PTh24(e); PVC/PTh48 (f). ....	46
Figura 13 – Espectros de infravermelho na região entre 4000 $\text{cm}^{-1}$ a 1530 $\text{cm}^{-1}$ do PVC (a); PVC/PTh0.5(b); PVC/PTh3 (c); PVC/PTh6 (e); PVC/PTh24(d); PVC/PTh48 (f). ....	47
Figura 14 – Espectros de infravermelho na região entre 1850 $\text{cm}^{-1}$ a 400 $\text{cm}^{-1}$ do PVC (a); PVC/PTh0.5(b); PVC/PTh3 (c); PVC/PTh6 (e); PVC/PTh24(d); PVC/PTh48 (f). ....	49
Figura 15 - Espectro de infravermelho na região entre 4000 $\text{cm}^{-1}$ a 2350 $\text{cm}^{-1}$ do PVC (a); PVC0.5(b); PVC3 (c); PVC6 (e); PVC24(d) e do PVC48 (f). ....	50
Figura 16 – Espectros de infravermelho na região entre 400 $\text{cm}^{-1}$ e 2350 $\text{cm}^{-1}$ do PVC (A); PVC).5 (B); PVC3 (c); PVC6 (d); PVC24 (e) E PVC48 (f). ....	51
Figura 17 - Imagens obtidas em microscópio óptico das amostras PVC/Pth0.5 (a); PVC/Pth24 (b) e PVC24(c). ....	52
Figura 18 – Esquema da associação dos íons $\text{FeCl}_4^+$ à cadeia do PVC. ....	54
Figura 19 – Micrografia da superfície do filme de PVC (a); da blenda PVC/PTh24 (b) e do filme PVC24 (c). Magnificação de 1000 vezes. ....	55
Figura 20 – Micrografias da fratura do filme de PVC (a) (600x); da blenda PVC/PTh48 (b) (1500x) e do PVC48 (c)(600x). ....	58

Figura 21 – Micrografias da superfície das amostras: (a) PVC/PTh24 (180x); (b) PVC/PTh0.5 (5000x) e politiofeno residual da amostra PVC/PTh24 (6000x).	60
Figura 22 – Micrografias do PVC (a); PVC/PTh0.5 (b); PVC/Pth3 (c); PVC/PTh6 (d); PVC/PTh24 (e) e PVC/PTh48.	62
Figura 23 – Micrografias das blendas PVC/PTh0.5 (3000x); (b) PVC/PTh0.5 (50000x) e (c) análise de EDS da blenda PVC/PTh0.5 da borda e em direção ao centro da fratura.	65
Figura 24 – Curvas de DSC e valores de tg para o PVC; PVC/Pth0.5; PVC/Pth3; PVC/Pth6; PVC/Pth24 e PVC/Pth48.	68
Figura 25 – (a) Esquema da forte interação entre cadeias do PVC e (b) esquema da ação plastificante do politiofeno na separação das cadeias do PVC.	69
Figura 26 – Curvas de DSC para os filmes PVC (a); PVC0.5 (b); PVC3(c); PVC6(d); PVC24(e) e PVC48 (f).	71
Figura 27 – (a) Esquema da forte interação entre cadeias do PVC e (b) esquema da ação plastificante de grupos aromáticos monossustituídos na separação das cadeias do PVC.	72
Figura 28 – Curvas termogravimétricas do PVC (a), PVC/Pth24 (b) e PVC24 (c).	73
Figura 29 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto 3-(2'-bromoetil)tiofeno em CDCl <sub>3</sub> e atribuição dos sinais aos hidrogênios presentes na estrutura do composto.	78
Figura 30 – Esquema da síntese do PVCTh.	79
Figura 31 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H do PVCTh e a área expandida entre 6.7 e 7.4 ppm.	80
Figura 32 – Esquema da síntese da blenda PVCTh/PTh.	81
Figura 33 – Espectros de FTIR do PTh (a); PVC (b); PVCTh (c) e a blenda PVCTh/PTh (d)	82
Figura 34 – Área expandida de 1540 cm <sup>-1</sup> a 1310 cm <sup>-1</sup> dos espectros de FTIR do PTh (a); PVC (b); PVCTh (c) e a blenda PVCTh/PTh (d).	83
Figura 35 - Área expandida de 1540 cm <sup>-1</sup> a 1310 cm <sup>-1</sup> dos espectros de FTIR do PTh (a); PVC (b); PVCTh (c) e a blenda PVCTh/PTh (d).	84
Figura 36 - (a)Espectros de absorção no UV-Vis para filmes de PVC, PVCTh e PVCTh/PTh; (b) área expandida entre 425 nm e 625 nm do espectro de absorção no UV-Vis para filme do PVCTh/PTh.	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempos de reação empregados na síntese das blendas PVC/PThx .....	31
Tabela 2 – Tempo de exposição dos filmes de PVC ao $\text{FeCl}_3$ .....	32
Tabela 3 – Tabela com a perda de massa normalizada. ....	74
Tabela 6 – Valores de resistividade das amostras PVC/PThx. ....	75
Tabela 7 – Tabela com valores de resistividade e condutividade para as amostras PVCx. ....	76

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 .....	37
Equação 2 .....	37
Equação 3 .....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS

CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste  
C<sup>13</sup>RMN – Ressonância Magnética Nuclear de carbono  
DPVC - PVC desidroclorado  
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial  
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva  
EVA – Etilenovinilacetato  
FTIR – *Spectroscopy in the infrared region*  
GC/MS – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa  
H<sup>1</sup>RMN – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio  
IPN – Reticulado polimérico interpenetrantes ou *interpenetrating networks*.  
IV – Infravermelho  
MVC – Mono cloreto de vinila  
P3AT – Poli(3-alkiltiofeno)  
PC – Polímeros conjugados  
PEG – Poli(etilenoglicol)  
PF – Polifurano  
PPy – Polipirrol  
POWT – Derivado de politiofeno  
PVC – Poli(cloreto de vinila)  
PVC/PPy – Blenda de PVC/Polipirrol  
PVC/PTh – Blenda de PVC/Politiofeno  
PVCTh – PVC quimicamente modificado  
PVCTh/PTh – Blenda de PVC quimicamente modificado e Politiofeno  
SBR – Borracha de estireno butadieno ou borracha natural  
SEM - *Scanning electron microscopy*  
PTh – Politiofeno  
Tg – Temperatura de transição vítrea  
TGA – Análises termogravimétricas  
THF – Tetrahidrofurano  
UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>17</b>
2.1	POLI(CLORETO DE VINILA)	17
2.2	POLITIOFENO	19
2.3	BLENDAS POLIMÉRICAS	22
2.4	BLENDA DE POLÍMERO CONDUTOR / POLÍMERO NÃO CONDUTOR	24
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODO</b>	<b>30</b>
3.1	BLENDA PVC/PTh <sub>x</sub>	30
3.1.1	Preparação dos filmes de PVC	30
3.1.2	Absorção do tiofeno ao filme de PVC	30
3.1.3	Preparação das blendas PVC/PTh <sub>x</sub>	30
3.1.4	Preparação dos filmes PVC <sub>x</sub>	31
3.2	BLENDA PVCTh/PTh	32
3.2.1	Síntese do 3-(2'-bromoetil)tiofeno	32
3.2.2	Síntese do reagente de grignard	33
3.2.3	Síntese do PVCTh	33
3.2.4	Blenda de PVCTh/PTh	33
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	34
3.3.1	Teste de solubilidade	34
3.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho	34
3.3.3	Microscopia ótica	34
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
3.3.5	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	35
3.3.6	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
3.3.7	Análise termogravimétrica (TGA)	36
3.3.8	Medidas de resistividade	36
3.3.9	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS)	37
3.3.10	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)	38
3.3.11	Espectroscopia de ultravioleta (UV-Vis)	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
4.1	BLENDA PVC/PTh <sub>x</sub>	40

4.1.1	Solubilidade .....	40
4.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	42
4.1.3	Análise Morfológica dos Filmes por Microscopia Ótica .....	51
4.1.4	Análise Morfológica dos Filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise da composição das blendas por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) .....	55
4.1.5	Calorimetria Exploratória Diferencial .....	67
4.1.6	Medidas de Resistividade.....	75
4.2	BLENDA PVCTh/PTh .....	77
4.2.1	Solubilidade .....	77
4.2.2	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear .....	78
4.2.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	81
4.2.4	Espectroscopia de UV-Vis .....	84
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de se obter um material orgânico que pudesse ser processado facilmente e que apresentasse propriedades elétricas características dos metais direcionou nos anos 60, pesquisas na área de polímeros condutores. Estudos verificaram que a resistência elétrica dos polímeros seguia a Lei de Ohm e tornava-se menor quando cargas condutoras, como fibras metálicas, carbono ou negro de fumo, eram incorporadas à matriz polimérica (GEUSKENS et al., 1987). Portanto, inicialmente a alternativa encontrada veio na incorporação de cargas condutoras a um polímero convencional, associando dessa forma propriedades elétricas aos polímeros. Esses foram chamados de polímeros condutores “extrínsecos”, pois são cargas incorporadas que irão assegurar a condução eletrônica do material. Na década de 1970, Shirakawa e colaboradores reportaram que o tratamento do poliacetileno com ácido ou base de Lewis resultava em um polímero com condutividade intrínseca, e, portanto eliminava a necessidade de incorporação dessas cargas ao polímero (SHIRAKAWA et al., 1977). Os polímeros intrinsecamente condutores possuem nas cadeias principais extensas regiões de alternância de ligações duplas e simples (ligações conjugadas) e, por isso, são também chamados de “polímeros conjugados” (PCs). Entre os PCs podemos destacar os politiofenos que, após dopagem, apresentam condutividade na ordem de 10 a 100 S cm<sup>-2</sup> além disso, os politiofenos possuem excelente estabilidade ambiental em comparação com alguns outros polímeros condutores como poliacetileno.

Devido à dificuldade de processamento dos PCs, oriundo do fato de não serem solúveis, alternativas como modificações químicas na cadeia do monômero, seguida da polimerização do mesmo, são utilizadas para que o material resultante venha a ser processado pela solubilidade e fusibilidade (COGAL et al., 2015; SALATELLI et al., 2010; SU, CHIU, & LIN, 2016). Outra maneira de contornar a dificuldade de processamento dos PCs encontra-se na formação de blendas entre estes e um polímero convencional, e assim obter filme e fibras (PAL et al., 2016; SUBRAMANIAN, KRISHNAN, & SETHURAMAN, 2012).

A possibilidade de associar as propriedades elétricas dos PCs com as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais surgiu na década de 1980 ( DE PAOLI et al., 1984) com a obtenção de blendas poliméricas via eletroquímica em que o desempenho da condutividade do PC é preservado. Grande parte dos estudos e obtenção de blendas de PCs e polímeros convencionais são realizados com o polipirrol devido à facilidade de síntese

quando comparado ao politiofeno. Na literatura, há poucas referências sobre blendas sintetizadas com politiofeno não substituído e um polímero convencional e, nestes trabalhos, o método de síntese utilizado é via eletroquímica onde o politiofeno é depositado durante a eletrossíntese em um eletrodo contendo o polímero convencional (MANO, 1995). O tamanho da blenda obtida fica limitado ao tamanho do eletrodo. A síntese de blendas obtidas com politiofeno via oxidação química em uma matriz de polímero convencional ainda não foi explorada deixando um espaço aberto para investigação dessa metodologia assim como investigação das características e propriedades do material obtido.

O poli(cloreto de vinila) (PVC), por ser o segundo polímero convencional mais consumido no mundo, perdendo apenas para o polietileno, e por apresentar fácil processabilidade pode ser utilizado em forma de filme como matriz para a blenda polimérica composta com o politiofeno que venha a apresentar propriedade elétrica. Além disso, é possível realizar modificações químicas na cadeia do PVC, introduzindo grupo funcional de tiofeno para compatibilizá-lo com o politiofeno e, dessa forma, aumentar a afinidade entre esses dois polímeros para obtenção da blenda.

Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo obter blendas de polímero convencional PVC com um polímero com condutividade elétrica intrínseca, o politiofeno. Para obtenção das blendas de PVC/politiofeno foram utilizadas duas metodologias distintas, a primeira explora a oxidação química *in situ* do tiofeno impregnado em uma matriz de PVC e na segunda foi realizada modificação química do PVC a fim de compatibilizá-lo com o tiofeno, seguida da oxidação química do tiofeno.

Assim, os materiais e métodos foram divididos em duas partes. Na primeira parte apresentamos a metodologia para a preparação e caracterização da blenda de PVC/politiofeno. Na segunda parte apresentamos a metodologia para a preparação da blenda de PVC compatibilizado com tiofeno e o politiofeno e sua caracterização. A discussão dos resultados obtidos para cada tipo de blenda também foi realizada separadamente, devido às características distintas dos dois tipos de blendas obtidas neste trabalho. Nas conclusões buscou-se integrar as informações obtidas durante a síntese e estudo das blendas obtidas.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

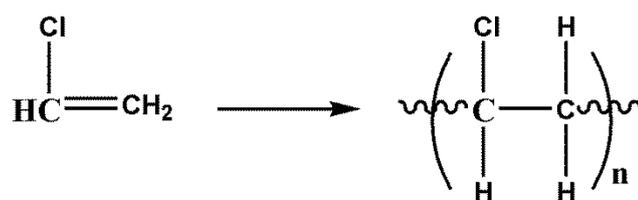
### 2.1 POLI(CLORETO DE VINILA)

O poli(cloreto de vinila), ou PVC, é um polímero altamente versátil, com um excelente balanço de propriedades e inúmeras aplicações que vão desde a construção civil, tubulação de água, embalagem de alimentos, embalagem de hemoderivados, setor hospitalar, sendo dessa forma um dos polímeros mais consumidos no mundo. Hoje a demanda no mercado brasileiro está próxima ao patamar de 1 milhão de toneladas de PVC por ano (SANT ANNA, 2012).

Na área acadêmica as pesquisas com o PVC envolvem a modificação química (HERRERO et al., 2002), reciclagem (BRAUN, 2002), formação de blendas (ABRAHAM, JYOTSNA, & SUBRAMANYAM, 2001), compósitos e nanocompósitos (PEDRO, MONTEIRO, & DWECK, 2001; VATANI & EISAZADEH, 2012).

A primeira síntese do PVC foi reportada em 1872 por E. Bauman que detalhou a formação de um pó branco obtido a partir da exposição do mono cloreto de vinila (MCV) à luz do sol. (RODOLFO Jr., NUNES, & ORMANJI, 2006) (Figura 1).

Figura 1 - Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila).



Fonte: o autor (2015).

Durante a reação de polimerização do monocloreto de vinila pode ocorrer a formação de ramificações na cadeia do PVC, essas ramificações são consideradas defeitos de cadeia. Para elucidação destes defeitos na estrutura da cadeia do PVC foram realizadas reações de modificação química (STARNES Jr., 2012; STARNES Jr., 2012) e estas reações em PVC também permitiram a elucidação de detalhes estruturais e de reatividade (GUARROTXENA, MARTINEZ, & MILLAN, 1996; GARCI, GUARROTXENA, & MILLA, 1999; GUARROTXENA & MILLAN, 1997).

A partir do conhecimento da reatividade do PVC as reações de modificações químicas passaram a buscar a expansão do leque de aplicações tornando-o um material resistente tanto ao intemperismo quanto aos processos de esterilização com radiação, mas ao mesmo tempo que apresentasse características como flexibilidade ou rigidez de acordo com a aplicação desejada.

Os mecanismos de modificação química no PVC geralmente envolvem de-hidro-cloração, de-halogenação redutiva, copolimerização e reações de substituição nucleofílica dos átomos de cloro da cadeia por outras funcionalidades (NAQVI, 1987).

Na estrutura da cadeia do PVC o carbono ligado diretamente ao átomo de cloro (Cl) é parcialmente positivo devido à forte eletronegatividade do Cl, portanto, as reações de modificação química do PVC geralmente envolvem o mecanismo de substituição nucleofílica dos átomos de cloro levando a substituição total ou parcial destes átomos na cadeia por outras funcionalidades. Embora sejam reações exaustivamente estudadas para moléculas menores, a dificuldade para estes procedimentos está na reatividade do PVC que é diferente daquela apresentada para compostos análogos de baixa massa molar, em que simples reações de substituição ocorrem. Em vez disso, a eliminação é favorecida, ocorrendo a formação de duplas ligações consecutivas, resultando em um produto de coloração escura (HARWOOD et al., 1973).

Agentes de modificação apropriados são caracterizados por um forte caráter nucleofílico, embora sua basicidade deva ser baixa para evitar desidrocloração (POURAHMADYA, BAKA, & KINSEYB, 1992). Compostos tioaromáticos podem facilmente substituir seletivamente os átomos de cloro da cadeia do PVC, sem reações secundárias (HIDALGO, REINECKE, & MIJANGOS, 1999; REINECKE & MIJANGOS, 1997).

Para reações de substituição nucleofílica em que se deseja o acoplamento C-C na cadeia do PVC, Vinhas e Souto-Maior (VINHAS & SOUTO-MAIOR, 2005) utilizaram reagentes de grignard alquilmagnesianos onde foi obtido 1% e substituição dos átomos de cloro da cadeia do PVC por grupos alquila e benzila,. O polímero obtido apresentou uma diminuição nos valores de Tg (temperatura de transição vítrea) e maior estabilidade à radiação gama, nos casos de substituição com grupos benzila (VINHAS, 2004).

Utilizando também reagentes alquilmagnesianos, Silva-Alves (2009) conseguiu percentuais de substituição de até 8% dos átomos de cloro da cadeia do PVC por grupos

alquila sem que tenham sido observadas reações paralelas de eliminação. Neste trabalho foi constatada a influencia da temperatura no direcionamento da reação, pois foi verificado que sob temperatura ambiente a reação de eliminação ocorre competindo com a reação de substituição nucleofílica (SILVA-ALVES, 2009) enquanto que, sob temperatura de refluxo, a reação levava exclusivamente à substituição.

Numerosos estudos têm sido realizados para evitar o processo de desidrocloração do PVC, pois em determinadas condições, pode causar o aparecimento de sequências poliênicas que leva ao amarelamento da matriz do PVC juntamente com a perda de propriedades mecânicas (ANDRADY, FUEKI, & TORIKAI, 1990; GONZÁLEZ-ORTIZ et al., 2006; LIU, LIU, & HOU, 2007; ZHANG et al., 2014). Porém, a desidrocloração pode ser usada como um método para a preparação de polímeros condutores com uma estrutura semelhante ao poliacetileno.

A reação de desidrocloração de PVC foi amplamente estudada e o PVC desidroclorado (DPVC) apresenta uma estrutura do tipo polieno, semelhante ao poliacetileno (PA). A diferença essencial entre o PA e os polienos encontrados em DPVC é que no primeiro a sequência poliênica se estende por todo o polímero, enquanto que no último essas sequências são relativamente curtas e são isoladas umas das outras (PERICHAUD et al., 1988).

A desidrocloração do PVC pode ser obtida por fotodegradação, modificação fotoquímica (BALCI, BIRER, & SUZER, 2004), utilizando bases fortes como hidróxidos na presença de catalisadores de transferência de fase (PERICHAUD et al., 1988). O DPVC obtido quimicamente na presença de polietilenoglicol (PEG) como catalisador de transferência de fases apresenta condutividade entre  $1,2 \times 10^{-3}$  a  $2,1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  quando no estado dopado com iodo.

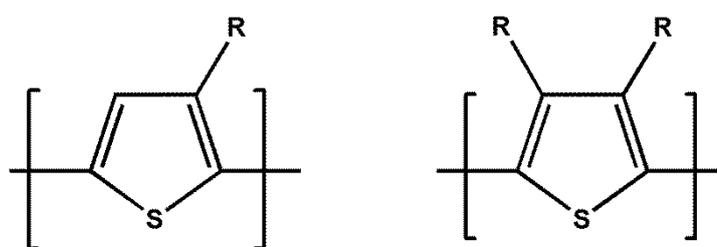
## 2.2 POLITIOFENO

Os polímeros conjugados (PCs) são conhecidos como "metais sintéticos" devido às suas propriedades eletrônicas e elétricas que se assemelham às dos metais. A possibilidade de obtenção de um material que possua de forma combinada as propriedades de um polímero convencional e as propriedades de um material condutor é de grande interesse devido às diversas possibilidades de aplicação no campo da eletrônica orgânica.

Dentre os PCs, os politiofenos (PTh) apresentam uma característica notável que consiste na possibilidade de modificação para se obter derivados com diferentes afinidades químicas. Estas modificações são empregadas como ferramenta para adaptá-los às diversas aplicações, das quais podemos citar o desenvolvimento de condutores elétricos, de células fotovoltaicas poliméricas (SØNDERGAARD et al., 2011), de transistores orgânicos (ANGLIN, SPEROS, & MASSARI, 2011; ICHIKAWA et al., 2011), de anticorrosivos (OCAMPO et al., 2005), de materiais eletrocromicos (KO et al., 2002) e de baterias recarregáveis (TANG et al., 2008).

Politiofenos não modificados quimicamente são insolúveis e infusíveis, porém a partir de modificações químicas realizadas no anel tiofeno, estes passam a apresentar características distintas do polímero de origem. Esses derivados do tiofeno são obtidos pela substituição dos hidrogênios nas posições 3 e/ ou 4 do anel tiofênico por cadeias laterais de interesse (Figura 2). O grupo substituinte lateral, devido ao seu volume, diminui a interação das cadeias conjugadas e assim facilita a solubilidade do polímero em diversos solventes possibilitando a formação de filmes e, em relação aos monômeros, possibilita explorar novos meios reacionais para polimerização aumentando as perspectivas de aplicações.

Figura 2 - Representação da estrutura de derivados de politiofenos 3- substituídos e 3,4- substituídos



Derivado 3-substituídos

Derivado 3,4-dissubstituídos

Fonte: RODOLFO Jr. et al., (2006).

Essas substituições, além de alterarem a solubilidade do polímero, resultam na obtenção de materiais com propriedades químicas, óticas e elétricas diferenciadas. As propriedades de condução, luminescência e cromismo são consequência da estrutura conjugada das cadeias de politiofeno e seus derivados. Os primeiros modelos para a condução elétrica em materiais poliméricos foram desenvolvidos a partir do poliacetileno, pois esse foi o primeiro polímero condutor conhecido e largamente estudado e principalmente devido a simplicidade de sua estrutura quando comparada aos demais polímeros conjugados (GAO et al., 1993; ITO,

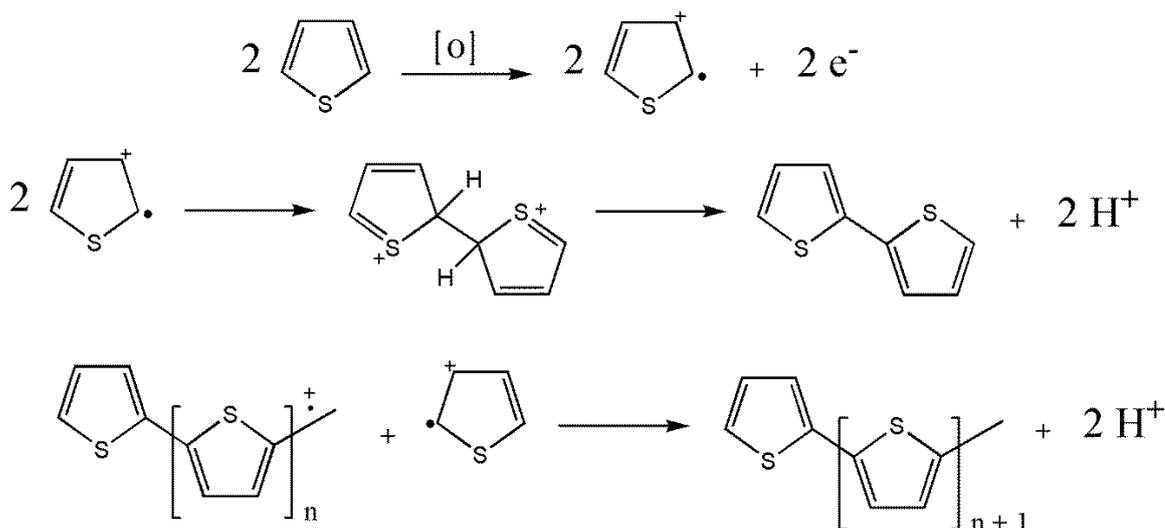
SHIRAKAWA, & IKEDA, 1974). A propriedade de condução é consequência da existência dos portadores de carga e da habilidade dos mesmos de se moverem ao longo da via  $\pi$  conjugada, enquanto que sua propriedade de luminescência pode ser dividida em dois tipos, que são a fotoluminescência e eletroluminescência. Na primeira ocorre a emissão de luz gerada pela excitação por radiação e na segunda a emissão de luz é produzida a partir da condução de energia elétrica através do material não dopado (BIANCHI, 2002).

Politiofenos e seus derivados podem ser obtidos através de polimerização eletroquímica ou química a partir de seus respectivos monômeros. As técnicas eletroquímicas utilizadas para a realização das polimerizações são: Voltametria Cíclica (FOUAD et al., 2004), Cronopotenciometria (TANG et al., 2006) e Cronoamperometria (MERT et al., 2006).

A polimerização através da técnica de Voltametria Cíclica consiste em varrer uma faixa de potencial na qual o potencial máximo de oxidação do monômero esteja incluído a uma velocidade constante. Na cronopotenciometria os polímeros são obtidos quando há aplicação de uma corrente constante. A aplicação de um potencial constante igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero por um determinado tempo é denominada cronoamperometria. Como resultado para as três técnicas obtém-se a formação de um filme fino do polímero, na forma oxidada, diretamente sobre o eletrodo de trabalho (ROBERTO & ALVES, 2009).

A síntese química dos politiofenos é comumente realizada através do método de poliadição. Este método baseia-se na oxidação do monômero através de um agente iniciador (agente oxidante) o que leva à formação de íons-radicais e posterior acoplamento dos monômeros íons-radicais, passando pelas etapas de iniciação, propagação e terminação (Fonte: o autor (2015). Adaptado de RONCALI, (1992).

Figura 3 – Mecanismo geral de polimerização do tiofeno.



Fonte: o autor (2015). Adaptado de RONCALI, (1992).

### 2.3 BLENIDAS POLIMÉRICAS

Uma blenda polimérica é definida como uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímero visando a obtenção de um material com propriedades específicas (GENT & HAMED, 1985). Blendas poliméricas também podem ser definidas como misturas físicas de homopolímeros e/ou copolímeros com diferentes estruturas químicas no qual o conteúdo de um deles se encontra acima de 2wt% (STEVENS, 1999).

Uma classificação de blendas poliméricas pode ser feita através dos métodos de obtenção, havendo, dessa forma, três tipos de blendas: por solução, por mistura mecânica no estado fundido e por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN)(UTRACKI, 1989).

As blendas por solução são obtidas através da preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções adequadas às características desejadas da blenda. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A evaporação do solvente (que pode ocorrer à temperatura ambiente, em estufa ou sob vácuo) é a etapa mais importante e normalmente ocorre a formação de um filme.

A obtenção de blendas por mistura mecânica no estado fundido, ou *melt blending*, envolve aquecimento e alto cisalhamento dos componentes poliméricos em seu estado

fundido ou amolecido. Por razões econômicas este é o método mais utilizado industrialmente, pois permite a mistura de polímeros em grande escala.

As blendas por reticulado polimérico interpenetrantes (IPN ou *interpenetrating networks*) são definidas como uma combinação de dois ou mais polímeros na forma de redes, que são sintetizados em justaposição. Assim, existe um tipo de interpenetração, porém a maioria dos IPNs não se interpenetra em uma escala molecular; no entanto eles podem formar fases finamente divididas de apenas algumas dezenas de nanômetros (SPERLING, 1994).

A característica mais importante de uma blenda polimérica de dois (ou mais) polímeros é o comportamento de fase. A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema determinam o comportamento do novo material desenvolvido (UTRACKI, 1989). As misturas de polímeros podem apresentar em um extremo a miscibilidade total e no outro a separação completa de fases. Entre os extremos diferentes níveis de mistura podem ocorrer (miscibilidade parcial).

Quando no estado de equilíbrio uma mistura de dois polímeros existir numa simples fase, os segmentos dos dois componentes estão intimamente misturados. Esta blenda então é dita ser homogênea do ponto de vista microscópico e considerado miscível do ponto de vista da termodinâmica. No entanto, quando uma mistura de polímeros separa-se em duas fases distintas cada uma com seus respectivos componentes individuais, esta blenda é dita heterogênea do ponto de vista microscópico e é considerada imiscível do ponto de vista da termodinâmica (ROBESON, 2007).

Do ponto de vista microscópico, a miscibilidade pode ser discutida pela morfologia apresentada pelas cadeias dos polímeros. A miscibilidade total ocorre quando há interação em nível molecular, apresentando uma fase única e uma única temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Esse tipo de miscibilidade dificilmente ocorre.

Em relação às propriedades térmicas, as misturas parcialmente miscíveis apresentam  $T_g$  com valores intermediários aos dos componentes isolados. Uma mistura imiscível apresenta duas fases bem distintas, com  $T_g$  próximas às dos componentes isolados, a interação ocorre em nível interfacial. Assim em uma mistura polimérica miscível, a existência de interações entre as cadeias dos diferentes polímeros reduz a possibilidade de rotação das cadeias em torno das ligações covalentes e limita os movimentos segmentares dos grupamentos atômicos modificando assim sua  $T_g$ . Se as curvas de DSC indicam a existência de um único valor de  $T_g$ , então a mistura é miscível. Caso as curvas indiquem mais de um valor para  $T_g$  a mistura

poderá ser desde parcialmente miscível até imiscível no caso que as T<sub>g</sub> correspondam a de seus componentes puros.

#### 2.4 BLENDA DE POLÍMERO CONDUTOR / POLÍMERO NÃO CONDUTOR.

Desde a sua descoberta, os polímeros intrinsecamente condutores têm atraído a atenção da indústria e da comunidade científica, principalmente devido às suas propriedades ópticas e elétricas que possibilitaram aplicação em uma série de áreas. Além de apresentarem eletrocromismo e a fotoeletroquímica, que são uma consequência de suas propriedades elétricas, a sua condutividade pode ser aumentada a partir de dopantes e esses polímeros podem também ser projetados e adequados para aplicação de dispositivos eletrônicos. No entanto, a aplicação dos polímeros condutores nas indústrias de plástico e eletro-eletrônicos é limitada pelas dificuldades no seu processamento e por suas limitadas propriedades mecânicas.

Para superar as limitações de processamento característica desses polímeros foi direcionado um grande número de pesquisas com o foco no desenvolvimento de filmes finos condutores e flexíveis obtidos a partir da mistura entre um polímero convencional e um polímero condutor formando uma blenda.

Misturas contendo polímeros condutores e termoplásticos, poliamidas, poliésteres, ou elastômeros, são usados na produção de uma gama de materiais. O potencial desses materiais abrange um amplo espectro de aplicação que vai desde a produção de baterias e sensores (BAI & SHI, 2007; HOSSEINI & ENTEZAMI, 2002; LEVI, GOFER, & AURBACH, 2002), materiais eletrocromáticos (GIROTTI & PAOLI, 1999; HEUER, WEHRMANN, & KIRCHMEYER, 2002), células fotoeletroquímicas a cobertura antiestática (CHEN et al., 2013; KIM et al., 2002; OUYANG et al., 2004).

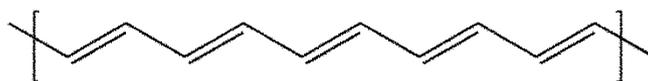
A Figura 4 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.apresenta a estrutura dos principais polímeros condutores e entre eles, os polímeros que se destacam na obtenção de blends são o polipirrol, polianilina e politiofeno.

Figura 4 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

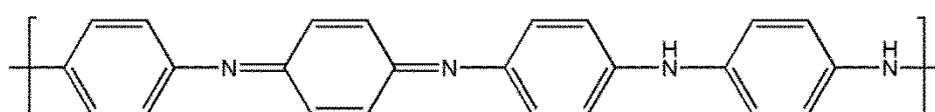
---

**POLÍMERO CONDUTOR**

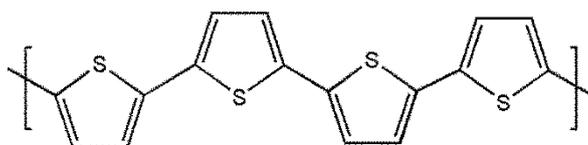
---



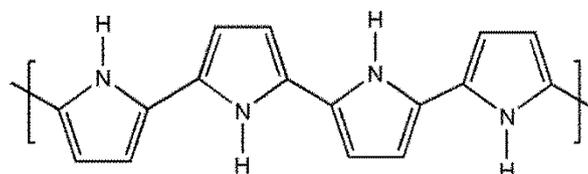
Poliacetileno



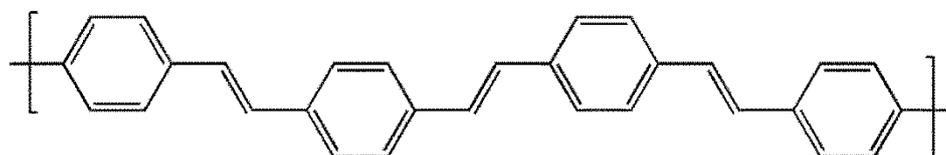
Polianilina



Politiofeno



Polipirrol



Poli(p-fenileno vinileno)

---

Fonte: o autor (2015).

O desenvolvimento de métodos para formação de blendas de PCs precisa estar baseado na compreensão do fato de que as dificuldades na sua capacidade de processamento estão relacionadas diretamente com a sua estrutura aromática com a formação de ligações de

hidrogênio, e deslocalização cargas ao longo de sua estrutura (BAGCHI & MENON, 2006). Todas essas características promovem fortes interações entre suas cadeias.

Blendas de polímeros condutores podem ser obtidas por métodos eletroquímicos, físicos ou químicos. Na eletropolimerização, a superfície de um eletrodo (anodo) é revestida por uma película de polímero não-condutor e a oxidação do monômero que dará origem ao polímero condutor ocorrerá na superfície do eletrodo revestido, resultando na formação de um composto polímero condutor/polímero não condutor (PUD, SHAPOVAL, & VINOGRADNYI, 2000).

A produção de blendas via polimerização eletroquímica não é viável em grande escala, porém pode ser útil para sistemas pequenos (sensores, microeletrônica e dispositivos ópticos, baterias, etc.) devido às vantagens do estrito controle das propriedades do PC produzido na superfície do eletrodo e por evitar a formação de subprodutos não desejados durante a formação da blenda.

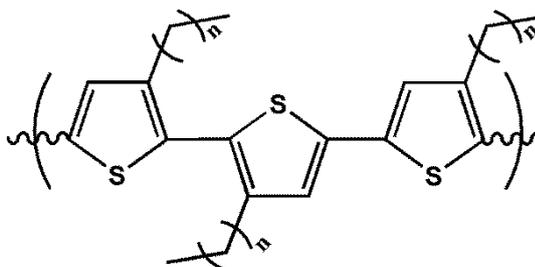
No método físico, um filme pode ser obtido pelo processo de *melt* no qual um sistema homogêneo é obtido pela fusão dos polímeros componentes após o resfriamento do sistema e assim a blenda é obtida.

Pelo método químico, a blenda pode ser obtida a partir da dissolução dos polímeros componentes, que formará um sistema homogêneo, seguida da evaporação do solvente para formação do filme. Por esse método é preciso levar em consideração a dificuldade de solubilidade e fusibilidade dos PCs. Por apresentarem longas sequências de ligações duplas alternadas, ocorre a manifestação da deslocalização eletrônica ao longo do sistema  $\pi$ , esta deslocalização exige que as unidades monoméricas adjacentes ao longo do esqueleto da cadeia do polímero posicionem-se de forma coplanar. Esta coplanaridade tende a tornar o polímero inflexível e insolúvel. Esta insolubilidade pode ser atribuída a uma combinação de uma pequena entropia positiva de dissolução (devido à falta de mobilidade conformacional na solução) e uma pequena entalpia de dissolução negativa, devido ao eficiente empacotamento molecular ou força de cristalização no estado sólido (GORMAN, GINSBURG, & GRUBBS, 1993).

Uma estratégia adotada para superar a dificuldade de dissolução dos PCs é a modificação estrutural na cadeia do polímero ou no monômero precursor introduzindo grupos substituintes, tornando-o solúvel. Um exemplo de modificação química para alterar a

solubilidade do polímero condutor são os politiofenos sintetizados nos anos 1980 gerando os politiofenos alquilados, ou polialquiltiofenos (P3AT)(TAMAO et al., 1982) (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). O monômero modificado é o precursor dos polialquiltiofenos e os P3AT são fusíveis e solúveis em solventes comuns como tetraidrofurano e clorofórmio.

Figura 5 – Estrutura de um P3AT.



Fonte: TAMAO et al., (1982).

Osterholm e colaboradores (OSTERHOLM, LAAKSO, & NYHOLM, 1989) obtiveram uma das primeiras blendas composta por um P3AT, o polioctiltiofeno e o termoplástico etilenovinilacetato, EVA. As blendas foram obtidas tanto pelo processo de dissolução quanto por moldagem a 180 °C e apresentaram boas propriedades mecânicas além de serem facilmente dopadas chegando a apresentar condutividade de até 20-30 S/cm. Blendas compostas por P3AT e outros polímeros não condutores foram obtidas possibilitando o estudo aprofundado da morfologia, propriedades mecânicas e condutividade (IBRAHIM & AYESH, 2013; MURPHY et al., 2011; NICHOLSON, PEÑA-SALGADO, & ALTUZAR-COELLO, 2010).

Outros derivados de politiofeno foram utilizados na síntese de blendas com polímeros convencionais para estudo das propriedades de luminescência. Berggren e colaboradores (1999) obtiveram uma blenda formada por um derivado de politiofeno, o POWT, e o poli(ácido acrílico). O decaimento de foto excitação em cadeias deste derivado de politiofeno foi estudado tanto no estado puro quanto na forma de blenda e os autores encontraram um forte deslocamento no espectro de emissão para o azul para a blenda, quando comparado ao polímero puro (BERGGREN et al., 1999).

Uma blenda formada pelo derivado do politiofeno, o ácido poli(tiofeno acético) e o poli-isopreno foi obtida pela mistura mecânica destes dois polímeros para estudo das propriedades eletro reológicas. Os autores constataram, a partir dos valores ligeiramente maiores dos módulo dinâmicos  $G'$  e  $G''$  das blendas, quando comparadas ao poli-isopreno

puro, que as partículas de ácido poli(tiofeno acético) podem armazenar ou absorver as forças /tensões dentro da matriz de poli-isopreno e que as respostas do módulo de armazenamento aumentaram com o campo elétrico. Este aumento foi atribuído à polarização das partículas do ácido poli(tiofeno acético) e da matriz poli-isopreno gerando momentos de dipolo induzido que levaram a interações intermoleculares ao longo da direção do campo elétrico (PUVANATVATTANA et al., 2006).

Um derivado da polianilina, o poli(o-metoxianilina) (MATTOSO, MACDIARMID, & EPSTEIN, 1994), foi utilizado na obtenção por *casting* de uma blenda composta por este derivado e o poli(fluoreto de vinilideno). A blenda obtida apresentou boas propriedades elétricas mesmo com baixa concentração do poli(o-metoxianilina) (5%) em relação ao poli(cloreto de vinilideno), e condutividades tão elevada quanto a do polímero condutor isolado apresentando também baixos limiares de percolação da corrente elétrica (LUIZ & MATTOSO, 1995).

Devido à dificuldade de solubilização do politiofeno não substituído poucos são os trabalhos realizados no estudo de blendas formadas a partir do politiofeno e um polímero convencional. Blendas formadas por Polifurano (PF) e politiofeno (PTh) foram incorporadas na borracha de estireno butadieno (SBR). Os resultados revelaram que os polímeros PF e PTh são eficientes antioxidantes para a borracha natural (SBR) vulcanizada, quando comparados com os o antioxidante utilizado na indústria. Por outro lado a blenda PF/PTh mostrou melhores resultados do que quando estes polímeros eram incorporados individualmente à borracha natural, evidenciando o efeito sinérgico da blenda (ABDELWAHAB & EL-GHAFFAR, 2011).

Blendas compostas por poli(cloreto de vinila) (PVC) e polipirrol (PPy) foram sintetizadas por Paoli e colaboradores (De PAOLI et al., 1984). Os autores compararam as propriedades mecânicas e elétricas das blendas obtidas por meio da polimerização oxidativa do pirrol em fase de vapor em um filme PVC impregnado com cloreto férrico e por eletropolimerização do pirrol sobre um eletrodo de platina recoberto por uma película de PVC. O filme obtido apresentou-se dúctil, flexível além de uma condutividade elétrica comparável ao PPy, e propriedades mecânicas muito semelhantes ao poli (cloreto de vinila).

Mano (1995) sintetizou blendas de PVC/PPy e PVC/PTh, ambas via polimerização por oxidação química do pirrol. Foi constatado que, nas mesmas condições estudadas, a quantidade de PTh formado na matriz de PVC é significativamente inferior do que a

quantidade formada por PPy na matriz. O autor atribui a dificuldade de incorporação do PTh à natureza higroscópica do  $\text{FeCl}_3$  utilizado como agente oxidante que impede o crescimento da cadeia deste polímero na matriz de PVC (MANO, 1995).

### 3 MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1 BLENDA PVC/PThx

##### 3.1.1 Preparação dos filmes de PVC

Filme PVC  $\pm$  0.20 mm de espessura:

90 mL de THF previamente seco em presença de KOH (48 horas) e destilado foram adicionados a um balão de fundo redondo contendo um agitador magnético e 4,5 g de PVC (Brakem, SP800, peso molecular numérico médio de aproximadamente 50.000 g/mol, de acordo com especificação do fabricante (BRASKEM, 2016)). A este balão foi acoplado um condensador e o sistema foi deixado sob refluxo e agitação por 2 horas. Em seguida o refluxo foi desligado e a agitação foi mantida por 24 horas.

A solução de PVC/THF foi transferida para uma placa de petri (de 14 cm de diâmetro interno) e mantida em estufa a 45 °C por 24 horas. Em seguida os filmes foram secos sob vácuo à temperatura ambiente até não mais ser observada variação de massa.

##### 3.1.2 Absorção do tiofeno ao filme de PVC

Tiofeno puro, previamente destilado foi gotejado sobre filmes de PVC de 1.5cm x 1.5cm x 0.22 mm e de 1.5cm x 1.5cm x 0.11 mm, na proporção molar 1:1 (PVC/tiofeno). Essa mistura foi deixada em recipiente fechado por 24 horas e em seguida procedeu-se à reação de polimerização do tiofeno.

##### 3.1.3 Preparação das blendas PVC/PThx

Em um sistema composto por um balão de duas bocas, condensador e barra de agitação, sob atmosfera positiva de nitrogênio, foram adicionados 30 mL de clorofórmio seco ( $\text{CHCl}_3$ ) e cloreto férrico anidro ( $\text{FeCl}_3$ ). A esta suspensão foi adicionado o filme de PVC com o tiofeno absorvido (seção 3.1.2) e após o final do tempo reacional (Tabela 1) adicionou-se 40 mL de metanol. Em seguida, o filme PVC/Pth foi separado com o auxílio de uma pinça do excesso de PTh formado no meio e lavado com metanol repetidas vezes. O filme foi então transferido para um recipiente contendo metanol e deixado em repouso. Após 24 horas, foi retirado com o auxílio de uma pinça e transferido para um recipiente contendo acetonitrila e deixado imerso novamente por 24 horas, ou até não mais ser observado alteração de cor do

solvente (de incolor para amarelo). Após esse tempo o filme foi lavado com etanol e seco sob alto vácuo até não mais se observar variação da massa. Foram obtidas blendas na forma de filmes que apresentaram espessura variando entre 0,20 mm e 0,40 mm.

Tabela 1 – Tempos de reação empregados na síntese das blendas PVC/PThx

Tempo de Reação (horas)	Blenda
0.5	PVC/PTh0.5
3	PVC/PTh3
6	PVC/PTh6
12	PVC/PTh12
18	PVC/PTh18
24	PVC/PTh24
48	PVC/PTh48

Fonte: o autor (2015).

#### 3.1.4 Preparação dos filmes PVCx

A um sistema composto por um balão de duas bocas, condensador e barra de agitação, sob atmosfera positiva de nitrogênio, foram adicionados 30 mL de clorofórmio seco ( $\text{CHCl}_3$ ) e cloreto férrico anidro ( $\text{FeCl}_3$ ). A esta suspensão foi adicionado o filme de PVC e após o final do tempo reacional (Tabela 2) foram adicionados 40 mL de metanol. Em seguida o filme PVC foi retirado com o auxílio de uma pinça e lavado com metanol seguidas vezes. O filme foi então transferido para um recipiente com tampa contendo metanol e deixado em repouso por 24 horas. Em seguida foi retirado com o auxílio de uma pinça e transferido para um recipiente com tampa contendo acetonitrila e deixado imerso por 24 horas, ou até não mais ser observado a mudança de coloração do solvente (de incolor para amarelado). Após esse tempo o filme foi lavado com etanol e seco sob alto vácuo até não mais observar variação da massa. Os filmes apresentaram espessura variando entre 0,20 mm e 0,40 mm.

Tabela 2 – Tempo de exposição dos filmes de PVC ao  $\text{FeCl}_3$ .

Tempo de Exposição (horas)	Filme
0.5	PVC0.5
3	PVC3
6	PVC6
12	PVC12
18	PVC18
24	PVC24
48	PVC48

Fonte: o autor (2015).

## 3.2 BLENDA PVCTh/PTh

### 3.2.1 Síntese do 3-(2'-bromoetil)tiofeno

Uma solução comercial 1,0 M de tribrometo de fósforo ( $\text{PBr}_3$ , 13 mL 3.51 g, 13 mmol) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) foi adicionada gota-a-gota a um balão de duas bocas, 25 mL, acoplado a condensador de bola (previamente purgado, sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ ) contendo o agitador magnético e uma solução 7,8 M de tiofeno-2-etanol em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL; 5.0 g, 39 mmol) à temperatura de 0 °C e sob agitação. Esta adição foi feita com auxílio de seringa de vidro (20 mL) e agulha de inox. Após a adição do  $\text{PBr}_3$  o sistema foi deixado à temperatura ambiente e sob agitação. Ao final de um período de 48 horas, a reação foi interrompida e o sistema foi elaborado inicialmente com uma solução saturada de  $\text{NaCl}$ , depois com uma solução 10% de  $\text{NaHCO}_3$  e por fim com uma solução de  $\text{NaHSO}_3$  10%. Todas as soluções utilizadas na elaboração estavam resfriadas e, a cada elaboração, as fases (orgânica e aquosa) foram separadas utilizando ampola de decantação. À fase orgânica foi adicionado agente secante sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e, após 1 hora, este foi retirado e o líquido rotavaporado. Um óleo levemente amarelado foi obtido e este foi destilado à vácuo obtendo-se o 3-(2-bromoetil)tiofeno, com rendimento de 60%.

RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.24(t, 3H);  $\delta$  3.6 (t, 2H);  $\delta$  7.0 (d, 1H);  $\delta$  7.1 (d, 1H);  $\delta$  7.3 (q, 1H).

MS (ESI): m/z 192 ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{SBr}$ )

### 3.2.2 Síntese do reagente de grignard

Em um balão de duas bocas, sob atmosfera de Ar contendo o magnésio metálico ativado e seco ( $Mg^0$ ) (87,5 mg; 3,6 mmol) e o solvente THF seco (6 mL) foi adicionado um cristal de iodo e o sistema foi mantido sob agitação por 5 minutos. Agitação foi então interrompida e a este sistema foi adicionado gota a gota, com o auxílio de uma seringa de vidro, o 3-(2'-bromoetil)tiofeno (573 mg; 3,0 mmol). Este sistema foi mantido então sob agitação, temperatura de refluxo do THF e atmosfera de Ar por 5 horas. Após este tempo uma suspensão turva foi obtida e usada imediatamente para a reação de modificação do PVC. O rendimento da reação de preparação dos reagentes de Grignard foi calculado com base no magnésio metálico não consumido. O magnésio metálico restante foi retirado do balão com auxílio de espátula, lavado com éter etílico, seco em estufa e pesado para cálculo do rendimento final que foi de 100%.

### 3.2.3 Síntese do PVCTh

Ao PVC (470 mg; 7,5 mmol) foi adicionado o THF seco (40 mL) e este sistema foi deixado sob agitação, temperatura ambiente e atmosfera de Ar por 1 hora até completa dissolução. A este sistema foi adicionado gota a gota o reagente de Grignard obtido a partir do 3-(2'-bromoetil)-tiofeno e deixado sob agitação por 24 horas sob atmosfera inerte de Ar. Após este tempo etanol foi adicionado e o polímero precipitado (PVCTh) foi retirado com o auxílio de uma pinça e purificado por dissolução em THF seguida da reprecipitação em etanol e separação por centrifugação. O processo de purificação foi realizado por três vezes e o PVCTh foi seco sob alto vácuo até não haver variação de massa.

### 3.2.4 Blenda de PVCTh/PTh

O PVCTh (0.064 mmol) foi deixado sob agitação em  $CH_2Cl_2$  seco (10 mL) por 18 horas sob atmosfera inerte de  $N_2$  e temperatura ambiente. A maior parte do polímero é dissolvida e uma pequena porção permanece intumescida no solvente utilizado. O tiofeno (0.33mmol) foi adicionado a esta mistura e deixado sob agitação por 1 hora. Este sistema foi transferido, com o auxílio de uma seringa de vidro, gota a gota a um balão contendo uma suspensão de  $FeCl_3$  (1.32 mmol) em  $CH_2Cl_2$  (5 mL). Após a adição o sistema foi deixado sob agitação por 2 horas sob temperatura ambiente e atmosfera inerte de  $N_2$ . Então o metanol foi adicionado e o precipitado formado foi coletado por centrifugação e extraído com metanol utilizando extrator de soxhlet. O precipitado purificado foi transferido para um balão contendo THF e deixado

sob agitação por 4 horas. O material não dissolvido foi separado por centrifugação e a solução foi transferida para uma placa de petri. Pelo processo de evaporação do solvente THF um filme de coloração avermelhada foi obtido com rendimento de 91%.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 3.3.1 Teste de solubilidade

O filme (PVC/PThx ou PVCx) (20 mg) foi adicionado a um tubo de ensaio contendo 1,0 ml de THF seco. O tubo foi fechado com rolha e deixado em repouso, à temperatura ambiente por 48 horas. As amostras solúveis foram transferidas para uma placa de petri e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente. Às amostras parcialmente solúveis, o precipitado foi retirado com o auxílio de uma pinça e a solução foi transferida para placa de petri e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente. Às amostras insolúveis, após o tempo de 48 horas em contato com o THF, foram retiradas com o auxílio de uma pinça e secas sob alto vácuo até não mais verificar variação da massa.

#### 3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando a técnica convencional de transmissão, no equipamento Bruker, modelo IFS66. As medidas foram realizadas na Central Analítica, do departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco. As amostras foram preparadas utilizando-se pastilha de KBr na proporção cerca de 0,7 mg da amostra para 100 mg de KBr e a faixa espectral registrada foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 50 scans e uma resolução de 40  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.3.3 Microscopia ótica

As amostras foram analisadas por microscopia ótica utilizando microscópio ótico Tecnival com capacidade de ampliação de 450x vezes. As imagens foram geradas a partir de câmera fotográfica acoplada ao microscópio.

### 3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens foram realizadas em um equipamento FEI Modelo Quanta 200F com EDX EDAX, no Laboratório de Microscopia e Microanálises do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE.

Os seguintes parâmetros foram utilizados: distância de trabalho de 10-12mm, *spot size* (abertura do feixe de elétrons) de 4 nm a 40 nm e tensão de 6-30 Kv. As imagens foram obtidas a alto vácuo de  $<6 \times 10^{-4}$  Pa.

Foram utilizadas porta amostras de cobre e fitas de carbono para fixação das amostras (filme ou pó). Para as amostras em forma de pó, pequenas quantidades foram depositadas sobre fitas de carbono. Nas amostras em filme foram realizadas análises da superfície e da fratura. As fraturas foram realizadas nos filmes pela imersão dos mesmos em nitrogênio líquido até atingir o equilíbrio térmico a  $-196$  °C, então os filmes foram transferidos imediatamente para uma placa de cerâmica resfriada com nitrogênio líquido. As amostras foram criofaturadas pelo impacto de um pistilo resfriado em nitrogênio líquido. As metalizações (*sputtering*) com ouro (Au) e o recobrimento com carbono (C) foram realizadas a vácuo. Para as metalizações foi depositada sob a superfície da amostra uma camada fina de ouro de 20 nm e para o recobrimento de carbono a espessura da camada foi de 20 nm.

### 3.3.5 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

As medidas de análise composicional pela técnica de EDS também foram realizadas em um equipamento FEI Modelo Quanta 200F com EDX EDAX, no Laboratório de Microscopia e Microanálises do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE.

Essas medidas foram realizadas com um detector de Si(Li) da THERMO, e as análises composicionais realizadas através do programa Noran System Six (NSS) em uma área de  $10 \text{ mm}^2$  com tempo de 100 s para aquisição dos Espectros.

### 3.3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVC e PVC/PThx foi realizada em equipamento DSC TA-50 da Shimadzu, com o acessório de refrigeração RCS. Antes de iniciar os ensaios, equipamento foi calibrado utilizando padrões fornecidos pelo fabricante Shimadzu. Em relação à temperatura, a calibração foi realizada utilizando padrões

de índio ( $156,6 \pm 0,3$ ) através de seu pico de fusão. O fluxo de calor e entalpia foi calibrado com o calor de fusão do índio ( $28,59 \text{ J/g} \pm 0,3$ ) usando as mesmas condições da amostra.

As amostras foram pesadas, analisadas em panelas de alumínio hermeticamente fechadas e para cada análise foram utilizados 2 mg ( $\pm 0,3$  mg) de material (determinados em uma balança analítica, marca Mettler, modelo UMX5). As análises foram realizadas aquecendo a amostra com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , na faixa de temperatura de  $20\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ , acima de sua temperatura de transição vítrea do PVC, sob fluxo de Ar ( $150 \text{ mL/min}$ ).

### 3.3.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento 48 Thermogravimetric Analyzer, marca Shimadzu, modelo TGA-50H, do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da UFMG. As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura que variou entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando razão de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , a partir de massa da amostra de aproximadamente 5,0 mg utilizando um porta amostra de platina em atmosfera de Ar com  $100 \text{ mL/min}$ .

### 3.3.8 Medidas de resistividade

A resistência elétrica para cada amostra foi obtida em um analisador de impedância 1260 SI (Solartron analytical, Inglaterra) acoplado com uma interface dielétrica 1296 (Solartron analytical, Inglaterra) do laboratório de Polímeros Não Convencionais do Departamento de Física da UFPE. Foi utilizada a metodologia de duas pontas e as medidas foram realizadas em filmes (obtidos nas seções 3.1.3 e 3.1.4) com espessura variando entre 0,20 mm e 0,40 mm. Para a medida foi utilizado um par de eletrodos planos retangulares de aço inoxidável. Todas as medidas de resistência elétrica foram realizadas na superfície das amostras, sob condições de atmosfera seca e atmosfera ambiente (em presença de humidade) dentro de uma gaiola de Faraday. Todas as amostras analisadas (PVC/PThx e PVCx) foram previamente dopadas com vapor de iodo. Para isso as amostras foram acondicionadas em uma câmara de iodo por um período de 24 horas e analisadas imediatamente após esse tempo.

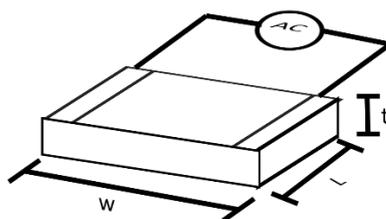
Foram aplicadas tensões de 1 V e 2 V com frequências entre 1000 MHz e 1 Hz dependendo das características dielétricas de cada amostra.

A partir dos valores reais da impedância na frequência de 1 Hz foi obtida a resistência elétrica de cada amostra a partir da equação 1 que considera os parâmetros geométricos da amostra:

$$\rho = R \left( \frac{wt}{L} \right) \quad (1)$$

onde,  $\rho$  = Resistividade elétrica ( $\Omega \cdot m$ ),  $R$  = Resistencia elétrica obtida experimentalmente ( $\Omega$ ),  $w$  = Separação dos eletrodos (m),  $t$  = espessura do filme (m) e  $L$  = comprimento do eletrodo (m).

Figura 6 – Esquema dos filmes analisados de dimensões  $w$ ,  $l$  e  $t$ .



Fonte: o autor (2015). Adaptado de (GIROTTTO & SANTOS, 2002)

A condutividade elétrica foi obtida pelo inverso da resistividade elétrica, segundo a equação 2:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

onde,  $\sigma$  = Condutividade elétrica ( $\Omega \cdot m$ )<sup>-1</sup>.

Para cada amostra foram realizadas as medidas em duplicata. Os resultados foram obtidos no formato ASCII através de um programa de coleta de dados SMART v3.2.1 e analisados através do programa Oringin Pro V8.

### 3.3.9 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS)

As análises de GC/MS foram realizadas no parêlho cromatógrafo à gás acoplado ao espectrômetro de massas (gc/ms) Shimadzu tipo quádruplo, GCMS-QP5050A.

### 3.3.10 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de  $^1\text{H}$  NMR foram registrados no aparelho Varian Unity Plus em frequência de 299,9 MHz (para  $^1\text{H}$ ) e 75.5 MHz (para  $^{13}\text{C}$ ), a temperatura ambiente (25 °C). Os deslocamentos químicos foram atribuídos em ppm a partir do tetrametilsilano (TMS,  $\delta=0,00$  ppm). O percentual de substituição (U(%)) dos átomos de cloro da cadeia do PVCTh por grupo etiltiofeno foi calculado a partir do seu espectro de  $^1\text{H}$  NMR, de acordo com a equação 3, onde A representa a integração da área do sinal referente aos hidrogênios aromáticos do anel de tiofeno da cadeia substituinte e B representa a integração da área do sinal referente aos hidrogênio metínicos da cadeia do PVC.

$$\frac{A}{(A + B)} \times 100 = U(\%) \quad (3)$$

Foram utilizados os reagentes deuterados  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  e  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.3.11 Espectroscopia de ultravioleta (UV-Vis)

Os espectros de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos com um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Lambda de feixe duplo com amostras na forma de filmes. Para realizar as análises a linha de base foi obtida sem amostra (ar). Variou-se o comprimento de onda de 800 nm a 200 nm compasso de 1 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dois tipos de blendas de PVC e politiofeno foram obtidos, segundo duas metodologias distintas. Na seção 4.1 apresentamos o resultados para as blendas denominadas PVC/PTh $x$  que foram obtidas pelo acoplamento oxidativo com cloreto férrico em clorofórmio do monômero de tiofeno impregnado em um filme de PVC. A polimerização do tiofeno foi realizada em diferentes tempos de reação onde foram obtidas as blendas PVC/PTh0.5; PVC/PTh3; PVC/PTh6; PVC/PTh12; PVC/PTh18; PVC/PTh24 e PVC/PTh48, obtidas em 0.5h; 3h; 6h; 12h; 18h; 24h e 48h, respectivamente.

Para fins comparativos, filmes de PVC foram expostos às mesmas condições de obtenção das blendas PVC/PTh $x$  com o objetivo de avaliar as alterações causadas pela oxidação do cloreto férrico na matriz do PVC. Dessa forma foi possível diferenciar as propriedades observadas nas blendas PVC/PTh $x$  resultantes da presença do politiofeno e as alterações na matriz do PVC causadas pela interação com o cloreto férrico.

Os filmes PVC $x$  resultantes, foram denominados analogamente às blendas PVC/PTh $x$ , de acordo com o tempo de exposição ao cloreto férrico. Os filmes obtidos foram: PVC05; PVC3; PVC6; PVC12; PVC18; PVC24 e PVC48, expostos à 0.5h; 3h; 6h; 12h; 18h; 24h e 48h de reação, respectivamente.

A análise morfológica das blendas PVC/PTh $x$  e os filmes PVC $x$  foram feitas por microscopia ótica e MEV, a caracterização estrutural foi realizada por FTIR. Os filmes e as blendas também foram caracterizadas quanto às suas propriedades térmicas, por DSC e TG, e elétricas, utilizando o método de duas pontas em um analisador de impedância.

Na seção 4.2 apresentamos os resultados obtidos na síntese da blenda denominada PVCTh/PTh obtida pela modificação química do PVC a partir de reação de substituição parcial dos átomos de cloro da cadeia do PVC pelo grupo etiltiofeno. Esta modificação química foi realizada com o objetivo de compatibilizar o PVC com o politiofeno. O PVC modificado, denominado PVCTh, foi então parcialmente dissolvido em uma solução de tiofeno em diclorometano e a polimerização ocorreu na presença de cloreto férrico em suspensão.

A análise estrutural tanto do PVCTh quanto da blenda PVCTh/PTh foi realizada por FTIR, UV-Vis e RMN<sup>1</sup>H.

#### 4.1 BLENDA PVC/PThx

##### 4.1.1 Solubilidade

As diferenças em solubilidade das blendas PVC/PThx e dos filmes PVCx, submetidos às mesmas condições de oxidação podem fornecer informações sobre alterações na cadeia do PVC causados pelo oxidante de FeCl<sub>3</sub>, ou para o caso das blendas PVC/PThx se houve, além da alteração no filme de PVC, a polimerização de tiofeno dentro do filme.

A blenda PVC/PTh0.5 apresenta solubilidade parcial em THF, que aparentemente dissolve a parte interior do filme que foi menos exposta ao meio reacional oxidativo. A camada externa não é dissolvida ficando na forma de um filme muito fino e transparente, de cor vermelho tijolo. No entanto, o PVC0.5, exposto às mesmas condições de reação, apresenta solubilidade total em THF e o material dissolvido origina um filme amarelado após evaporação do solvente.

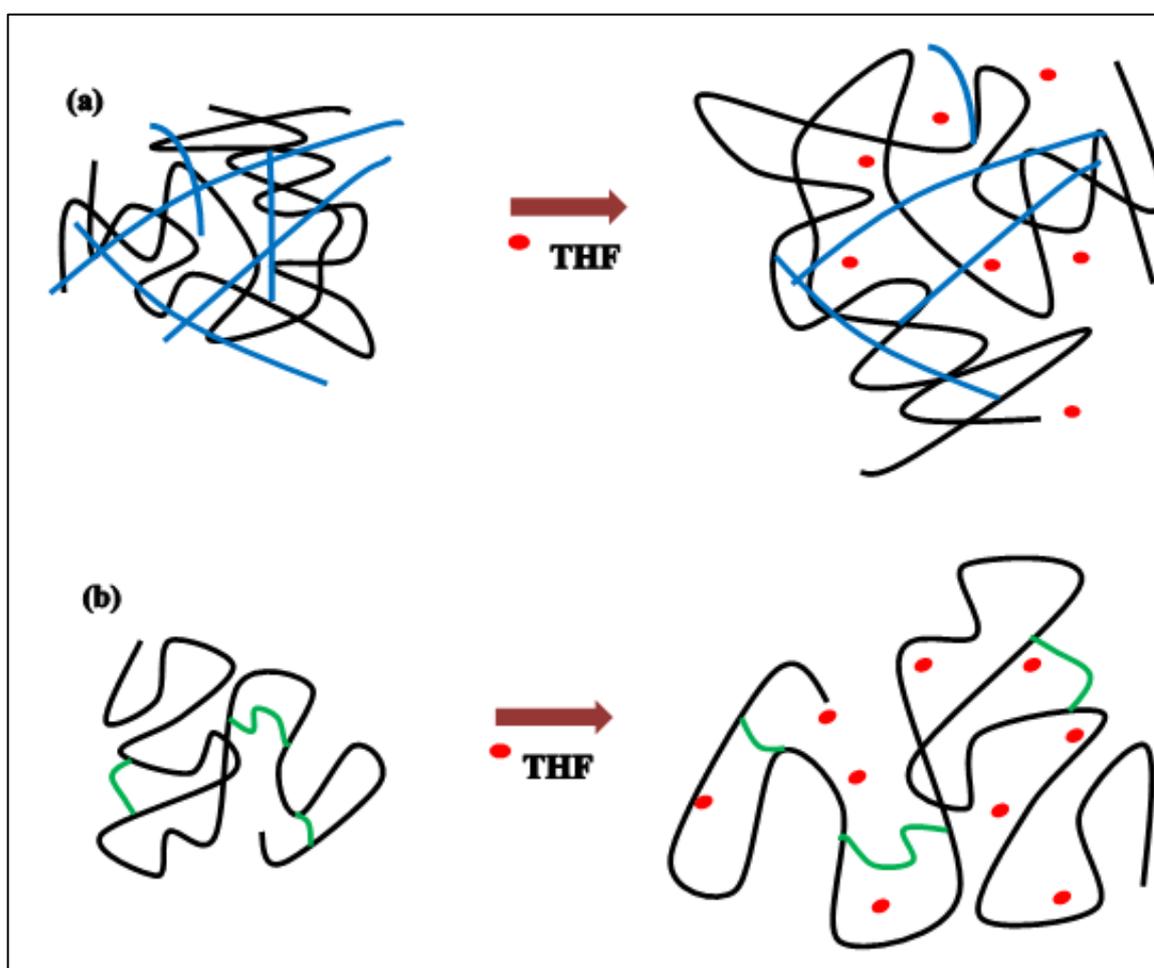
Tanto as demais blendas PVC/PThx, sintetizadas em 3h; 6h; 12h; 18h; 24h e 48h, quanto os demais filmes PVCx expostos aos mesmos tempos de reação são insolúveis em THF, porém apresentaram inchamento neste solvente, chegando a dobrar de volume. Os filmes analisados, ao entrarem em contato com o THF, passam pelo primeiro estágio de dissolução, ou seja, incham por meio da difusão das moléculas do solvente para dentro dos filmes formando um gel intumescido. O segundo estágio da dissolução não foi observada nas condições testadas (tempo de exposição do filme ao solvente de 48 horas, em temperatura ambiente). O tempo necessário para o rompimento do gel formado na primeira fase de dissolução e consequente dispersão das moléculas numa solução verdadeira pode ser superior ao tempo determinado neste trabalho para análise de solubilidade.

A insolubilidade das demais blendas PVC/PThx (quando comparada ao PVC puro) pode indicar a que ocorre a formação do politiofeno entre as cadeias do PVC que possivelmente dificulta a separação das mesmas quando interagem com o solvente. O politiofeno é um polímero rígido e, sabendo que o aumento da rigidez da cadeia de um polímero diminui a

solubilidade do mesmo (ODIAN, 2004), essa característica do politiofeno pode contribuir para a não dissolução dos filmes PVC/PTHx.

Para os filmes PVCx, com exceção do PVC0.5, como não há o monômero de tiofeno para o acoplamento oxidativo, a insolubilidade indica a formação de ligações cruzadas das cadeias do PVC formadas pelo processo de oxidação em cloreto férrico e assim os filmes passam a ter característica de um elastômero vulcanizado, pois em contato com o solvente ocorre o intumescimento das cadeias poliméricas (Figura 7) sem que haja dissolução.

Figura 7 – Esquema de intumescimento dos filmes (a) PVC/PThx (exceto PVC/PTh0.5) e (b) PVCx (exceto PVCx0.5) em THF.



Fonte: o autor (2015).

Ao retirar os filmes insolúveis do meio contendo o solvente e submetê-los à evaporação do THF observou-se que todas as amostras voltaram a apresentar o mesmo volume inicial e esse processo pode ser repetido sucessivas vezes sem que seja observada nenhuma alteração

significativa na massa ou forma dos filmes testados, indicando que não houve extração de material.

#### 4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada neste trabalho para caracterizar a presença do politiofeno nas blendas sintetizadas e as possíveis alterações ocorridas na estrutura do PVC após passar pelas condições de oxidação. As análises de espectroscopia na região do infravermelho dos filmes de PVCx e das blendas PVC/PThx foram feitas qualitativamente. Para isso foram consideradas mudanças de deslocamentos, surgimento de novas bandas ou desaparecimento.

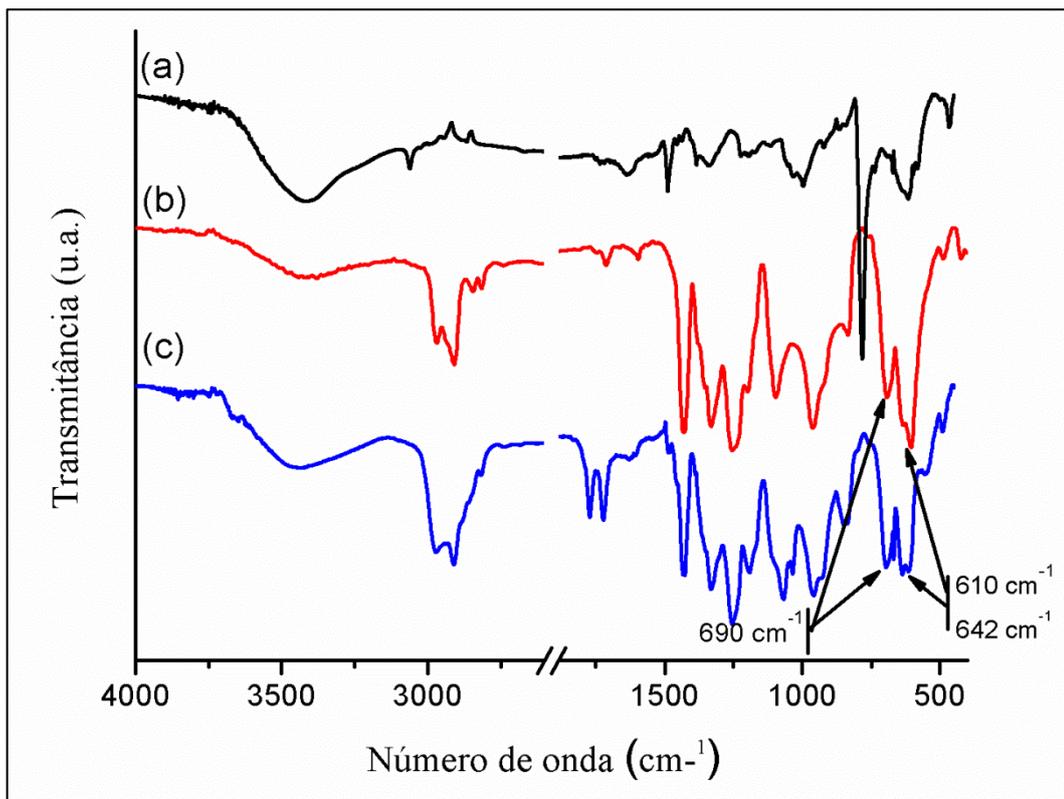
A 8 mostra os espectros de infravermelho do politiofeno (PTh), do PVC e da blenda PVC/PTh6 e uma análise comparativa é realizada. O espectro da blenda PVC/PTh6 foi escolhido por ser representativo para as demais blendas, com exceção da blenda PVC/PTh48, que possui bandas pouco definidas.

No espectro do PTh (8a) são observados bandas em  $3061\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibrações fora do plano das ligações C-H do anel aromático de tiofeno, em  $1490\text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações de estiramento assimétrico das ligações C=C dos anéis aromáticos e em  $783\text{ cm}^{-1}$  devida à deformação fora do plano de C-H do anel aromático (FURUKAWA, AKIMOTO, & HARADA, 1987; OSTERHOLM & SUNILA, 1987). A banda localizada em  $1035\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação no plano da ligação C-H de anéis de tiofeno do politiofeno (SENTHILKUMAR, THENAMIRTHAM, & SELVAN, 2011).

As bandas localizadas em  $3460\text{ cm}^{-1}$  e em  $1639\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibrações da ligação O-H, indicando a presença de água e/ou resíduos de metanol utilizados na purificação nessa amostra.

No espectro de infravermelho do PVC (8b) observam-se as bandas localizadas entre  $610\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  que são as mais importantes na caracterização do PVC uma vez que correspondem às deformações axiais da ligação C-Cl. As bandas em  $642\text{ cm}^{-1}$  e  $610\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações da ligação C-Cl de regiões táticas e atáticas, respectivamente, da cadeia do PVC. A banda em  $610\text{ cm}^{-1}$  representa sequências curtas de sindiotaticidade e a banda em  $642\text{ cm}^{-1}$  representa sequências longas de sindiotaticidade (TABB & KOENIG, 1975). No espectro do PVC a banda referente às regiões atáticas ( $642\text{ cm}^{-1}$ ) aparecem mais intensas do que a que representa regiões táticas em  $610\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 8 – Espectros de infravermelho de (a) politiofeno; (b) PVC e (c) PVC/PTh6.

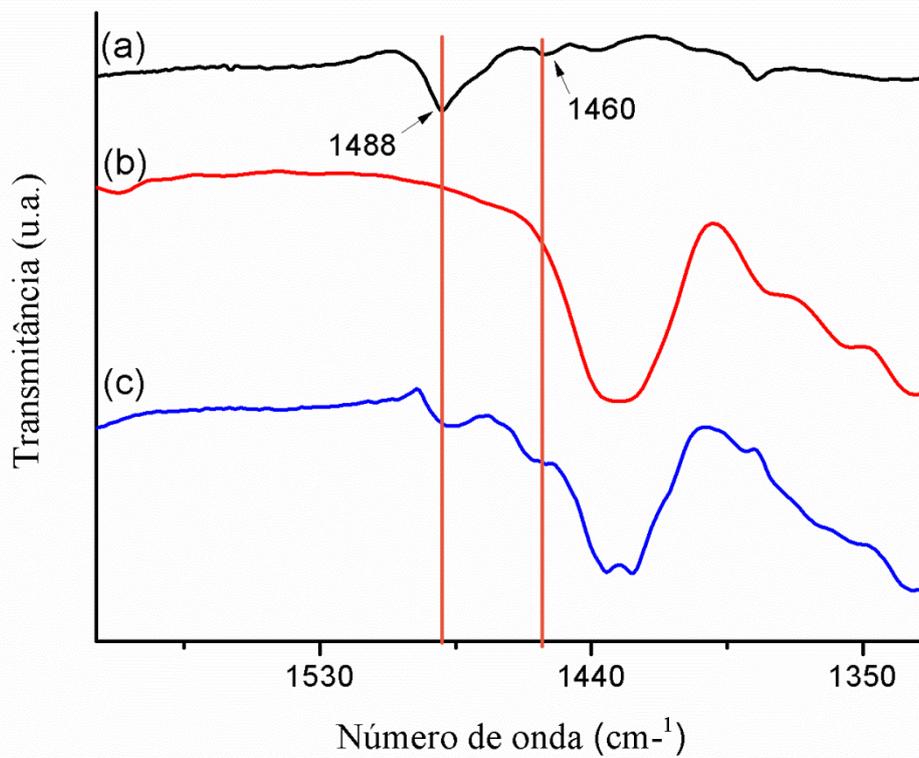


Fonte: o autor (2015)

A banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$  é referente à deformação angular simétrica fora do plano de C-H do grupo  $\text{CHCl}$  e a banda em  $1429\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração da ligação C-H de grupos metilênicos (BELTRAN, GARCIA & MARCILLA, 1997). As bandas em  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $2985\text{ cm}^{-1}$  são características do estiramento da ligação C-H do  $\text{CH}_2$  e do estiramento C-H do  $\text{CHCl}$ , respectivamente (BELTRAN et al., 1997).

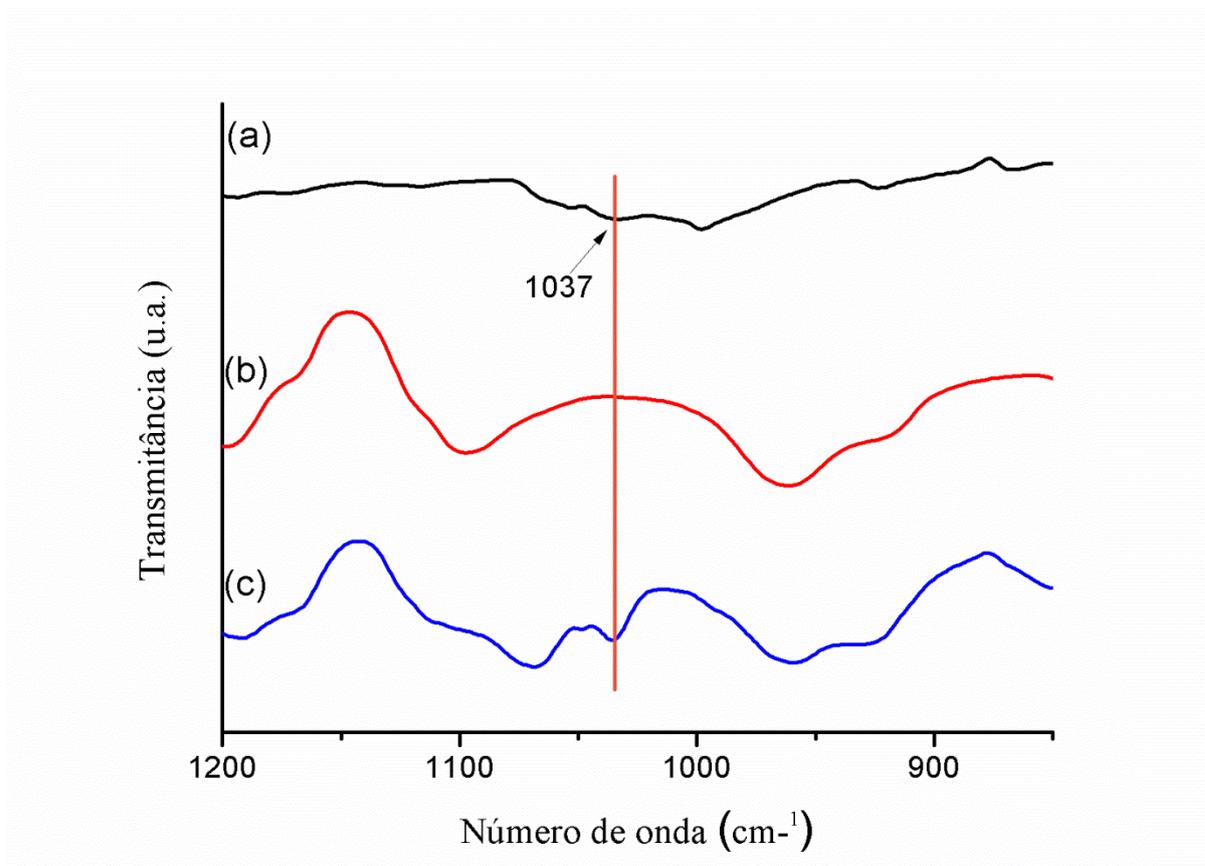
As figuras 9 e 10 mostram a ampliação da região entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ , dos espectros do PTh, PVC e PVC/PTh6, podemos verificar que o espectro da blenda PVC/PTh6 (Figura 9c) apresenta, além das principais bandas encontradas no PVC original, bandas adicionais características do politiofeno localizada em  $1488\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C=C dos anéis aromáticos. A banda localizada em  $1037\text{ cm}^{-1}$  é referente à deformação no plano da ligação C-H de anéis de tiofeno do politiofeno (FURUKAWA et al., 1987; SENTHILKUMAR et al., 2011).

Figura 9 – Ampliação da região do infravermelho entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  para espectros do políiofeno (a), PVC (b) e PVC/PTh6 (c).



Fonte: o autor (2015)

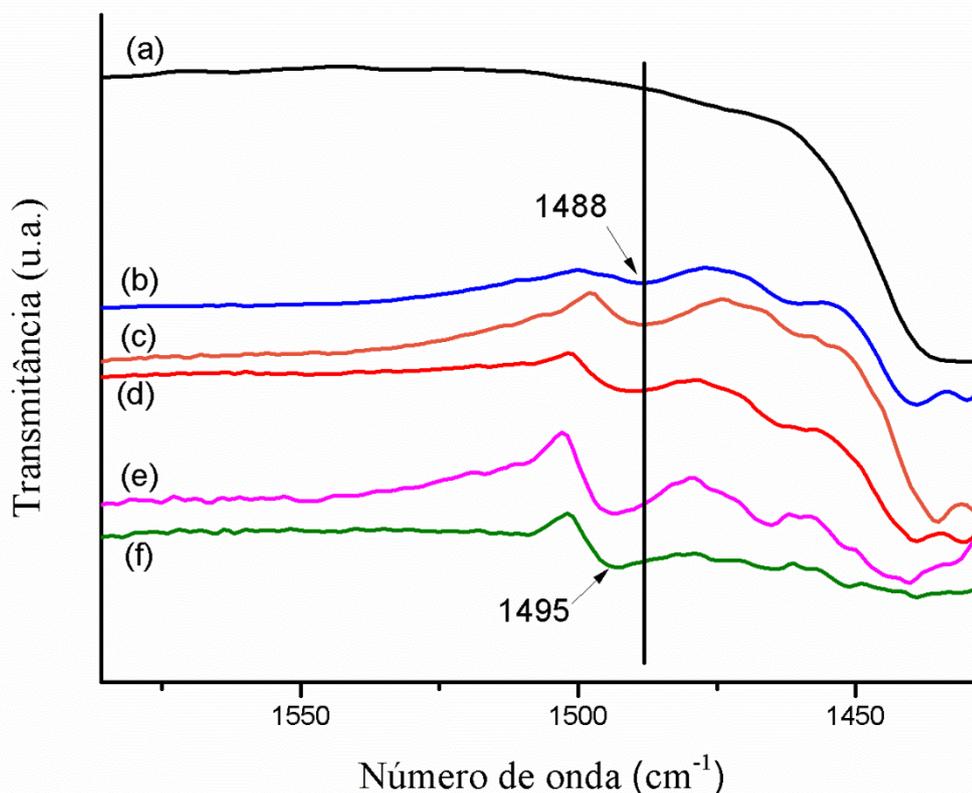
Figura 10 - Ampliação da região do infravermelho entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  para espectros do políiofeno (a), PVC (b) e PVC/PTh6 (c).



Fonte: o autor (2015)

A Figura 11 apresenta os espectros de infravermelho do PVC e das blendas PVC/PThx. Como pode ser observado, a banda que caracteriza a formação do políiofeno, localizada em  $1488\text{ cm}^{-1}$  no espectro do políiofeno está presente em todos espectros das blendas, porém é observado um deslocamento para maiores comprimentos de onda para blendas com tempos de reação mais longos indicando maior comprimento da cadeia do políiofeno. A posição desta banda varia entre  $1484\text{ cm}^{-1}$  para o PVC/PTh0.5 e  $1495\text{ cm}^{-1}$  para o PVC/PTh48.

Figura 11 – Espectros de infravermelho na região entre  $1580\text{ cm}^{-1}$  a  $1420\text{ cm}^{-1}$  do PVC (a); PVC/PTh0.5(b); PVC/PTh3 (c); PVC/PTh6 (d); PVC/PTh24(e); PVC/PTh48 (f).

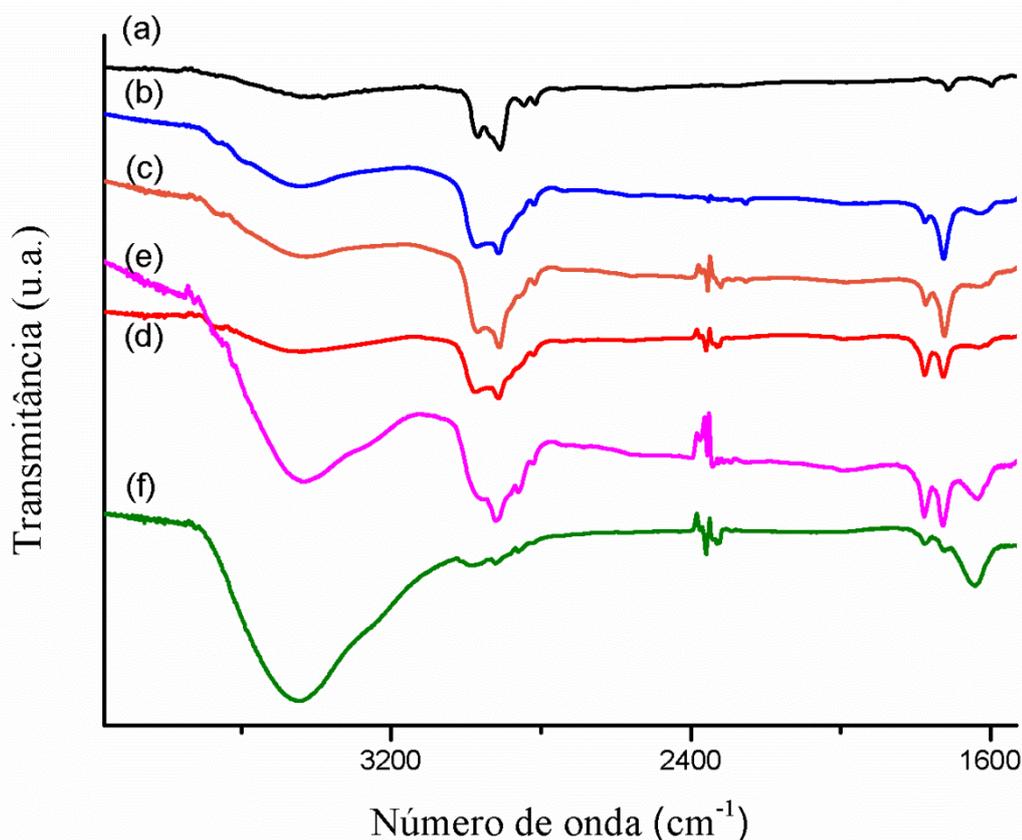


Fonte: o autor (2015)

Nos espectros das blendas PVC/PTh $x$  observou-se o surgimento de uma banda em  $1728\text{ cm}^{-1}$  acompanhada de outra em  $1771\text{ cm}^{-1}$ , ambas características de vibração de ligação C=O de aldeído e ácido carboxílico, respectivamente (Figura 12). A existência dessas bandas indica que ocorre a reação de oxidação da cadeia do PVC pelo  $\text{FeCl}_3$ , no entanto a baixa intensidade desta banda sugere que o processo de oxidação não foi significativo. A segunda banda em  $1771\text{ cm}^{-1}$  aparece menos intensa em relação à banda  $1728\text{ cm}^{-1}$  nos tempos de reações mais curtos e essa relação diminui com aumento do tempo de reação.

A banda localizada em  $3460\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibrações da ligação O-H de moléculas de água, aparece com intensidade aumentada à medida que o tempo de reação aumenta, indicando que a matriz de PVC nas blendas torna-se mais higroscópica à medida que fica exposta ao meio reacional. A confirmação da presença da água é feita pelo surgimento, em todas as amostras, da banda localizada em  $1639\text{ cm}^{-1}$  que também é intensificada com o aumento do tempo de reação.

Figura 12 – Espectros de infravermelho na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $1530\text{ cm}^{-1}$  do PVC (a); PVC/PTh0.5(b); PVC/PTh3 (c); PVC/PTh6 (e); PVC/PTh24(d); PVC/PTh48 (f).



Fonte: o autor (2015)

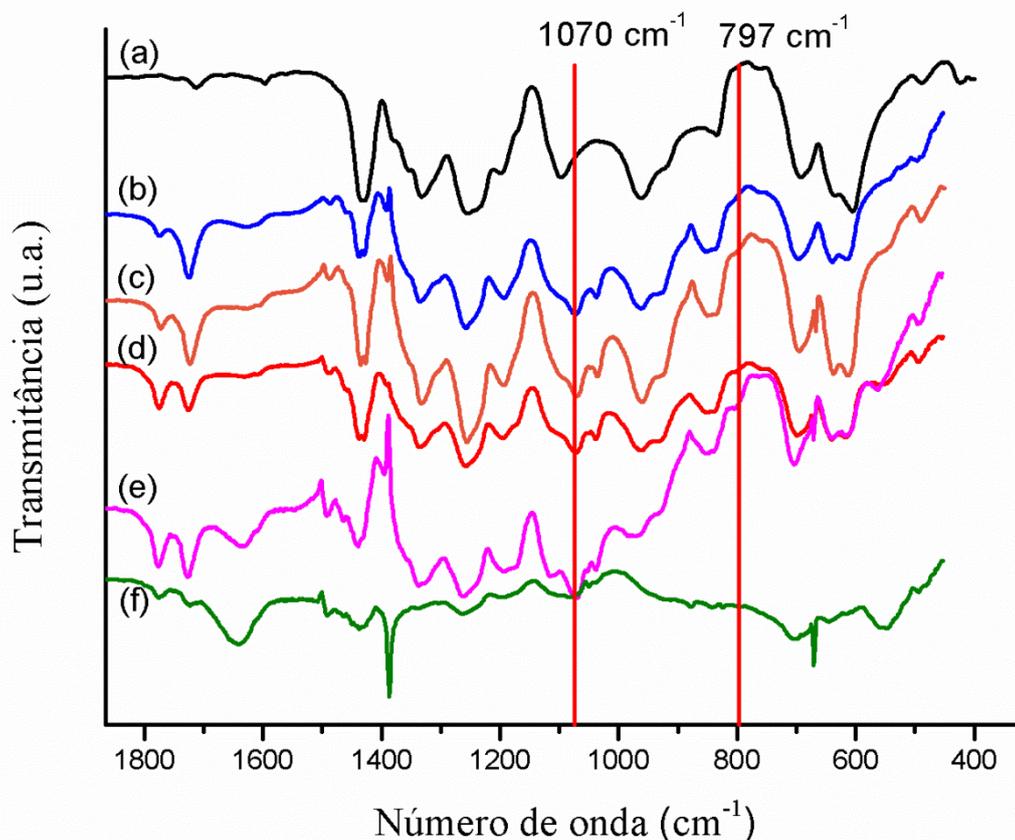
Fazendo uma análise comparativa dos espectros das blendas PVC/PTh $x$  com o espectro do filme PVC (Figura 12 e Figura 13 ) é possível observar que, com o aumento do tempo de reação ocorre uma menor definição dos picos característicos do PVC nas blendas PVC/PTh $x$ , principalmente nas bandas localizadas na região da impressão digital (entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ ). Essa faixa de número de onda é de suma importância na determinação estrutural do PVC, pois é nesta região que se encontram as bandas de absorvância mais significativas e características do PVC, como as bandas de vibração da ligação C-Cl (Figura 15). A análise do PVC está baseada na sensibilidade da vibração desta ligação assim como na vibração da ligação C-H de grupos metilênicos. A análise dessa região permite a investigação de possíveis modificações estruturais do PVC, após ser submetido à tratamentos específicos. As mudanças nos espectros de infravermelho das blendas PVC/PTh $x$  indicam que, na presença do agente

oxidante  $\text{FeCl}_3$ , quanto maior o tempo de reação maiores serão as mudanças estruturais na matriz original de PVC. Essas mudanças podem alterar propriedades importantes do PVC como propriedades térmicas, propriedades físicas características como miscibilidades e solubilidade e propriedades químicas como polaridades das ligações, ligações cruzadas.

A banda adicional em  $1037\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação no plano da ligação C-H de anéis de tiofeno do politiofeno (SENTHILKUMAR et al., 2011) é encontrada nos espectros de infravermelho de todas as blendas PVC/PThx confirmando a presença do tiofeno na forma de polímero (Figura 13).

Uma banda adicional nesta região é observada em  $1070\text{ cm}^{-1}$  é referente à vibração assimétrica da ligação C-O do anel de tetrahydrofurano (SHURVELL & SOUTHBY, 1997). Para um espectro de infravermelho do solvente THF essa banda aparece bastante intensa e, observando a baixa intensidade da mesma no espectro das blendas PVC/PThx podemos inferir que existe apenas resquício desse solvente nas amostras. A banda adicional em  $797\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração fora do plano da ligação C-H de anéis de politiofeno (FURUKAWA et al., 1987), e a presença desta banda indica que ocorre a polimerização do monômero na matriz de PVC para as condições testadas. Observa-se também uma mudança na proporção das bandas em  $634\text{ cm}^{-1}$  e  $610\text{ cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações da ligação C-Cl de regiões táticas e atáticas, respectivamente, da cadeia do PVC. A banda em  $610\text{ cm}^{-1}$  representa sequências curtas de sindiotaticidade e a banda em  $642\text{ cm}^{-1}$  representa sequências longas de sindiotaticidade. No PVC original a banda referente às regiões atáticas aparecem mais intensas do que as bandas características de regiões mais ordenadas (táticas). Nas amostras PVC/PThx, à medida que aumenta-se o tempo de reação observa-se um aumento na intensidade da banda característica de regiões táticas em relação à atática indicando a tendência dessas amostras a sindiotaticidade.

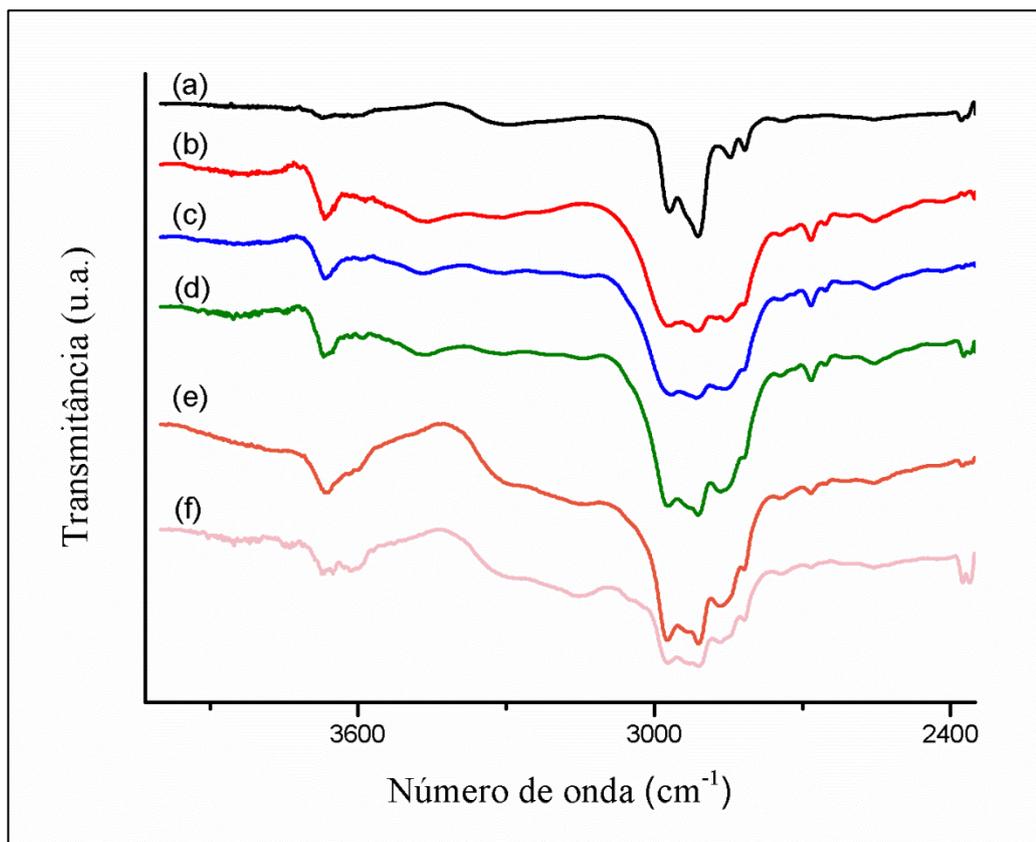
Figura 13 – Espectros de infravermelho na região entre  $1850\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  do PVC (a); PVC/PTh0.5(b); PVC/PTh3 (c); PVC/PTh6 (e); PVC/PTh24(d); PVC/PTh48 (f).



Fonte: o autor (2015)

Os espectros de infravermelho na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $2350\text{ cm}^{-1}$  do PVC e dos filmes PVCx estão apresentados na Figura 14. Observa-se que, após as primeiras horas de reação há o surgimento de duas bandas localizadas em  $2684\text{ cm}^{-1}$  e  $2654\text{ cm}^{-1}$  para as quais não foram encontradas referências na literatura. Essas bandas não são observadas nas amostras PVC/PThx. Também é observado o surgimento de uma banda bem definida em  $3669\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação O-H. As bandas do PVC original localizadas em  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $2985\text{ cm}^{-1}$  (referente ao estiramento da ligação C-H do  $\text{CH}_2$  e do estiramento C-H do  $\text{CHCl}$ , respectivamente), aparecem menos definidas nas amostras de PVCx.

Figura 14 - Espectro de infravermelho na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $2350\text{ cm}^{-1}$  do PVC (a); PVC0.5(b); PVC3 (c); PVC6 (e); PVC24(d) e do PVC48 (f).



Fonte: o autor (2015).

A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes PVCx na região entre  $2200\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Bandas adicionais são observadas em  $1612\text{ cm}^{-1}$ ;  $1592\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à ligação C=C de anéis aromáticos (STROMBERG, STRAUS, & ACHHAMMER, 1958). O surgimento dessas bandas caracteriza a desidrocloração das cadeias de PVC quando submetido às condições de reação testada. Bandas com esse comprimento de onda não são observadas nos espectros das blendas PVC/PThx. e, a ausência dessas bandas sugere que o cloreto férrico oxida preferencialmente os monômeros de tiofeno em relação às cadeias do PVC.

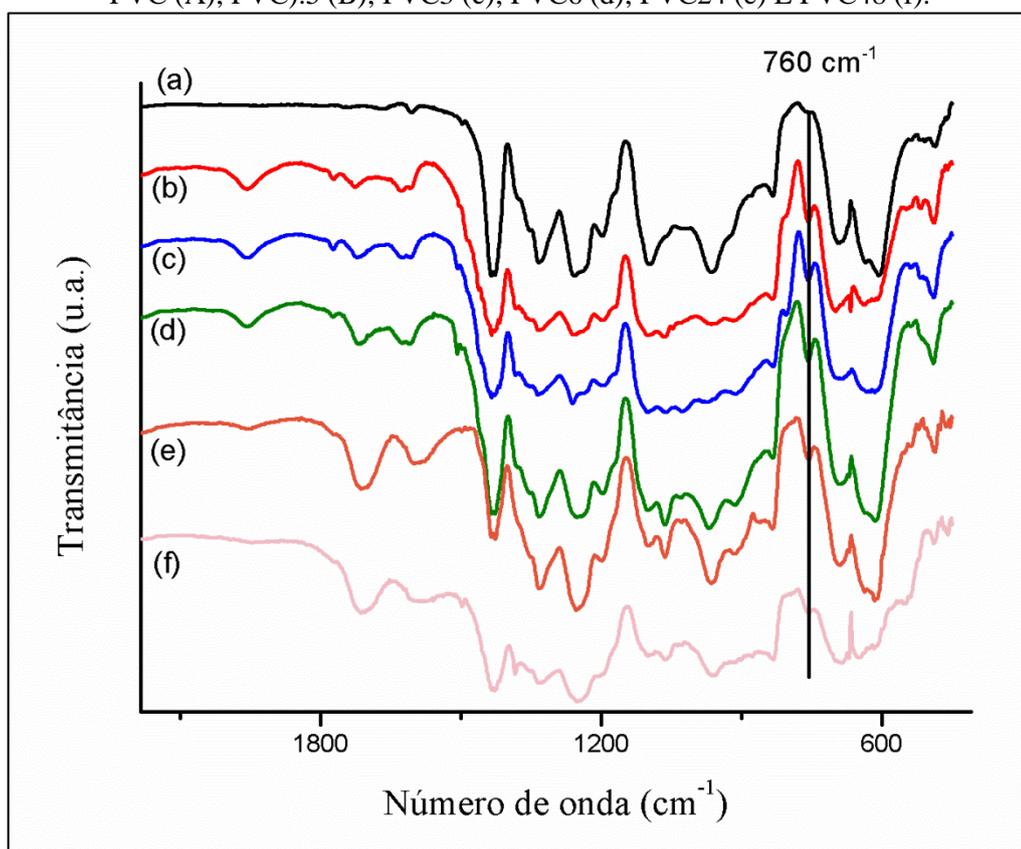
A presença destes grupos aromáticos nos filmes PVCx é confirmada com o surgimento de outra banda localizada em  $760\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração da ligação C-H de anéis aromáticos monossustituídos (STROMBERG et al., 1958). Mais uma vez, esta banda não é encontrada nos espectros das blendas PVC/PThx e aparece logo nos tempo mais curto de reação tornando-se menos definida para o filme com tempo de reação mais longo de 48 horas.

Esse resultado reforça que a degradação dos PVC nas blendas é menor do que no PVC sem a presença do tiofeno.

Outras bandas adicionais são observadas em  $1955\text{ cm}^{-1}$  e uma banda fraca em  $1508\text{ cm}^{-1}$ , para as quais não foram encontradas referências na literatura. A banda em  $1955\text{ cm}^{-1}$  é bem definida nos espectros dos filmes expostos de 0.5 h a 6h horas ao cloreto férrico, porém para filmes expostos de 24 e 48 horas essas bandas passam a ser menos definidas.

A banda referente à vibração assimétrica da ligação C-O do anel de tetrahidrofurano que apareceu em  $1070\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das blendas PVC/PThx aparece nos espectros dos filmes PVCx em menor comprimento de onda, localizada em  $1065\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 15 – Espectros de infravermelho na região entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $2350\text{ cm}^{-1}$  do PVC (A); PVC).5 (B); PVC3 (c); PVC6 (d); PVC24 (e) E PVC48 (f).



Fonte: o autor (2015).

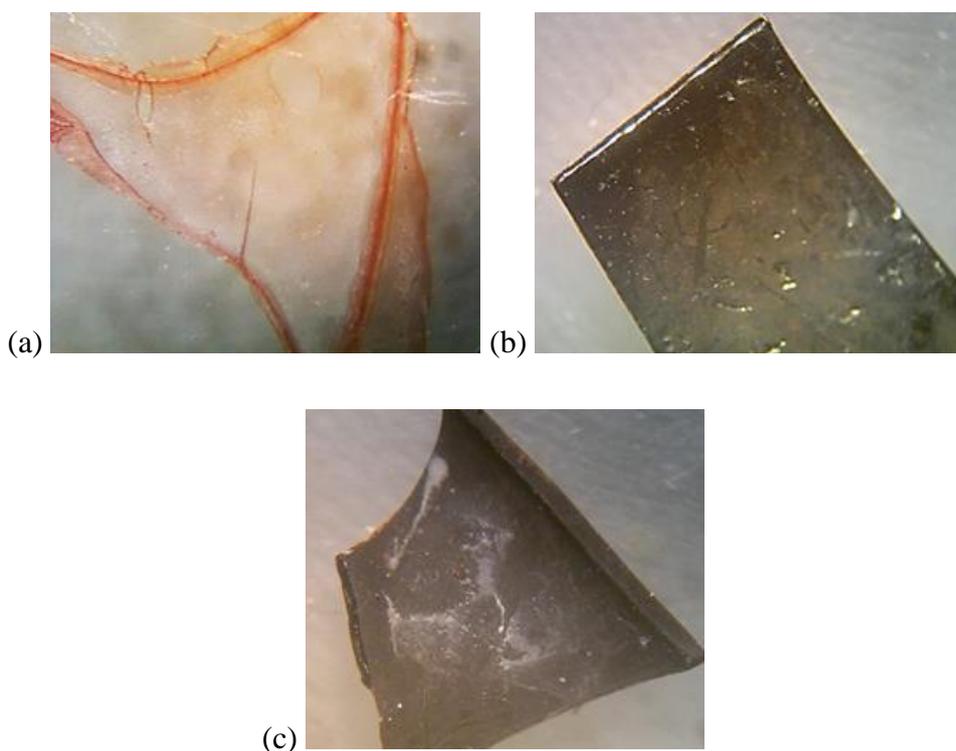
#### 4.1.3 Análise Morfológica dos Filmes por Microscopia Ótica

Os filmes obtidos PVCx e as blendas PVC/PThx foram estudados por microscopia ótica. As blendas apresentaram em sua superfície uma camada fina de politiofeno que será vista

detalhadamente na seção 4.1.4. Esta foi retirada com o auxílio de uma espátula para análise da superfície da matriz. Mesmo não existindo resíduo na superfície dos filmes PVCx o mesmo tratamento com a espátula foi realizado, para isentar qualquer dúvida na comparação da superfície dos dois tipos de filmes.

Nas Figura 16(a); 16(b) e 16(c) estão apresentadas as imagens obtidas das amostras PVC/PTh0.5; PVC/PTh24 e PVC24, respectivamente. Na blenda PVC/PTh0.5 ( Figura 16a) foi realizada a extração da fração solúvel e as imagens foram obtidas do filme insolúvel. As demais amostras PVC/PTh24 e PVC/PTh48, como são insolúveis, foram analisadas como fragmentos dos filmes obtidos diretamente da reação, passando apenas pelo processo de purificação (Figura 16 a e 16 b).

Figura 16 - Imagens obtidas em microscópio óptico das amostras PVC/Pth0.5 (a); PVC/Pth24 (b) e PVC24(c).



Fonte: o autor (2015).

Todas as matrizes de PVC apresentaram mudança de coloração quando expostas ao meio reacional contendo o cloreto férrico, na presença ou não do monômero de tiofeno. Porém, para os filmes de PVC impregnados com tiofeno foi observado logo nos primeiros minutos de reação o escurecimento do filme original. Amostras obtidas a 30 minutos de

reação apresentaram coloração vermelho tijolo, indicando a oxidação do tiofeno e obtenção do politiofeno (LIN & DUDEK, 1980). Na Figura 16(a) observa-se a camada superficial da matriz original de PVC obtido a partir de 30 minutos de reação que se torna insolúvel em THF e um filme avermelhado é obtido.

As blendas PVC/PTh6; PVC/PTh12; PVC/PTh18; PVC/PTh24 e PVC/PTh48 apresentaram variação de coloração entre o marrom avermelhado e o preto. Segundo Lin e Dudek (1980) e Fukomoto, Omori e Yamamoto (2013), politiofeno de alto peso molecular apresentam coloração que varia de marrom escuro a preto e é insolúvel (FUKUMOTO, OMORI, & YAMAMOTO, 2013; LIN & DUDEK, 1980). Todas as amostras PVC/PThx apresentam um brilho metálico, assim como pode ser observado na imagem da blenda PVC/Pth24 ( Figura 16(b)). Os filmes PVCx apresentaram aspecto fosco, como por exemplo a amostra PVC24 ( Figura 16(c)) .

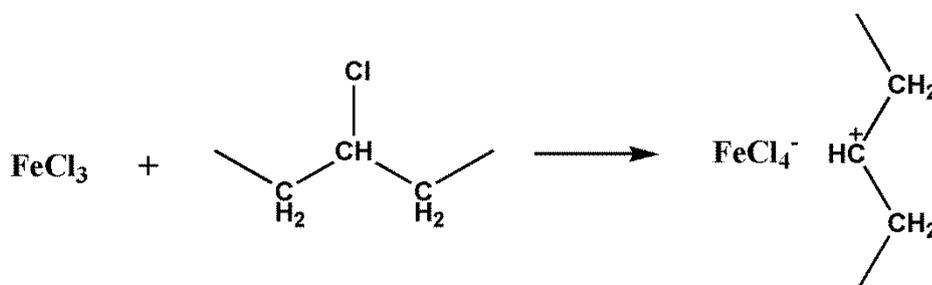
No filme PVC0.5 foi observado a mudança do incolor para o amarelo do filme de PVC. Segundo Colombani et al. (2007) essa mudança de coloração para o amarelo é característico de ligações duplas na cadeia do PVC que são formadas a partir da desidrohalogenação. Os demais filmes PVCx apresentaram coloração marrom escuro (COLOMBANI et al., 2007).

A ação do cloreto férrico na desidrohalogenação do PVC pode ser justificada pela natureza deste composto, pois sendo o  $\text{FeCl}_3$  um ácido de Lewis, pode catalisar a reação de eliminação de HCl e a formação das sequências poliênicas. Mano e colaboradores realizaram estudos sobre a influência do  $\text{FeCl}_3$  nas propriedades mecânicas, térmica e dinâmicas do PVC, onde ficou evidenciado que o  $\text{FeCl}_3$  interage ionicamente com o polímero dando origem à íons tetracloroferratos ( $\text{FeCl}_4^-$ ) (Figura 17)(MANO, FELISBERTI, & PAOLI, 1997). Os autores obtiveram filmes por *casting* a partir da solução de PVC e  $\text{FeCl}_3$  e foi evidenciado que a partir da evaporação do solvente THF, e portanto o  $\text{FeCl}_3$  deixa de estar solvatado e, quando interagem com as cadeias do PVC ele captura um átomo de cloro e assim passa para a forma do íon  $\text{FeCl}_4^-$ . Foi evidenciado que esses íons encontram-se associados à cadeia do PVC quando o filme PVC/ $\text{FeCl}_3$  é formado.

No nosso sistema acreditamos que, quando o PVC está exposto diretamente à suspensão de cloreto férrico, onde a proporção PVC: $\text{FeCl}_3$  é bem maior do que a evidenciada pelos autores Mano et al, o excesso de espécies  $\text{FeCl}_3$  no meio pode associar-se às cadeias do PVC

favorecendo a reação de eliminação. Além disso, a matriz de PVC encontra-se entumescida no  $\text{CH}_2\text{Cl}$  o que deve favorecer a penetração do  $\text{FeCl}_3$ .

Figura 17 – Esquema da associação dos íons  $\text{FeCl}_4^+$  à cadeia do PVC.



Fonte: o autor (2015).

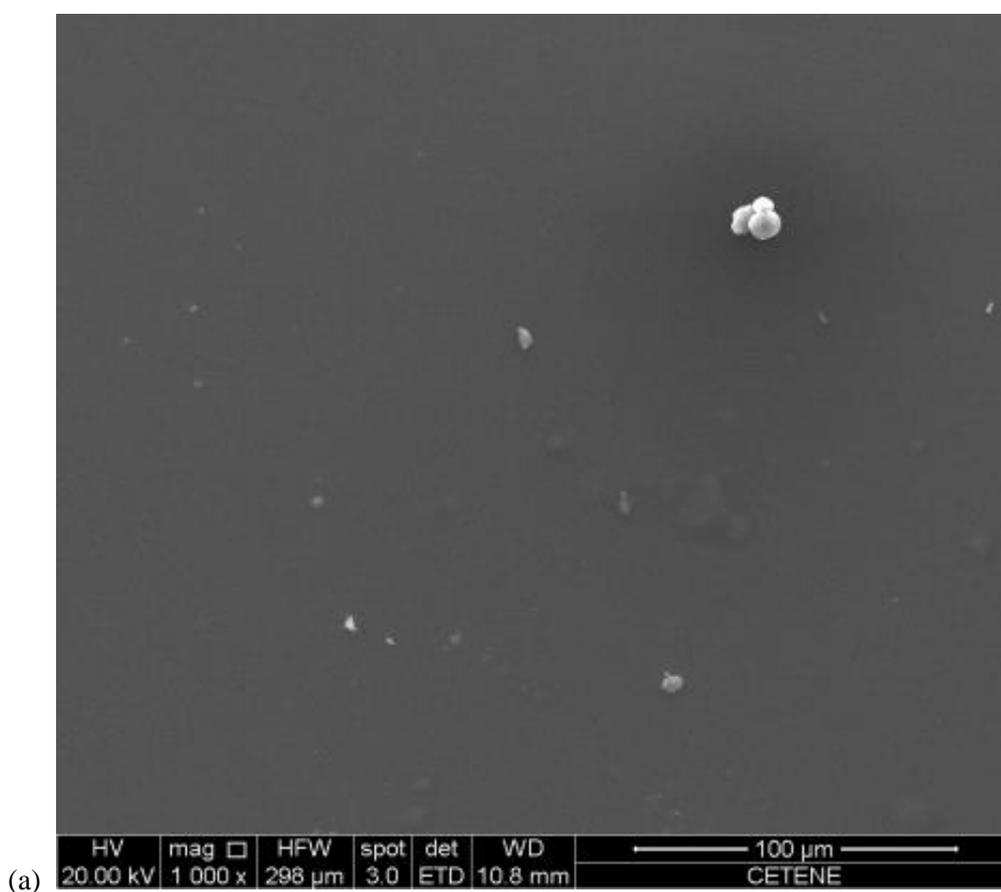
Quando o meio reacional é composto por PVC impregnado por monômeros tiofeno e em suspensão de cloreto férrico a probabilidade de ataque do  $\text{FeCl}_3$  à matriz de PVC diminui devido a disponibilidade de tiofeno no meio. O monômero de tiofeno, que aos poucos é extraído da matriz de PVC e difundindo pelo solvente da reação, sofre a oxidação logo nos primeiros instantes da reação indicando que nas condições testadas o  $\text{FeCl}_3$  disperso no meio reacional reage preferencialmente com o tiofeno. Com o prolongamento do tempo de reação as unidades monoméricas ficam cada vez menos disponíveis no meio reacional e o ataque do cloreto férrico disperso pode ocorrer mais facilmente à matriz de PVC.

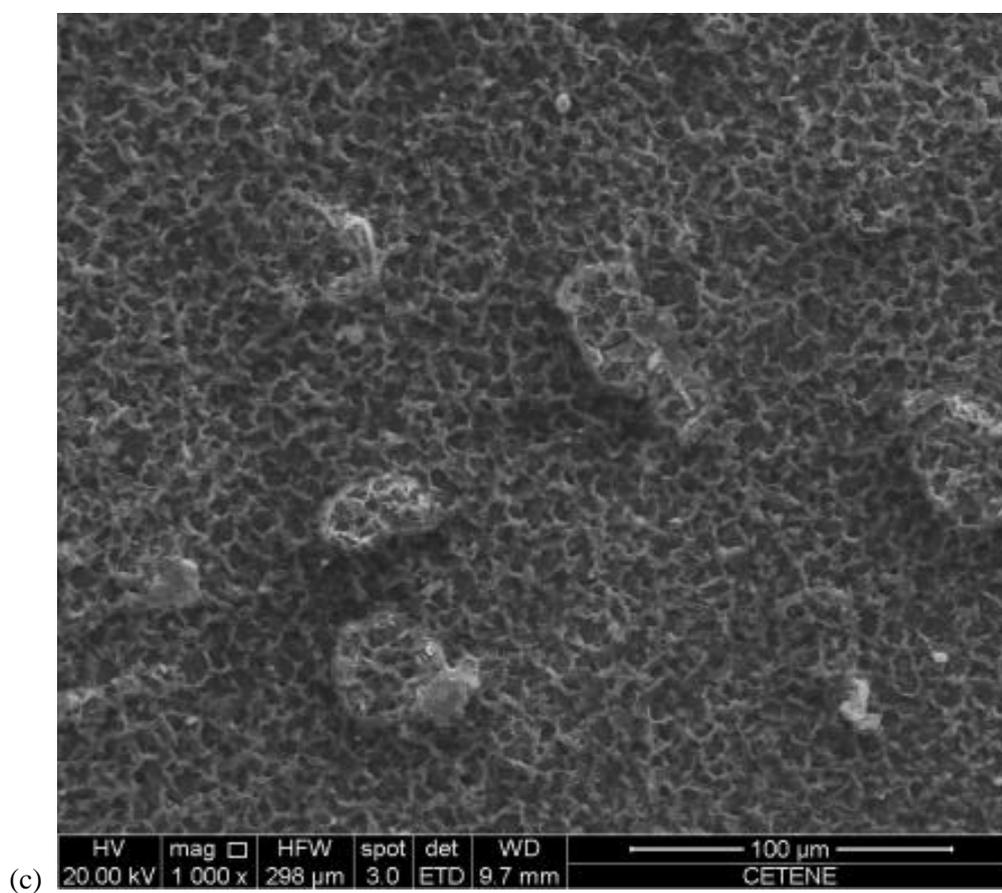
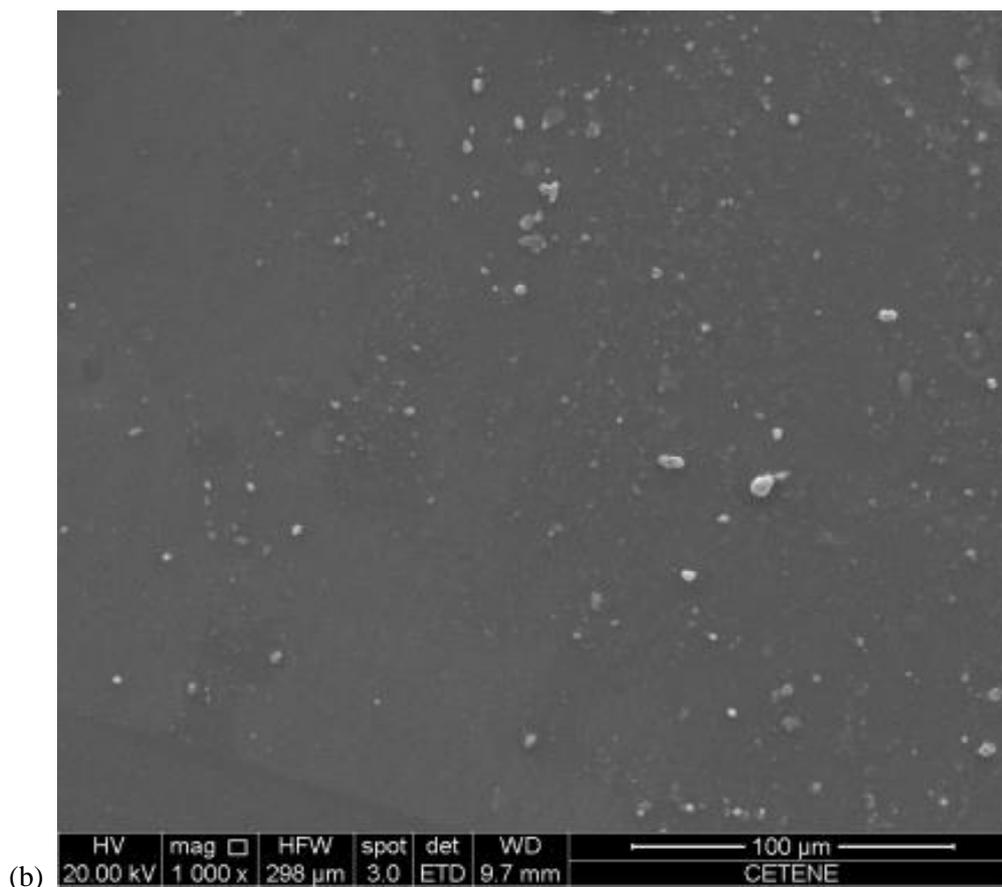
A opacidade das matrizes foi observada nas amostras PVCx, enquanto que as amostras PVC/Pthx apresentaram superfície com um brilho metálico (como verificado na Figura 16). Segundo Guerrini e colaboradores, o brilho é um fenômeno reflexivo que pode ser medido a partir de um determinado ângulo e, em geral, quanto mais lisa a superfície de um filme polimérico maior o brilho apresentado (GUERRINI et al., 2004). Enquanto que a opacidade superficial dependerá da rugosidade da superfície do filme polimérico. Se considerarmos que a rugosidade observada nas amostras de PVC é gerada a partir do ataque do agente oxidante  $\text{FeCl}_3$ , então a matriz de PVCx que foram exposta diretamente ao cloreto férrico sofre muito mais a ação do agente oxidante do que as matrizes PVC/PThx.

#### 4.1.4 Análise Morfológica dos Filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise da composição das blendas por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas nas blendas PVC/PThx. Também foram avaliados a morfologia dos filmes de PVCx expostos às mesmas condições de oxidação para fins comparativos. As imagens obtidas para as amostras PVC; PVC/PTh24 e PVC24 estão apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a); (b) e (c), respectivamente.

Figura 18 – Micrografia da superfície do filme de PVC (a); da blenda PVC/PTh24 (b) e do filme PVC24 (c). Magnificação de 1000 vezes.





Fonte: o autor (2015).

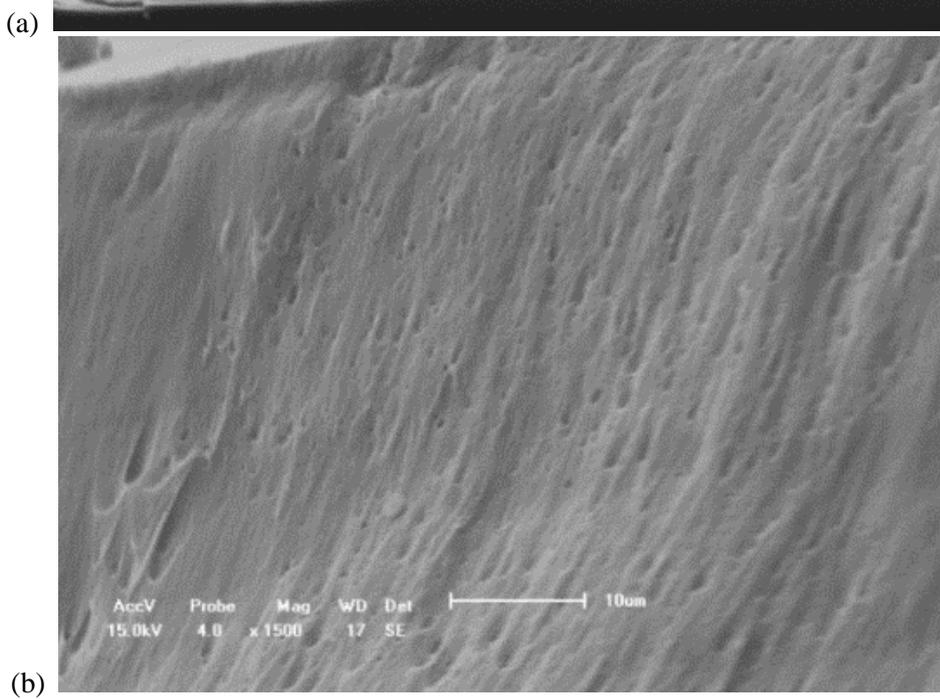
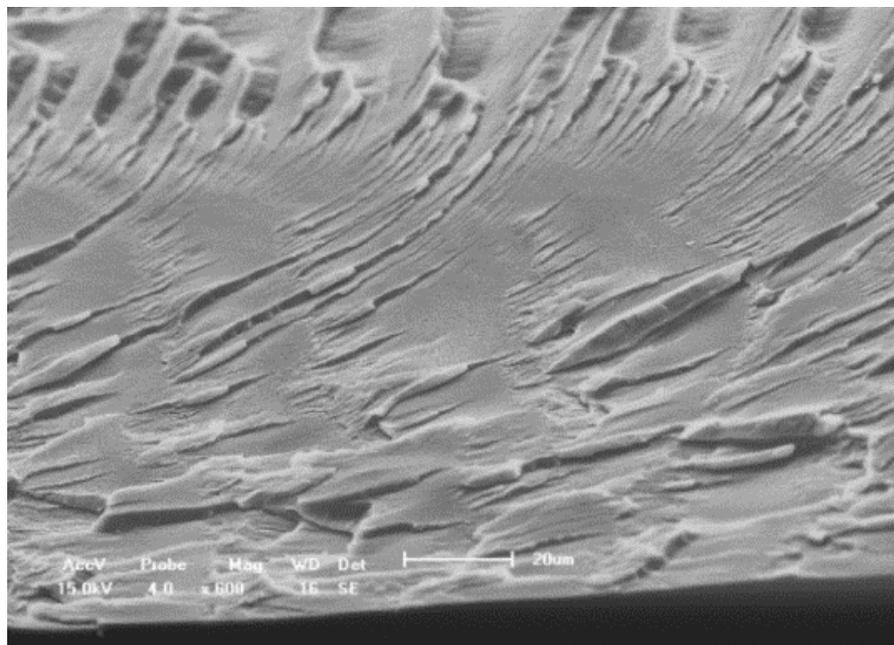
Nas imagens das micrografias (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** a) observa-se que a superfície do filme de PVC apresenta-se em sua maior parte lisa, isenta de poros e rugosidade. A imagem apresenta alguns artefatos que foram agregados possivelmente durante a formação ou manipulação do filme. Na imagem da blenda PVC/PTh24 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** b) observa-se que a superfície em sua grande parte é lisa, também isenta de poros, contendo alguns artefatos. Esse resultado é representativo para as demais blendas, independentemente do tempo de reação.

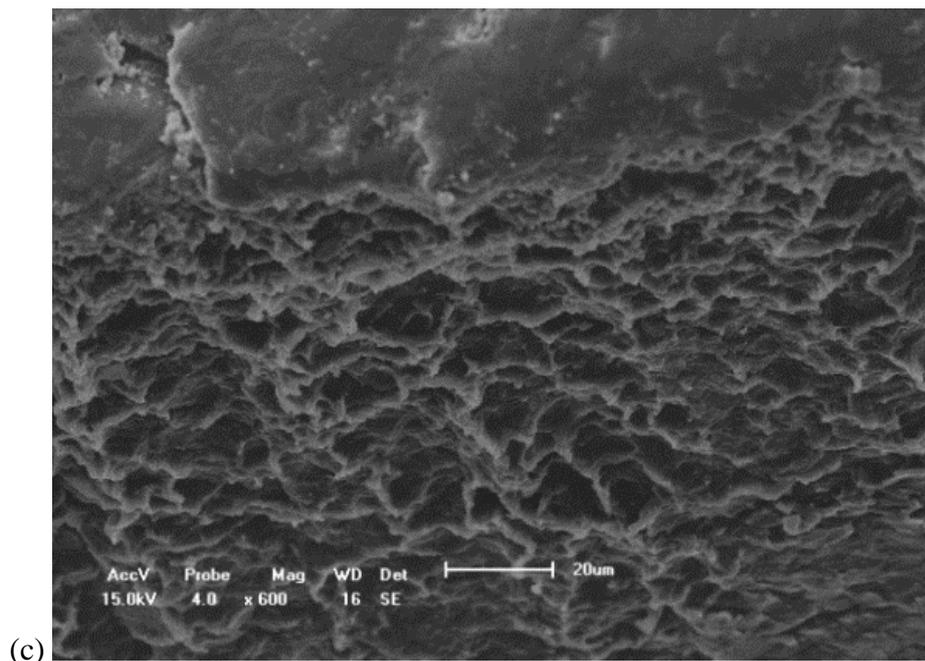
Diferentemente da blenda, a imagem do filme PVC24 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** c) apresenta uma superfície com rugosidade acentuada em toda sua extensão indicando que o PVC puro sofre grandes alterações quando interage diretamente com o cloreto férrico (como verificado nas análises por microscopia ótica). Como não é observada essa rugosidade nos exemplos das blendas acredita-se que quando há o tiofeno no meio reacional durante o processo de oxidação o cloreto férrico ataca preferencialmente o monômero ao invés do filme de PVC. Se este monômero não é inserido no sistema, o cloreto férrico ataca diretamente a matriz de PVC. Portanto, no caso da obtenção das blendas, o tiofeno, além de apresentar a função de monômero também pode ser considerado um protetor da matriz polimérica do PVC no sistema diminuindo significativamente o ataque do cloreto férrico às suas cadeias.

Os resultados obtidos por análise de MEV da morfologia da superfície das blendas PVC/PTh<sub>x</sub> e do PVC<sub>x</sub> corroboram os resultados obtidos na análise da morfologia por microscopia ótica mostrada na seção 4.1.3.

Foram analisadas por MEV as fraturas dos filmes de PVC, PVC<sub>x</sub> e PVC/PTh<sub>x</sub>. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra as imagens de MEV da fratura do PVC, da blenda PVC/PTh48 e do filme PVC48, ambos obtidos com maior tempo de reação. Nas micrografias destas amostras são observadas diferenças significativas de morfologia principalmente no filme PVC48.

Figura 19 – Micrografias da fratura do filme de PVC (a) (600x); da blenda PVC/PTh48 (b) (1500x) e do PVC48 (c)(600x).





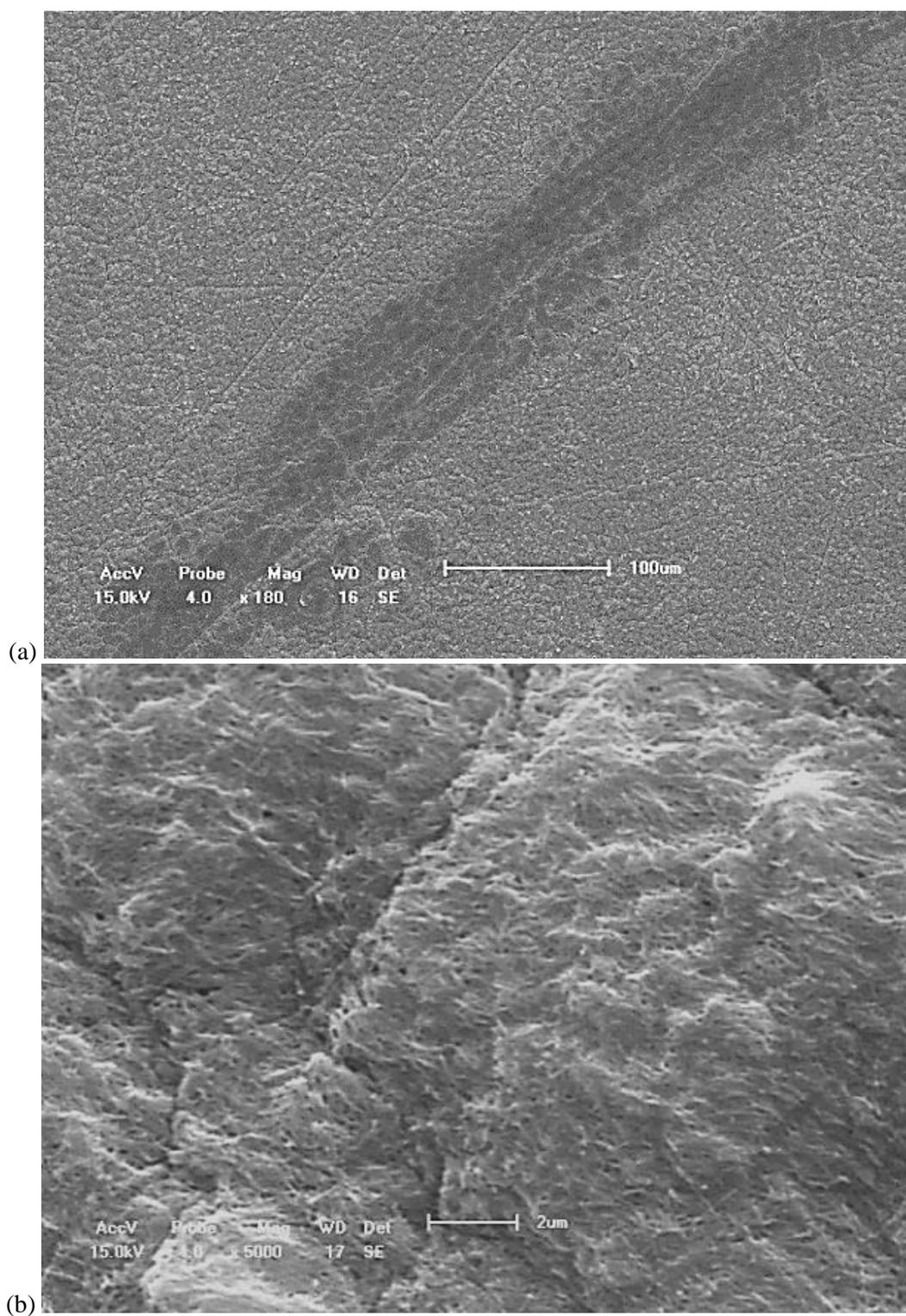
Fonte: o autor (2015).

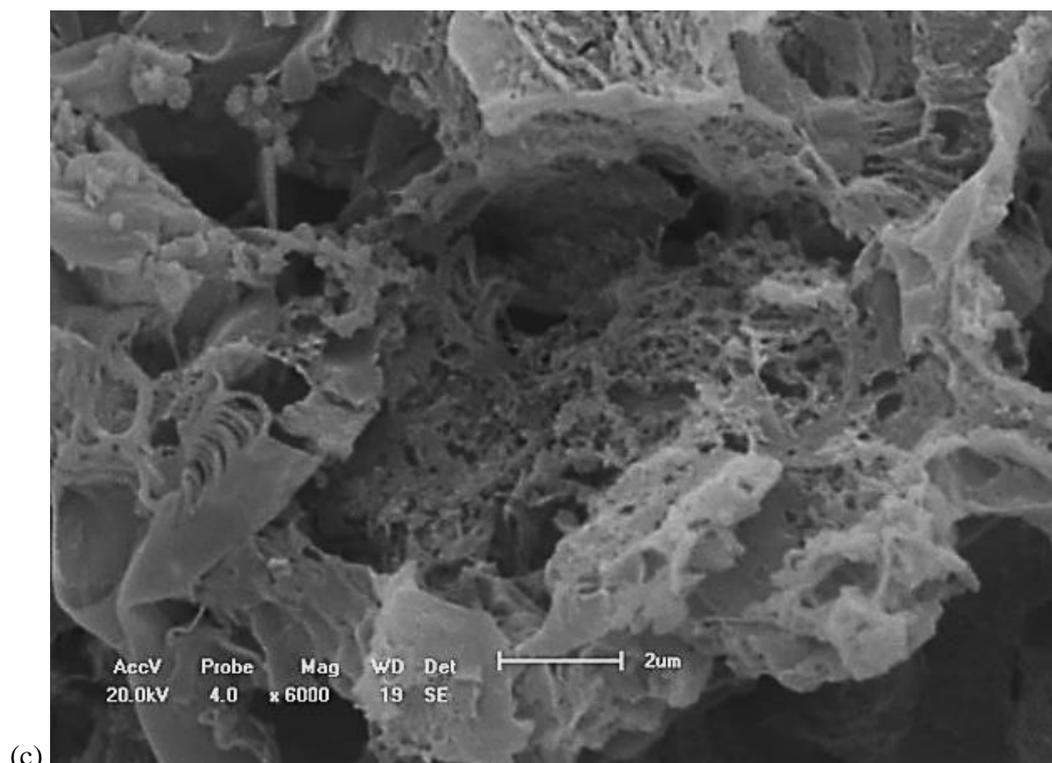
Comparando as fraturas do filme de PVC (**Erro! Fonte de referência não encontrada.a**) e da blenda PVC/PTh48 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.b**) observamos que as fraturas são semelhantes. Na fratura da blenda, e apesar da mais alta magnificação não há como distinguir o domínio do politiofeno na matriz do PVC indicando que há uma homogeneidade na distribuição do politiofeno na matriz de PVC na blenda. Observamos ainda na fratura da blenda microporos na ordem de 1 micrômetro, que possivelmente foram formados durante a difusão do tiofeno durante o processo de polimerização, pois parte do tiofeno absorvido no filme de PVC é polimerizado fora da matriz. . Como a matriz de PVC está mergulhada em um sistema contendo o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , e portanto está intumescida, esperaríamos que após a evaporação do solvente os microporos deixassem de existir e assim a morfologia da fratura das blendas seriam idênticas à morfologia da fratura do PVC. No entanto, durante a oxidação química do tiofeno, o politiofeno é formado na superfície dos microporos, tornando-os rígidos e estes não retrocedem para apresentar uma fratura lisa.

Como introduzido na seção 4.1.3 observou-se que as blendas PVC/PThx apresentava um recobrimento por uma camada fina de politiofeno com estrutura do tipo fibrilar. A micrografia da superfície contendo este recobrimento de politiofeno está apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.a**. Estas fibras estão distribuídas de forma homogênea na

superfície da matriz e apresentam diâmetro médio de 65 nm. Na imagem de MEV do politiofeno formado fora da matriz (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** b) podemos observar que o polímero também apresenta forma fibrilar e até obtenção de folhas.

Figura 20 – Micrografias da superfície das amostras: (a) PVC/PTh24 (180x); (b) PVC/PTh0.5 5000x) e politiofeno residual da amostra PVC/PTh24 (6000x).



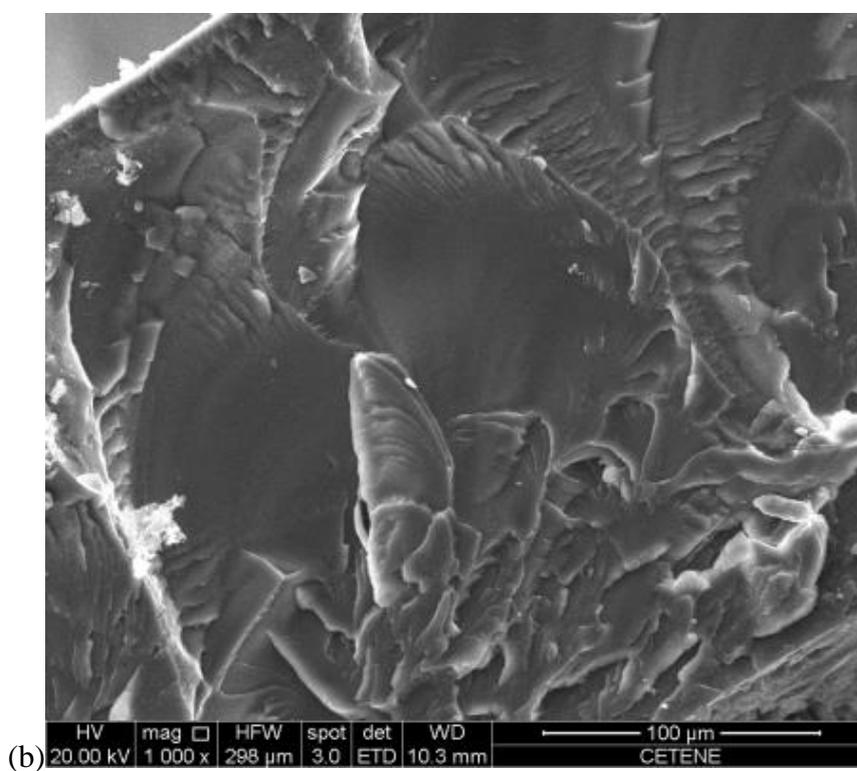
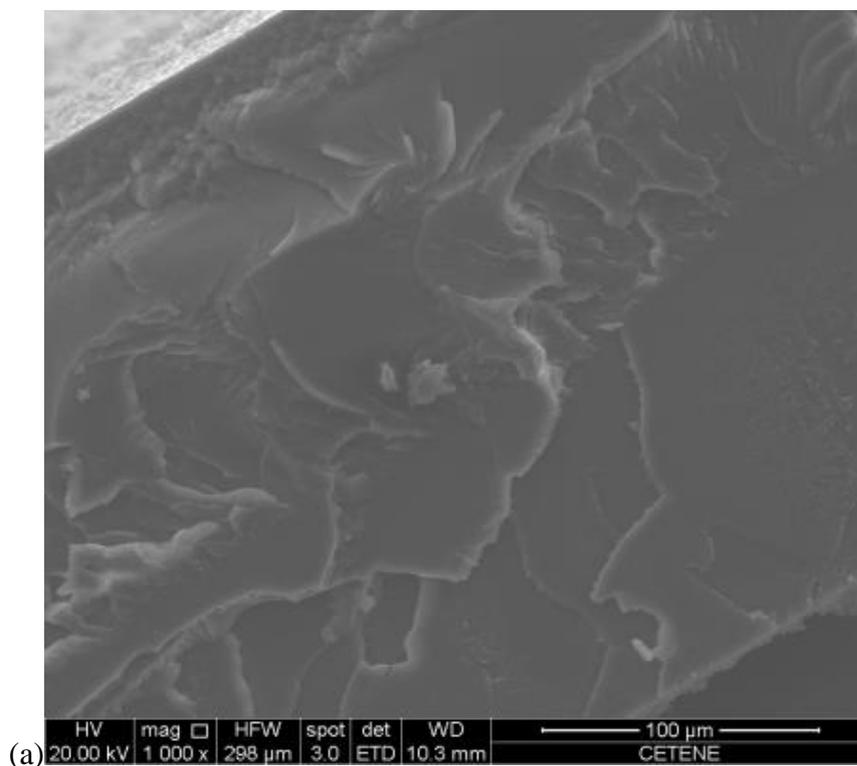


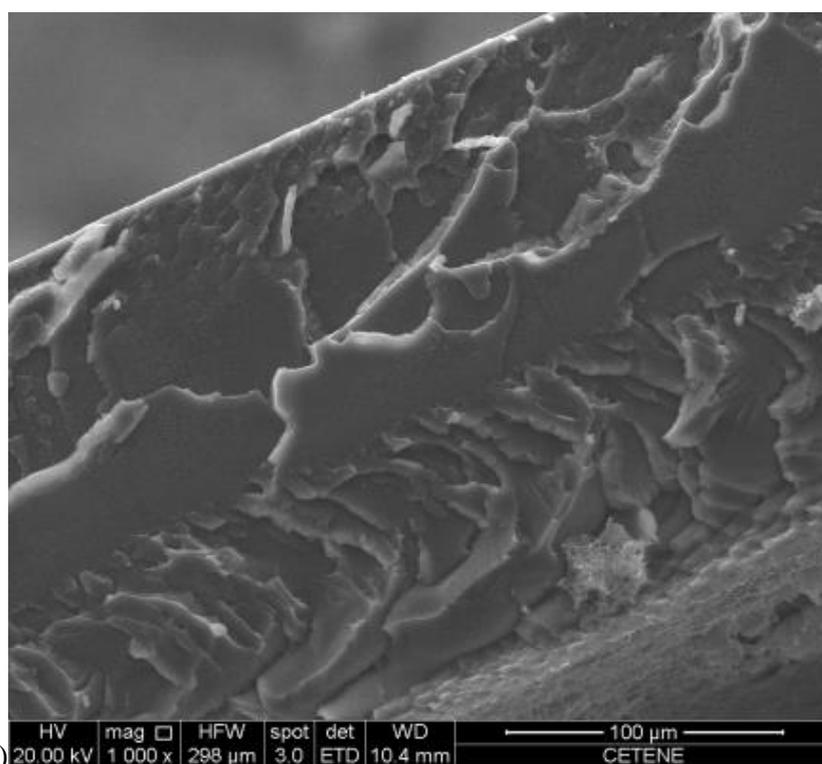
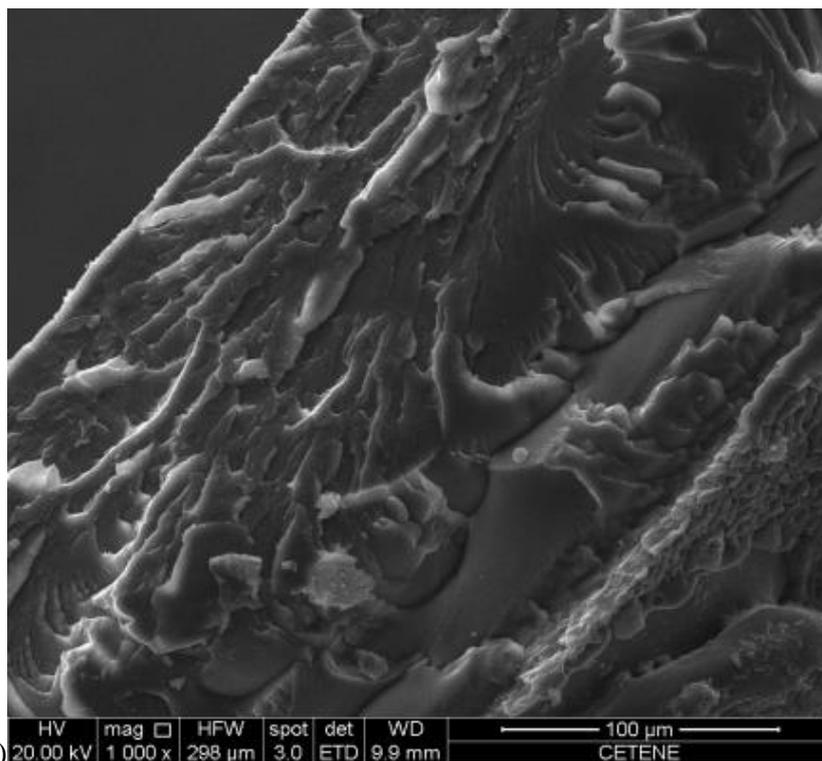
Fonte: o autor (2015).

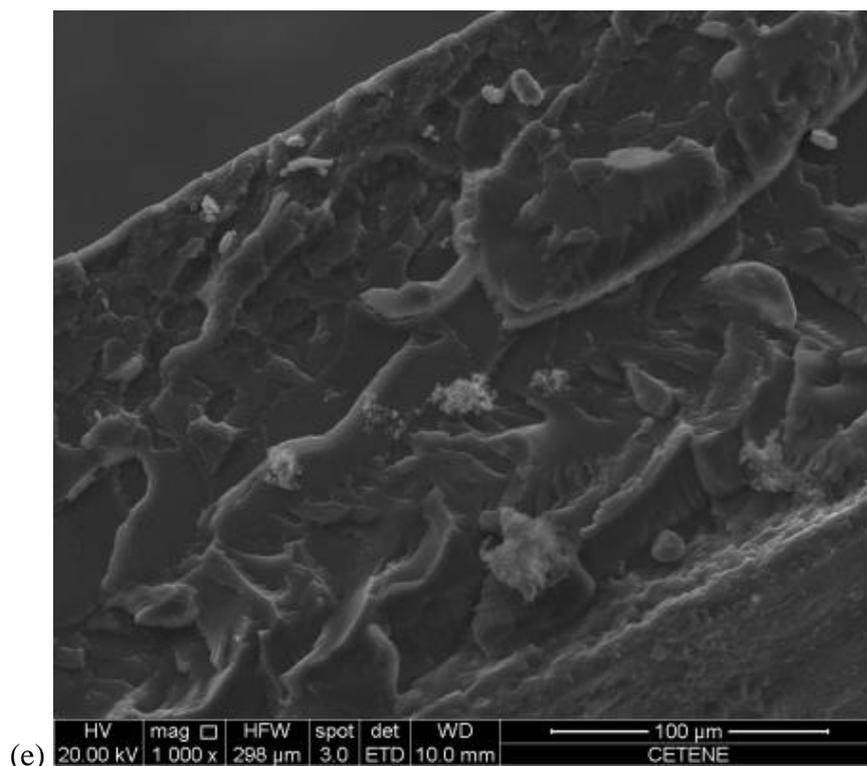
Politiofeno sintetizado de forma convencional apresenta forma fibrilar, porém com diâmetro médio de 150 nm. As fibras obtidas na superfície da blenda possui diâmetro três vezes menor, indicando que o processo de difusão do excesso de tiofeno que sai da matriz de PVC para o meio reacional influencia no diâmetro da fibra de tiofeno. Dessa forma a matriz de PVC servirá como um molde na formação das fibras de tiofeno excedente.

Para todos os tempos de reações testados foi observado que não ocorre a formação de domínios de politiofeno na matriz de PVC, como pode ser verificado na análise morfológica da fratura de todas as amostras (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Assim como não foi observada alteração na morfologia da fratura de acordo com o tempo de reação.

Figura 21 – Micrografias do PVC (a); PVC/PTh0.5 (b); PVC/Pth3 (c); PVC/PTh6 (d); PVC/PTh24 (e) e PVC/PTh48.



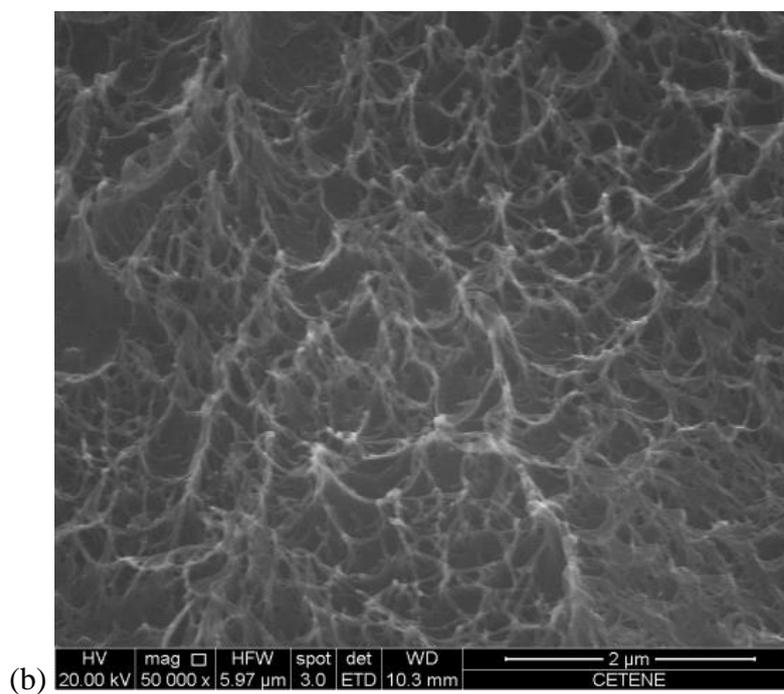
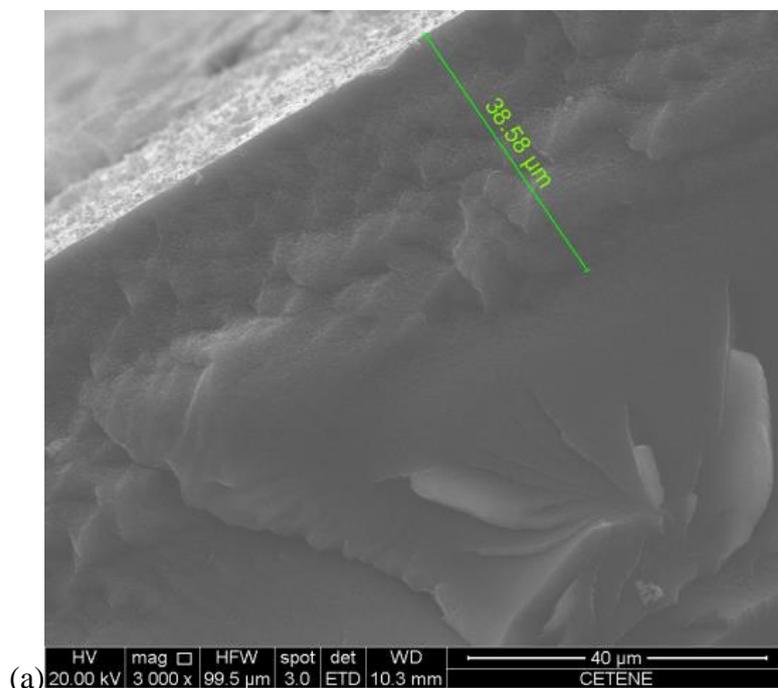




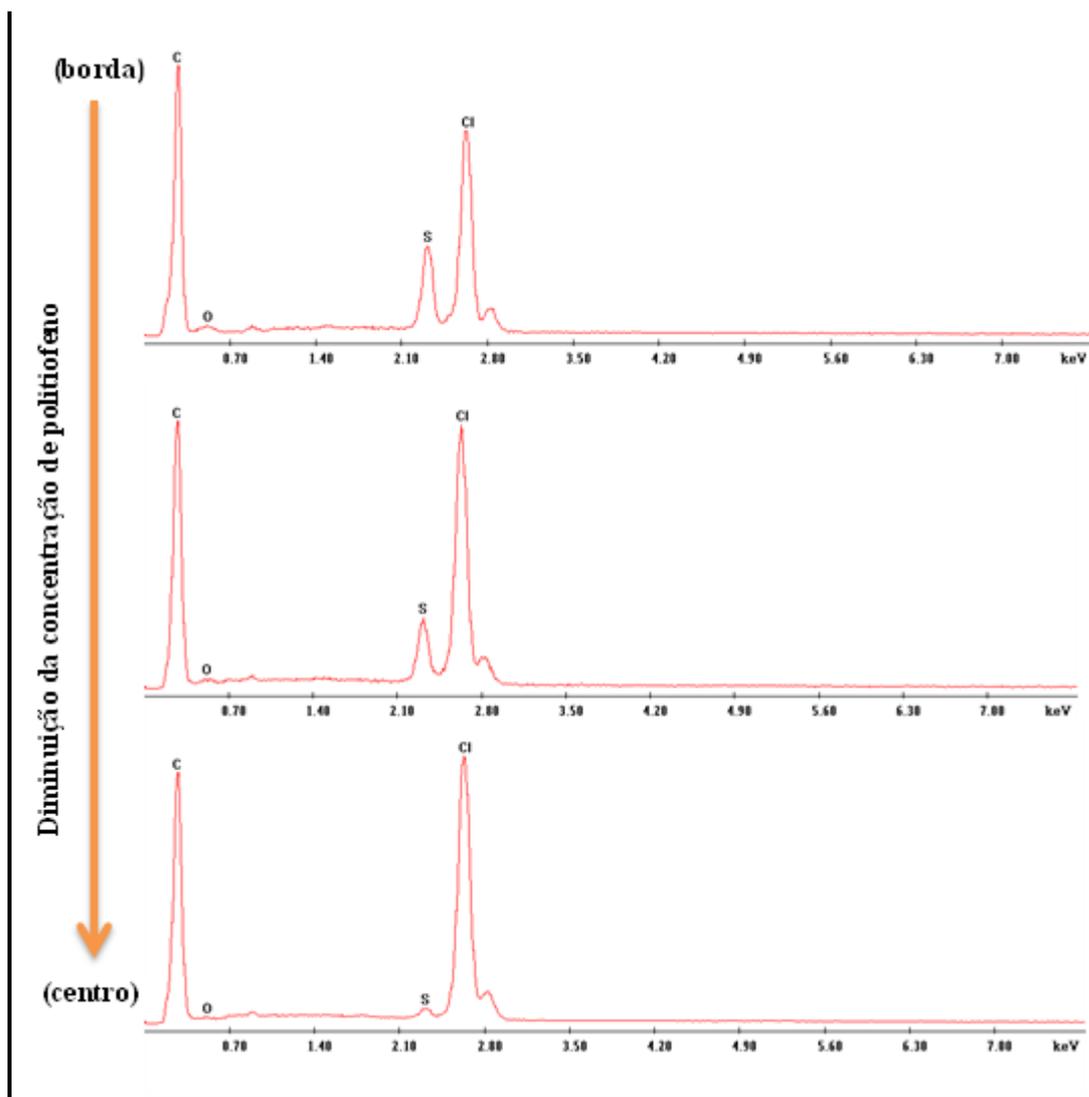
Fonte: o autor (2015).

Por análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) nas imagens das fraturas das amostras foi possível identificar as regiões onde o politiofeno existe em maior concentração. Na Figura 22c observa-se o gráfico de EDS para a amostra PVC/PTh0.5 e nela é identificado o pico em 2.2 Kev referente ao elemento enxofre (S), o pico do elemento cloro (Cl) está localizado em 2.6 Kev. Não foi identificado o pico em 6.2 Kev referente ao ferro (Fe). A ausência desse pico indica que o processo de purificação da matriz para retirada do cloreto férrico residual foi eficaz. Nas Figura 22a e Figura 22b é possível observar que a fratura da blenda PVC/PTh0.5 não apresenta domínios de politiofeno na matriz de PVC e a análise do pico do enxofre por EDS dessa fratura (Figura 22**Erro! Fonte de referência não encontrada.**c) indica que a concentração de politiofeno é maior próximo às bordas da fratura diminuindo até o centro. Esse resultando é representativo para as demais blendas PVC/PThx.

Figura 22 – Micrografias das blendas PVC/PTh0.5 (3000x); (b) PVC/PTh0.5 (50000x) e (c) análise de EDS da blenda PVC/PTh0.5 da borda e em direção ao centro da fratura.



(c)



Fonte: o autor (2015).

Na imagem da blenda PVC/Pth0.5 (Figura 22**Erro! Fonte de referência não encontrada.**a) observa-se uma região delimitada em 38,58  $\mu\text{m}$ . Nesta região foi identificado por EDS a maior concentração de politiofeno e essa característica também foi encontrada nas demais amostras PVC/Pthx. Ampliando essa região numa magnificação de até 50000 vezes (Figura 22b) observa-se apenas pequenas estrias formadas devido ao esforço para fraturar a amostra, não são observados fases entre o PVC e o PTh. Essa homogeneidade indica que o sistema consiste em uma blenda verdadeira. Também foi confirmada a presença do politiofeno próximo ao centro da fratura da matriz, porém em menor proporção em relação à quantidade de PTh na região delimitada próxima à borda.

A maior concentração do politiofeno próximo às bordas da fratura em relação ao centro pode ser explicada pelo processo de difusão do monômero tiofeno, que ocorre imediatamente no início da reação, saindo da matriz de PVC em direção ao meio contendo o solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . À medida que o monômero entra em contato com o solvente entra em contato também com o cloreto férrico e assim ocorre rapidamente a oxidação e formação dos primeiros oligotiofenos. Como este processo ocorre na superfície da matriz de PVC, à medida que o politiofeno é formado ele fica aderido à superfície e pode ser retirado após o fim da reação com o auxílio de uma espátula. Porém, como foi discutido na seção 4.1.3, a matriz de PVC encontra-se intumescida na presença do  $\text{CH}_3\text{Cl}$  então parte do agente oxidante consegue penetrar no filme e assim oxidar os monômeros de tiofeno que estão impregnados levando à formação do politiofeno ainda dentro da matriz de PVC.

A distribuição do politiofeno na matriz do PVC depende de quanto o  $\text{FeCl}_3$  consegue penetrar na matriz. O poder de penetração do cloreto férrico na matriz é limitado pela espessura do filme de PVC, pois quanto mais espesso o filme maior será o caminho que o agente oxidante tem que percorrer para penetrar toda a espessura da matriz. Da mesma forma a capacidade de intumescimento do PVC no solvente do meio reacional vai influenciar no poder de penetração do cloreto férrico assim como a concentração de politiofeno que é formado e depositado gradualmente na superfície da blenda vai aos poucos dificultando a penetração do  $\text{FeCl}_3$  na matriz. Dessa forma é plausível que haja menor concentração do politiofeno no centro da fratura em relação às bordas da mesma, principalmente por causa do último fator apresentado.

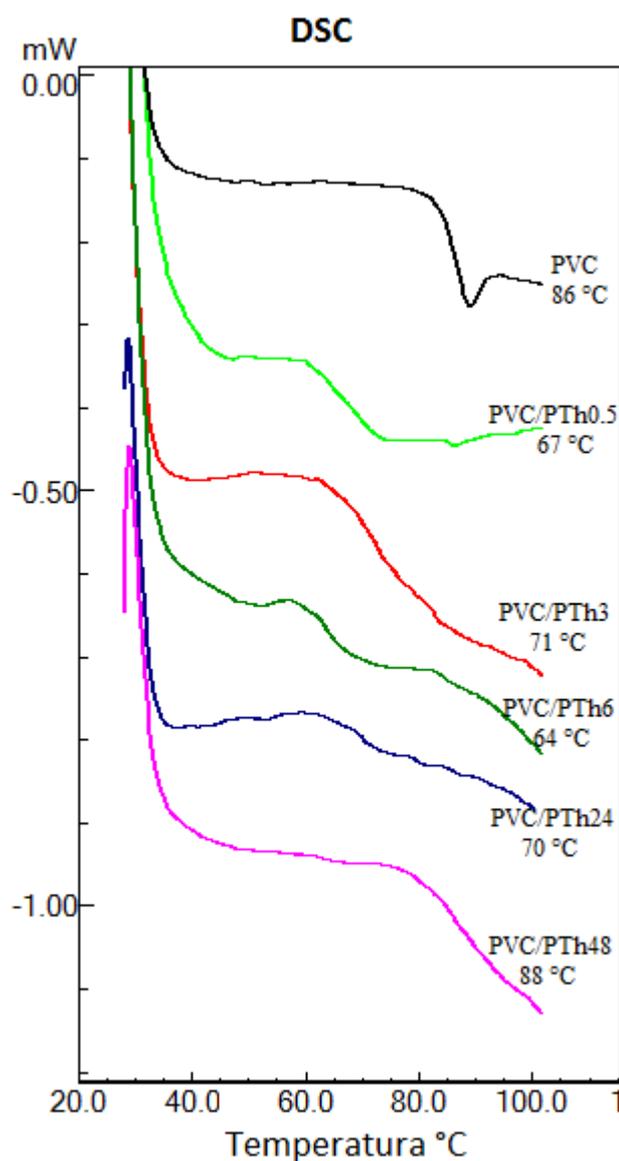
#### 4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

As medidas de DSC foram realizadas para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz de PVC nas blendas e nos filmes PVCx. O valor da temperatura é um importante parâmetro na caracterização da blendas e a partir dele é possível avaliar o efeito da interação do politiofeno na matriz de PVC nas blendas PVC/PThx, assim como o efeito das condições de reação na matriz de PVC para os filmes PVCx.

As Fonte: O autor (2015). e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostram o perfil das curvas de DSC para as amostras PVC/PThx e PVCx, respectivamente. Em todos os casos, dentro da faixa de temperatura analisada, apenas uma única temperatura de transição vítrea

(T<sub>g</sub>) correspondente à faixa de T<sub>g</sub> do PVC foi detectada. É importante lembrar que neste trabalho as análises foram realizadas em amostras extremamente secas e passadas pelo processo de purificação para retirada do cloreto férrico excedente das reações, portanto, podemos relacionar a diminuição da temperatura de transição vítrea com o processo de oxidação tanto das cadeias de PVC (para amostras PVC<sub>x</sub>) quanto para os efeitos sinérgicos da oxidação da cadeia do PVC e dos monômeros de tiofeno (para as blendas PVC/PTh<sub>x</sub>).

Figura 23 – Curvas de DSC e valores de tg para o PVC; PVC/Pth0.5; PVC/Pth3; PVC/Pth6; PVC/Pth24 e PVC/Pth48.



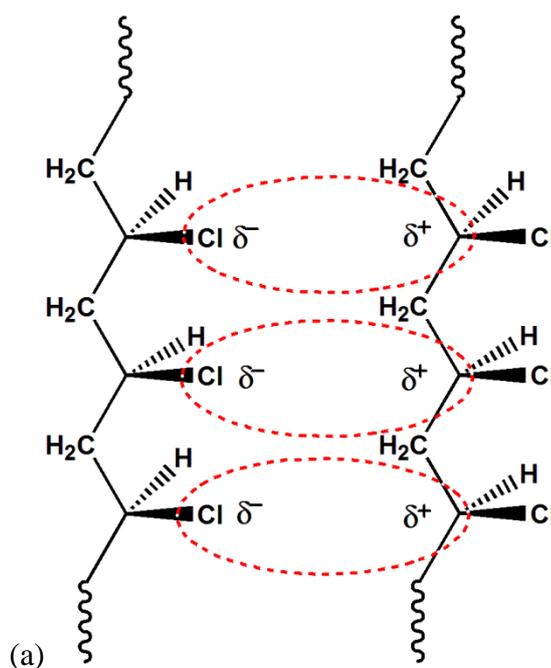
Fonte: O autor (2015).

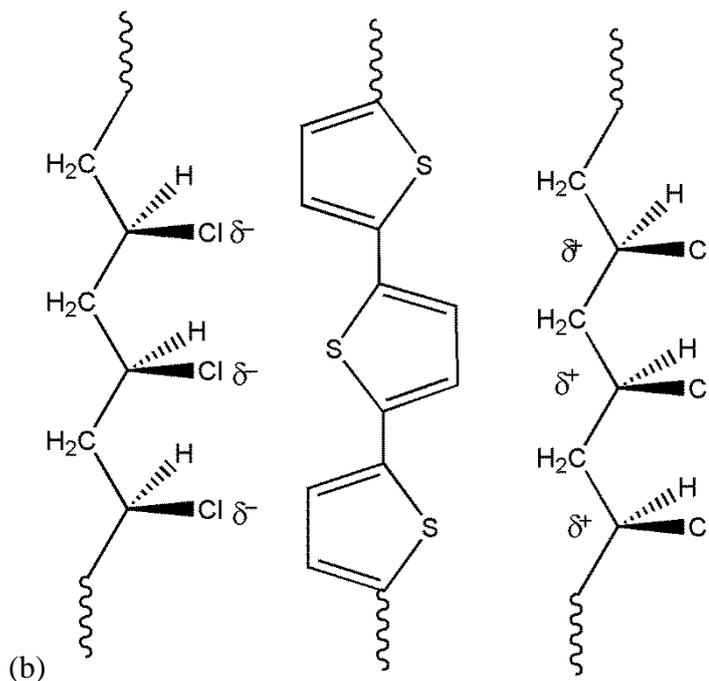
As temperaturas de transição vítrea das amostras PVC/Pthx apresentam-se abaixo da Tg do PVC original, com exceção da amostra obtida em 48 horas de reação (PVC/Pth48) que apresenta valor de Tg de 88 °C (ligeiramente acima da Tg do PVC de partida, que foi 86°C).

Para amostras obtidas até 24 horas de reação é possível que haja, além de politiofeno também oligômeros de politiofeno incorporado à matriz de PVC. Estes oligômeros seriam responsáveis pelo abaixamento da Tg do PVC, pois estariam agindo como plastificantes.

De modo geral, plastificante é uma substância que, adicionada a um material polimérico diminui a energia necessária para os movimentos moleculares (GROSSMAN, 2008). O PVC apresenta muitos pontos de interação dipolar ao longo das cadeias (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e os plastificantes atuam sobre as ligações dipolo-dipolo e forças de *van der Waals*, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. Esta diminuição leva à modificação de propriedades importantes do PVC, tais como: processabilidade, flexibilidade, módulo de elasticidade, dureza, viscosidade do material fundido e temperatura de transição vítrea (Tg) (RABELLO, 2000).

Figura 24 – (a) Esquema da forte interação entre cadeias do PVC e (b) esquema da ação plastificante do politiofeno na separação das cadeias do PVC.





Fonte: O AUTOR (2015).

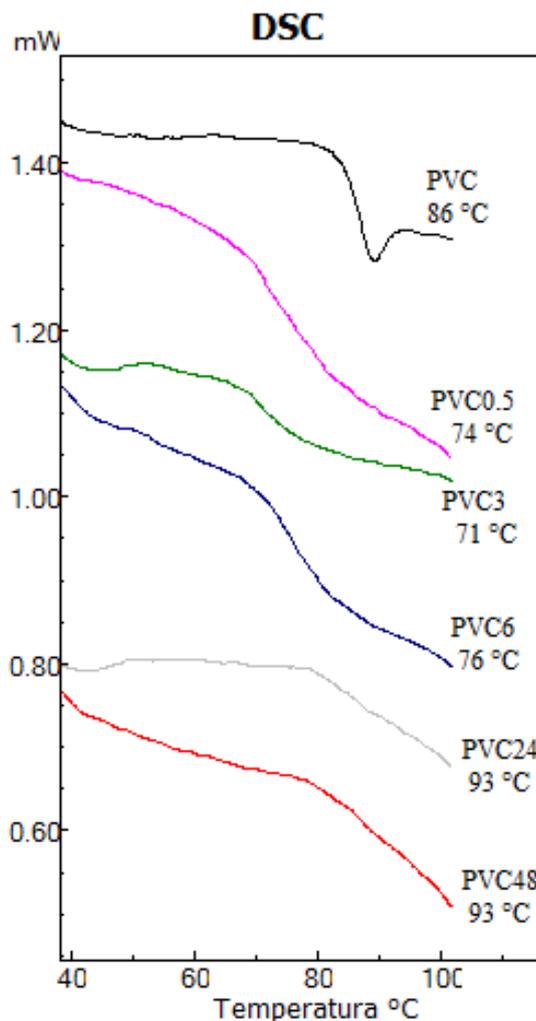
Os oligômeros e cadeias de politiofeno seriam responsáveis pelo aumento do volume livre em torno das macromoléculas de PVC, possibilitando seu movimento (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**b). Este aumento do volume livre se reflete nas propriedades térmicas do PVC, como observado no abaixamento da Tg para quase todas as amostras PVC/PThx.

Como foi verificado nas análises de infravermelho (seção 4.1.2) as principais bandas características do PVC na blenda PVC/Pth48 ficam menos definidas, portanto o tempo de exposição de 48 horas em cloreto férrico da matriz de PVC desta blenda leva não só à polimerização dos monômeros de tiofeno, mas também à oxidação do PVC, formação de sequências poliênicas e formação de ligações cruzadas. O ligeiro aumento na Tg para o PVC/PTh48 em relação ao valor de Tg do PVC é resultado da formação de ligações cruzadas na cadeia do PVC na blenda, tornando-o mais rígido. Dessa forma, mesmo existindo evidências da presença do politiofeno na matriz de PVC essas moléculas não conseguem sobrepor às propriedades geradas pelas ligações cruzadas da matriz de PVC.

Os valores de Tg encontrados para os filmes PVCx são mais altos que os respectivos valores para as blendas PVC/PThx. Os valores de Tg encontrados ficaram acima de 70 °C e,

para amostras obtidas com 24 e 48 horas de reação os valores encontrados ficaram acima de 90 °C.

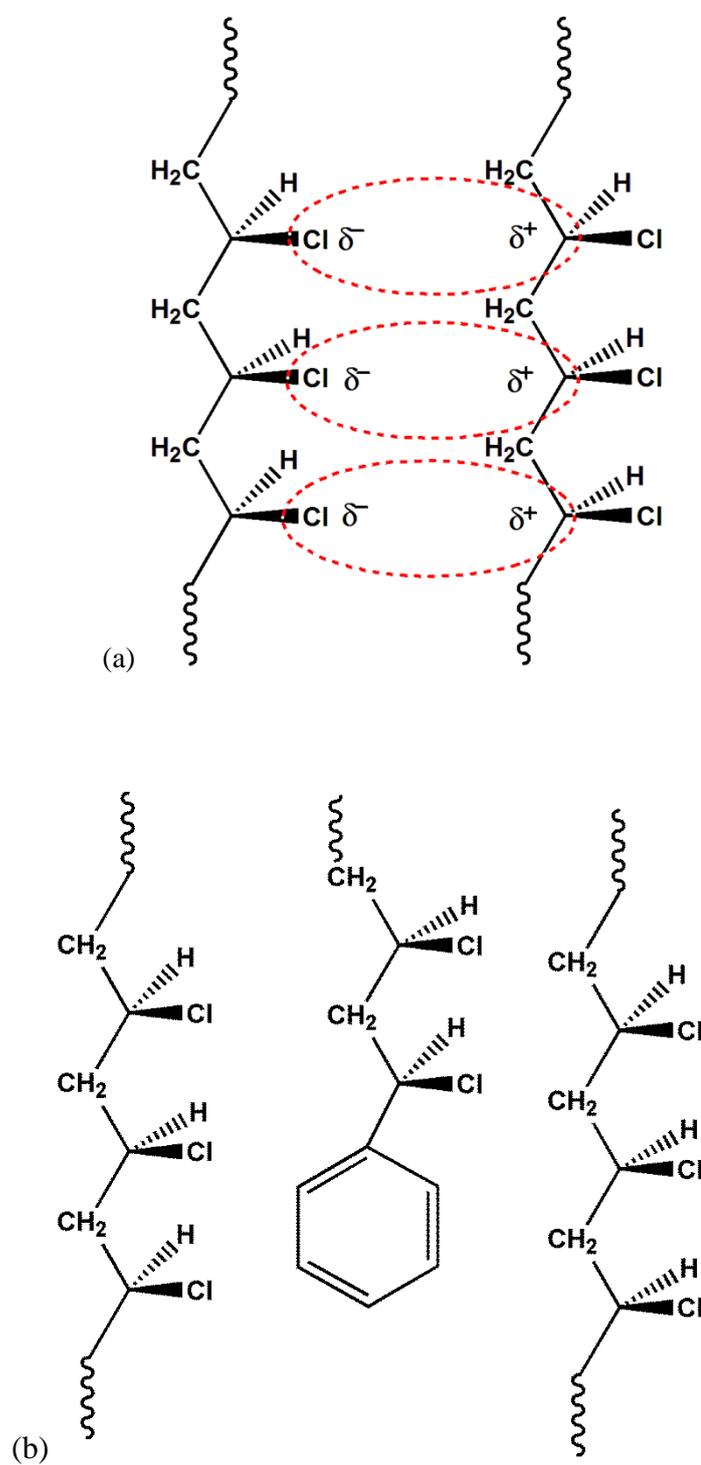
Figura 25 – Curvas de DSC para os filmes PVC (a); PVC0.5 (b); PVC3(c); PVC6(d); PVC24(e) e PVC48 (f).



Fonte: o autor (2015).

O abaixamento da T<sub>g</sub> para amostras obtidas com 0.5; 3 e 6 horas de reação em relação ao PVC de origem pode ser justificado pela formação de grupos aromáticos monossustituídos (como discutido nas análises de infravermelho, seção 4.1.2, o surgimento para tempos curtos de reação da banda em 760 cm<sup>-1</sup> é referente à vibração da ligação C-H de grupos aromáticos monossustituídos (STROMBERG et al., 1958)). Esses grupos presentes na estrutura do PVC, por serem volumosos diminuem as fortes forças de interação intermoleculares entre as cadeias do polímero, favorecendo uma diminuição da sua rigidez (Erro! Fonte de referência não encontrada.).

Figura 26 – (a) Esquema da forte interação entre cadeias do PVC e (b) esquema da ação plastificante de grupos aromáticos monossustituídos na separação das cadeias do PVC.



Fonte: o autor (2015).

Para os demais filmes, os valores mais altos de  $T_g$  é justificado pela oxidação da matriz de PVC, formação de ligações cruzadas e reticulação de cadeia causada pelo maior tempo de exposição do PVC ao cloreto férrico tornando as cadeias mais rígidas.

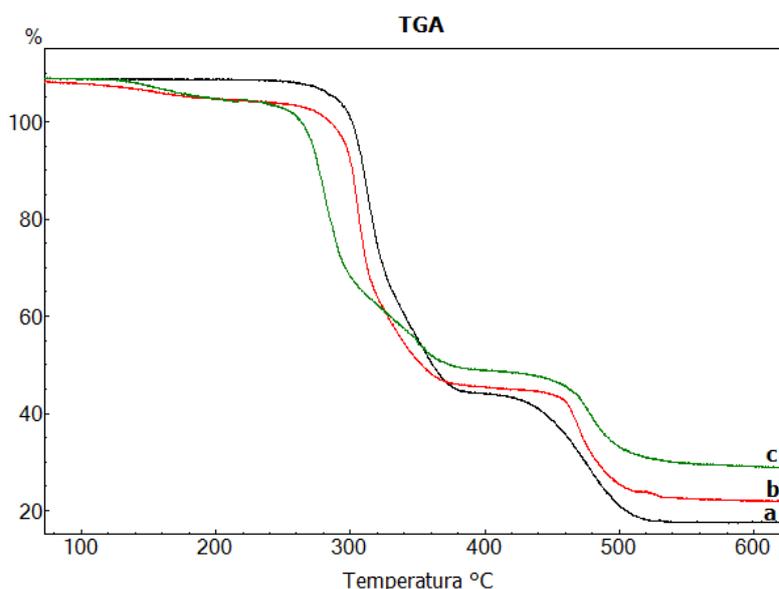
#### . Análises Termogravimétricas

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) com o objetivo de se avaliar o efeito da presença do politiofeno na degradação térmica do PVC nas blendas PVC/PThx e para os filmes PVCx avaliar o efeito da oxidação química causada pelo  $FeCl_3$  nas cadeias de PVC na degradação térmica destes filmes.

A degradação térmica do PVC ocorre em pelo menos dois estágios e as curvas de TG para o PVC apresentam dois eventos de perda de massa em função da temperatura. O primeiro há a desidrocloração e consequente formação de sequências poliênicas. Neste estágio ocorre um sub evento que pode corresponder à formação de alguns hidrocarbonetos, como o benzeno. No segundo estágio ocorre reticulação de cadeia e a cisão das sequências poliênicas formadas durante o primeiro estágio da degradação térmica (ANTHONY, 1999).

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** podemos observar a perda de massa em função do aumento gradual da temperatura (TGA).

Figura 27 – Curvas termogravimétricas do PVC (a), PVC/Pth24 (b) e PVC24 (c).



Fonte: o autor (2015).

Analisando o termograma acima (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) observamos nas curvas das amostras PVC/PTh24 e PVC24 um primeiro patamar compreendido na faixa entre 25 °C e 200 °C que corresponde à eliminação de água e solvente residual nas amostras. A perda de massa que ocorre na faixa de temperatura entre 221 °C e 380 °C compreende o primeiro estágio da degradação do PVC. Avaliando-se esta faixa de temperatura, pode-se observar que o processo de degradação ocorre em temperaturas mais baixas para o PVC/PTh24 e PVC24 quando comparado ao PVC original. As temperaturas de início da degradação ( $T_{ONSET}$ ) foram 297 °C; 297 °C e 269 °C, para o PVC; PVC/Pth24 e PVC24, respectivamente. Segundo Beltran, o primeiro estágio do processo de degradação que corresponde à eliminação de HCl também pode corresponder, de forma paralela, à formação de alguns hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno (MARCILLA & BELTRAN, 1995). O processo de degradação do primeiro estágio ocorrido em menor temperatura para a amostra PVC24 indica uma menor estabilidade quando comparado ao PVC de origem e ao PVC/PTh24. Este resultado sugere que o tiofeno impregnado na matriz de PVC na amostra PVC/PTh24 age como um agente protetor durante a exposição da matriz de PVC ao cloreto férrico evitando a oxidação da mesma e, portanto, não altera a estabilidade térmica do PVC na amostra.

Tabela 3 resume a perda de massa normalizada em várias faixas de temperatura obtidas pela análise termogravimétrica.

Tabela 3 – Tabela com a perda de massa normalizada.

Amostras	PERDA DE MASSA NORMALIZADA (%)			
	50 – 220 °C	221 – 380 °C	381 – 600 °C	601 – 800 °C
PVC	0,28	63,8	27,1	4,4
PVC/Pth24	4,48	58,6	25,4	5,2
PVC24	4,46	55,1	21,46	7,0

Fonte: o autor (2015).

Em relação ao percentual de massa eliminado no primeiro estágio da degradação térmica é possível observar que o PVC original apresenta maior perda de massa (63,8%), este valor está de acordo com o esperado para PVC puro ( De PAOLI, 2009). O PVC/Pth24 apresentou 58,7% de perda de massa, sendo encontrado menor percentual de eliminação de massa para o

PVC24 , 55%. Esse resultado indica que quanto mais exposta a matriz de PVC às condições de oxidação menor o percentual de massa eliminado da amostra durante o primeiro estágio na análise térmica. A maior perda de massa do PVC original neste primeiro estágio pode ser justificada pela maior integridade física da amostra quando comparado às demais que foram expostas ao processo de oxidação (PVC/Pth24 e PVC24), ou seja, o PVC conserva os átomos de cloro em sua cadeia, apresentando pouco ou nenhuma sequencia poliênica em sua estrutura. Portanto, esses átomos passam pelo processo de eliminação já esperado durante a análise térmica para amostras de PVC fornecendo um percentual de eliminação já conhecido na literatura. A amostra PVC24 que perdeu parte dos átomos de cloro da cadeia do PVC no processo de oxidação dando origem já a sequências poliênicas apresentará menor percentual de perda de massa nesse evento. Este resultado está de acordo com as informações obtidas por análise de infravermelho para os PVCx, nas quais o surgimento de bandas em  $1612\text{ cm}^{-1}$ ;  $1592\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à ligação C=C de anéis aromáticos caracterizam a desidrocloração das cadeias de PVC quando submetido às condições de reação testada, e portanto o menor percentual de massa eliminada neste evento se justifica pela menor concentração de HCl na amostra PVC24.

O segundo estágio da degradação térmica do PVC ocorre na faixa de temperatura compreendida entre 380 e 600. A redução de massa eliminada nesta faixa de temperatura sugere a formação de reticulação de cadeia, resultante da desidrocloração da matriz de PVC. Esse fenômeno é mais pronunciado na amostra PVC24.

#### 4.1.6 Medidas de Resistividade

Para realização das medidas de resistividade elétrica tanto para os filmes PVCx quanto para as blendas PVC/PThx o método utilizado foi o de duas pontas, onde a resistência elétrica nos contatos amostra-terminais é desprezível. A Tabela 4 apresenta os valores de resistividade encontrados para as amostras PVC/PThx.

Tabela 4 – Valores de resistividade das amostras PVC/PThx.

<b>Amostras PVC/PThx</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega.m</math>)</b>	<b>Condutividade (<math>\Omega.m</math>)<sup>-1</sup></b>
PVC/PTh0.5	$1,3 \times 10^2$	$7,4 \times 10^{-3}$
PVC/PTh3	$6,8 \times 10^3$	$1,45 \times 10^{-4}$
PVC/PTh6	$4,1 \times 10^4$	$2,4 \times 10^{-5}$
PVC/PTh18	$1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{-4}$
PVC/PTh24	$1,4 \times 10^1$	$7,2 \times 10^{-2}$

PVC/PTh48	$2,9 \times 10^3$	$3,4 \times 10^{-4}$
-----------	-------------------	----------------------

Fonte: o autor (2015).

Para todas as blendas PVC/PThx foram observadas uma diminuição na resistividade elétrica quando comparadas à resistividade elétrica do filme de PVC puro, que é igual a  $2,36 \times 10^9$ . O resultado mais significativo foi encontrado para a amostra PVC/PTh24, na qual foi observada uma diminuição em cinco ordem de grandeza quando comparado ao PVC puro. A condutividade elétrica do PVC/PTh24 encontrada de  $7,2 \times 10^{-2}$ . A diminuição da resistividade elétricas dessas amostras indica que o politiofeno está presente nas amostras e que, mesmo estando as cadeias de politiofeno aprisionadas na matriz de PVC, ocorre a movimentação dos elétrons características de polímeros condutores.

Para os filmes PVCx também foi verificada uma diminuição nas resistividades elétrica. Esta diminuição na resistividade elétrica é menos significativa quando comparada às blendas PVC/Pthx. Os resultados das medidas de resistividade e condutividade para aos filmes PVCx estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 5 – Tabela com valores de resistividade e condutividade para as amostras PVCx.

Filmes PVCx	Resistividade ( $\Omega \cdot m$ )	Condutividade ( $\Omega \cdot m$ ) <sup>-1</sup>
PVC0.5	$7,41 \times 10^5$	$1,34 \times 10^{-6}$
PVC3	$3,51 \times 10^6$	$2,84 \times 10^{-7}$
PVC6	$1,14 \times 10^8$	$8,8 \times 10^{-8}$
PVC18	$2,32 \times 10^5$	$4,31 \times 10^{-6}$
PVC24	$4,48 \times 10^3$	$2,23 \times 10^{-4}$
PVC48	$9,1 \times 10^1$	$1,09 \times 10^{-2}$

Fonte: o autor (2015).

Para os filmes PVCx foi observada uma relação entre o tempo de exposição da matriz de PVC ao cloreto férrico com a diminuição da resistividade elétrica, onde quando maior o tempo de exposição ao cloreto férrico menor a resistividade elétrica encontrada.

O filme PVC48 apresentou menor resistividade em relação às demais PVCx. Estes resultados sugerem a formação de estruturas insaturadas conjugadas na matriz do PVC possivelmente proveniente da oxidação em cloreto férrico e estão de acordo com as informações obtidas por análises de infravermelho destas amostras.

## 4.2 BLENDA PVCTh/PTh

A blenda PVCTh/PTh foi obtida pela polimerização in situ do tiofeno em meio reacional contendo o PVC modificado quimicamente. A modificação química do PVC consistiu em substituir parcialmente os átomos de cloro da cadeia do PVC por grupos contendo o anel de tiofeno para assim compatibilizar o PVC modificado, o PVCTh, com o tiofeno durante a reação de polimerização e assim facilitar a inserção das cadeias de politiofeno entre as cadeias do PVCTh.

Tanto o PVCTh quanto a blenda PVCTh/PTh foram caracterizados por FTIR e UV-Vis. O PVCTh foi caracterizado por  $^1\text{H}$ RMN e o percentual de substituição foi obtido. A solubilidade tanto do PVC modificado quanto da blenda foi avaliada e os resultados serão discutidos a seguir, assim como os resultados obtidos na caracterização estrutural.

### 4.2.1 Solubilidade

Foram realizadas testes de solubilidade tanto do PVCTh quanto da blenda PVCTh/PTh em solventes comumente utilizados para solubilização do PVC. O polímero modificado com grupos etiltiofeno, PVCTh, conserva as características macroscópicas do PVC de partida como coloração branca, solubilidade nos solventes tetrahidrofurano, ciclohexanona, solubilidade parcial em diclorometano, e intumescimento em tetracloreto.

Diferentemente das blendas PVC/PTHx a blenda PVCTh/PTh apresentou boa solubilidade nos mesmos solventes utilizados na solubilização do PVCTh. Dessa forma foi possível obter filmes por *casting* e realizar análises de RMN $^1\text{H}$  e UV-vis tanto do PVCTh e da blenda obtida PVCTh/PTh.

A solubilidade do PVCTh nos solventes mais comuns utilizados na solubilização do PVC original associada à conservação da coloração branca indica que não ocorreu reação de eliminação, com formação de duplas ligações, na cadeia do PVC modificado, ou se ocorreu, o percentual dessas ligações na cadeia não foi suficiente para alterar significativamente essas propriedades no PVC modificado.

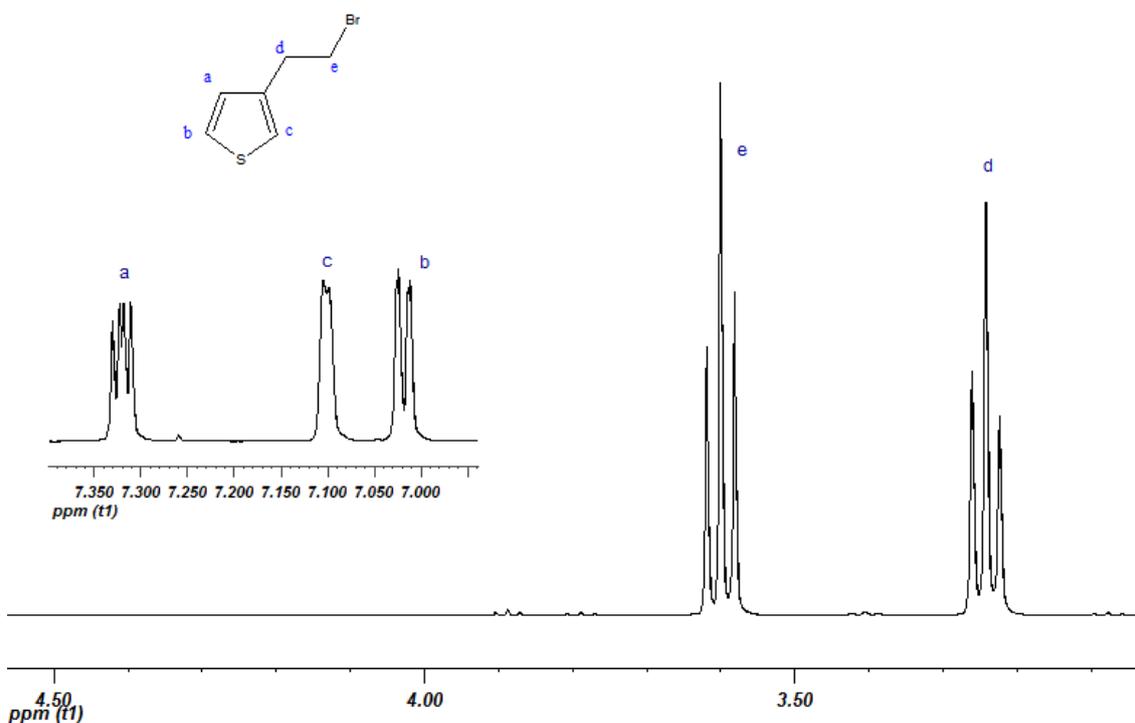
#### 4.2.2 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear

Foi sintetizado o monômero 3-(2'-bromoetil)tiofeno pois a partir dele o reagente de grignard foi obtido e utilizado na modificação química do PVC.

A síntese do monômero derivado de tiofeno partiu da reação de substituição nucleofílica do 3-etanoltiofeno com tribrometo de fósforo ( $\text{PBr}_3$ ) resultando no 3-(2'-bromoetil)tiofeno. O mecanismo que envolve ativação inicial do oxigênio do álcool pelo fósforo eletrofílico (para formar um bom grupo lábil), seguida por uma substituição  $\text{S}_\text{N}2$  no carbono do álcool.

A Figura 30 apresenta o espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  do 3-(2'-bromoetil)tiofeno. Os dois tripletos em 3.2 e 3.6 ppm são atribuídos aos grupos  $-\text{CH}_2-$  da cadeia alquílica, sendo o sinal em 3.6 ppm, aquele correspondente ao  $-\text{CH}_2-$  ligado diretamente ao átomo de bromo na molécula. Os sinais dos hidrogênios aromáticos aparecem em 7.09 (duplo dubleto); 7.02 (singleto) e 7.3 ppm (dubleto).

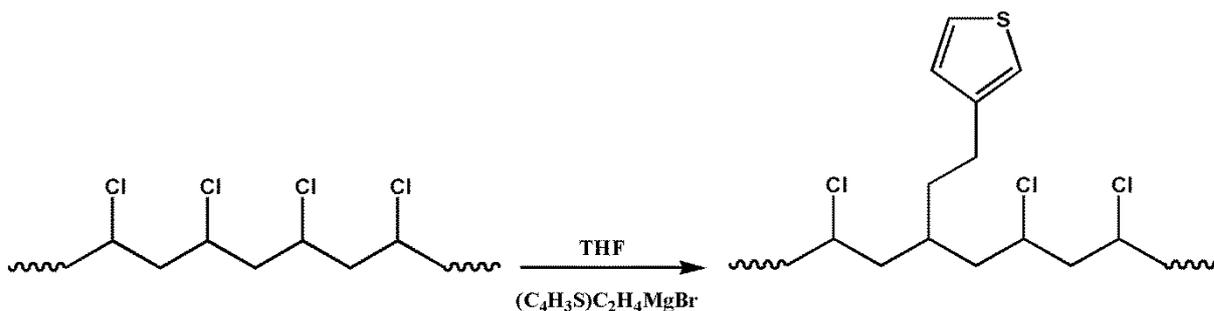
Figura 28 – Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  do composto 3-(2'-bromoetil)tiofeno em  $\text{CDCl}_3$  e atribuição dos sinais aos hidrogênios presentes na estrutura do composto.



Fonte: o autor (2015).

A modificação química do PVC foi realizada a partir da substituição parcial dos átomos de cloro por grupos alquiltiofeno utilizando o reagente de Grignard derivado do 3-(2'-bromoetil)tiofeno, segundo a Figura 29.

Figura 29 – Esquema da síntese do PVCTh.



Fonte: o autor (2015).

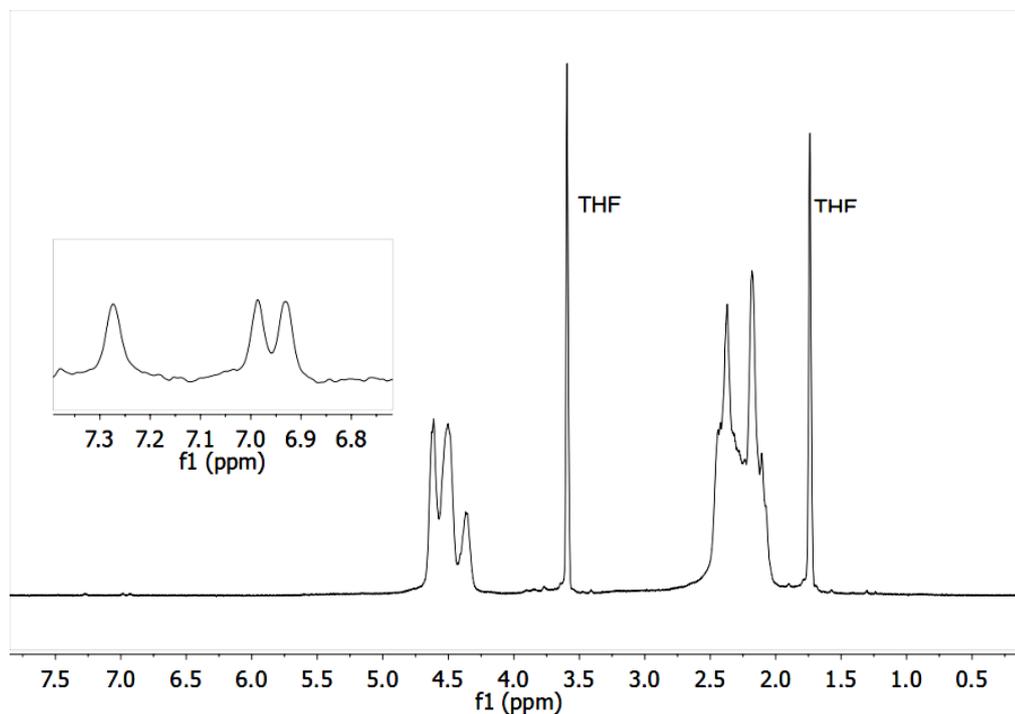
O percentual de substituição ( $U(\%)$ ) dos átomos de cloro da cadeia do PVCTh por grupo etiltiofeno foi calculado a partir do seu espectro de  $H^1$  NMR, de acordo com a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, onde A representa a integração da área do sinal referente aos hidrogênios aromáticos do anel de tiofeno da cadeia substituinte e B representa a integração da área do sinal referente aos hidrogênio metínicos da cadeia do PVC.

**Erro! Fonte de referência não encontrada.**

$$\frac{A}{(A + B)} \times 100 = U(\%)$$

O espectro de  $H^1$ NMR do PVCTh confirma a substituição parcial dos átomos de cloro da cadeia do PVC por grupos etiltiofeno pois nele aparecem sinais característicos dos anéis de tiofeno (Figura 32). Na área expandida do espectro do PVCTh, compreendida entre 6.6 ppm e 7.5 ppm, observa-se os sinais dos hidrogênios aromáticos aparecem em 6.99; 7.02 ppm e 7.29 ppm. O percentual de substituição parcial dos grupos etiltiofenos pelos átomos de cloro da cadeia do PVC foi de 4,7%.

Figura 30 – Espectro de RMN<sup>1</sup>H do PVCTh e a área expandida entre 6.7 e 7.4 ppm.

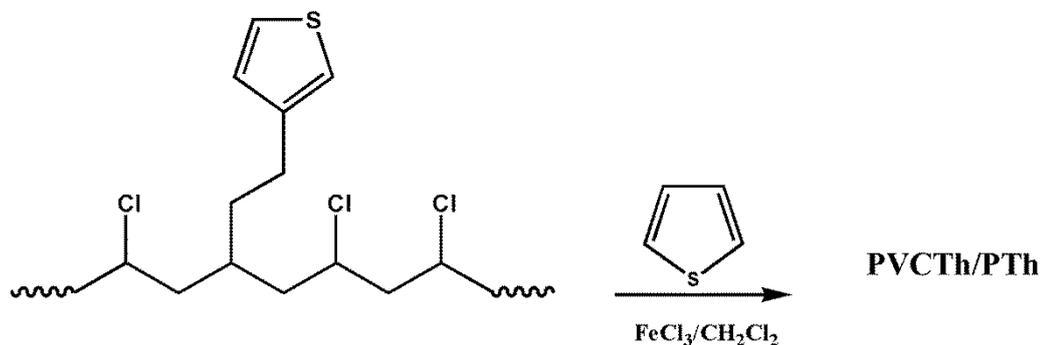


Fonte: o autor (2015).

O espectro do PVCTh também apresenta sinais característicos da cadeia do PVC original em 1.9-2.5 ppm (hidrogênio do grupo metilênico -CH<sub>2</sub>-) e em 4.2-4.7 ppm (referentes aos hidrogênios do grupo metínico -CH-). Sinais adicionais em 7.2 ppm; 6.98 ppm e 6.92 ppm são atribuídos aos hidrogênios aromáticos do tiofeno. Os sinais dos hidrogênios metilênicos da cadeia substituinte, esperados entre 2.0 ppm e 2.5 ppm, são completamente encobertos pelos sinais metilênicos da cadeia do PVCTh.

A partir do PVCTh a blenda foi PVCTh/Pth foi obtida pela polimerização oxidativa do tiofeno dissolvido em diclorometano contendo o PVCTh parcialmente dissolvido, segundo a Figura 33.

Figura 31 – Esquema da síntese da blenda PVCTh/PTh.



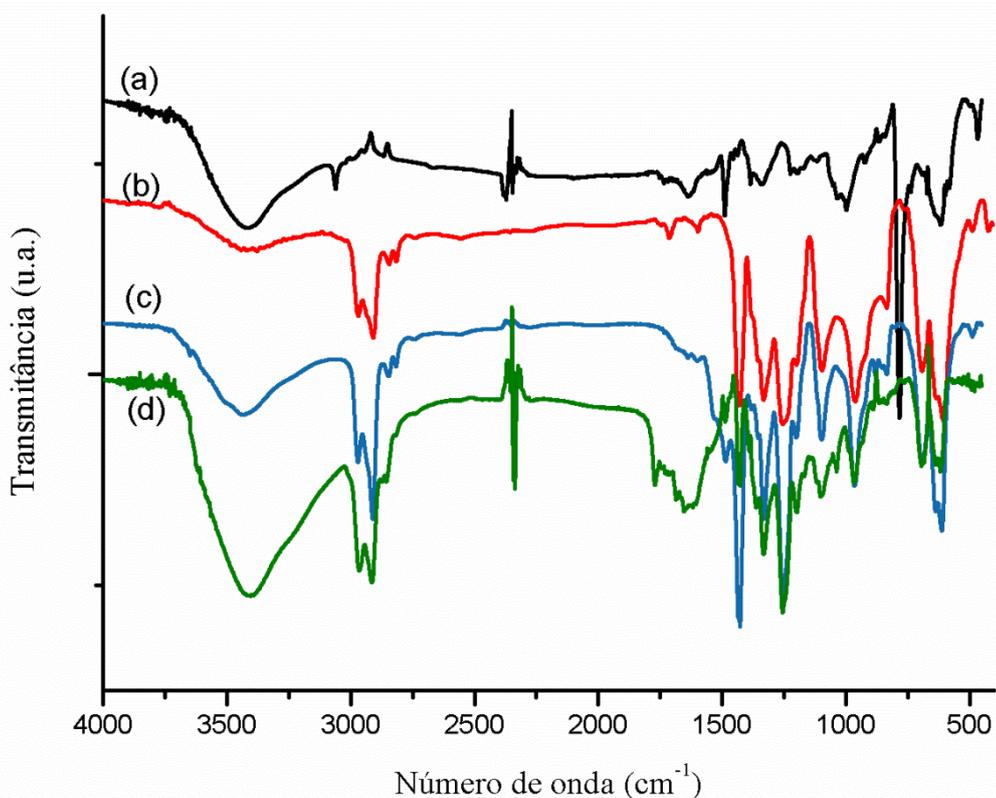
Fonte: o autor (2015).

#### 4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Assim como para as blendas PVC/PThx (seção 4.1.2) as análises de espectroscopia na região do infravermelho do PVCTh e da blenda PVCTh/PTh foram feitas qualitativamente, considerando as mudanças de deslocamentos e surgimento ou desaparecimento de novas bandas quando comparadas ao PVC.

O espectro de infravermelhos da blenda PVCTh/PTh juntamente com os espectros do PVCTh, do PTh e do PVC são mostrados na Figura 32. As bandas em  $610\text{ cm}^{-1}$  e  $694\text{ cm}^{-1}$  são devidas à deformação axial da ligação C-Cl da cadeia do PVC (BELTRAN; GARCIA;; MARCILLA, 1997). A presença e intensidade desta banda tanto no espectro PVCTh quanto no espectro do PVCTh/PTh indica que não ocorre eliminação significativa de HCl no processo de modificação química do PVC e, para o PVCTh/PTh, a reação de polimerização do tiofeno mediada por cloreto férrico também não promoveu alterações estruturais no PVCTh. Isto é confirmado pela presença da banda a  $1255\text{ cm}^{-1}$  característica da deformação angular simétrico de ligações CH nos grupos CHCl (BELTRAN; GARCIA;; MARCILLA, 1997).

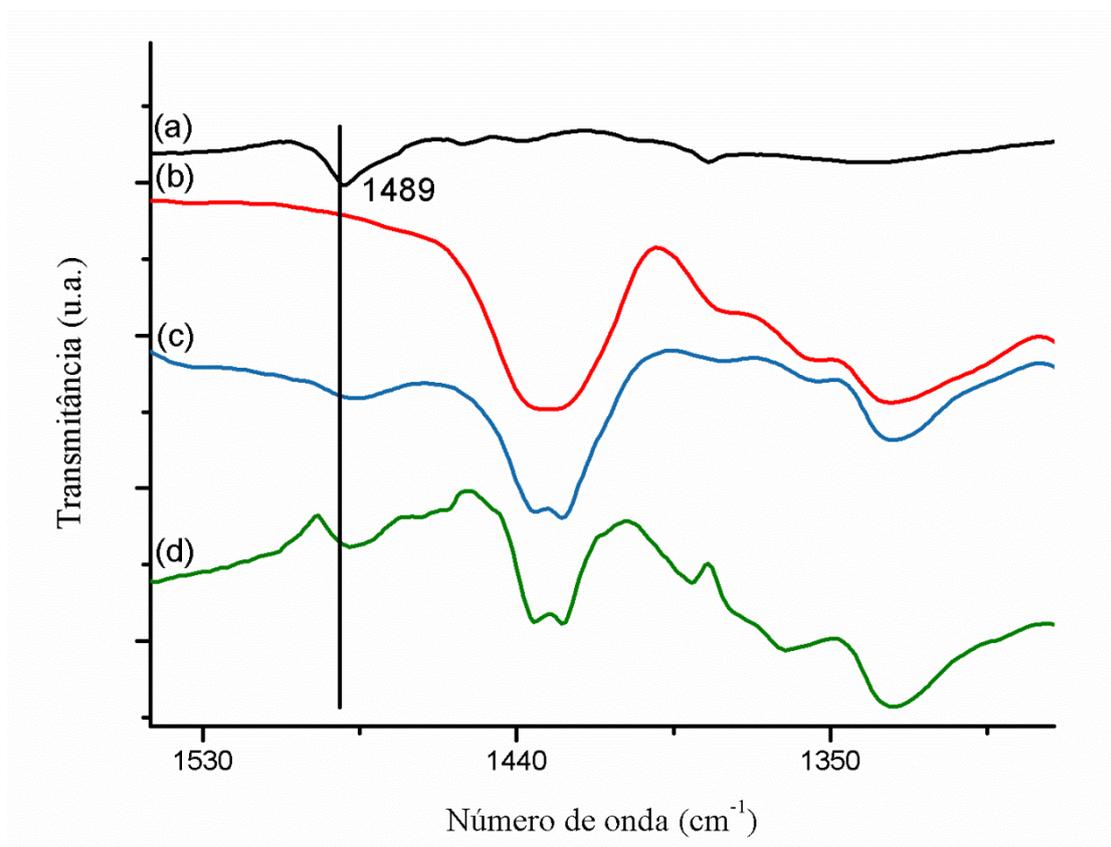
Figura 32 – Espectros de FTIR do PTh (a); PVC (b); PVCTh (c) e a blenda PVCTh/PTh (d).



Fonte: o autor (2015).

Os espectros do PVCTh e do PVCTh/PTh expandidos na região entre 1540 cm<sup>-1</sup> a 1310 cm<sup>-1</sup> (Figura 35), apresentam a banda em 1489 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento assimétrico da ligação C=C de anéis aromáticos de tiofeno (Furukawa et al., 1987; Osterholm & Sunila, 1987) (Figura 35 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (a)). O surgimento desta banda confirma a presença do anel de tiofeno no PVCTh indicando que os átomos de cloro da cadeia do PVC original foram parcialmente substituídos por grupos etiltiofeno.

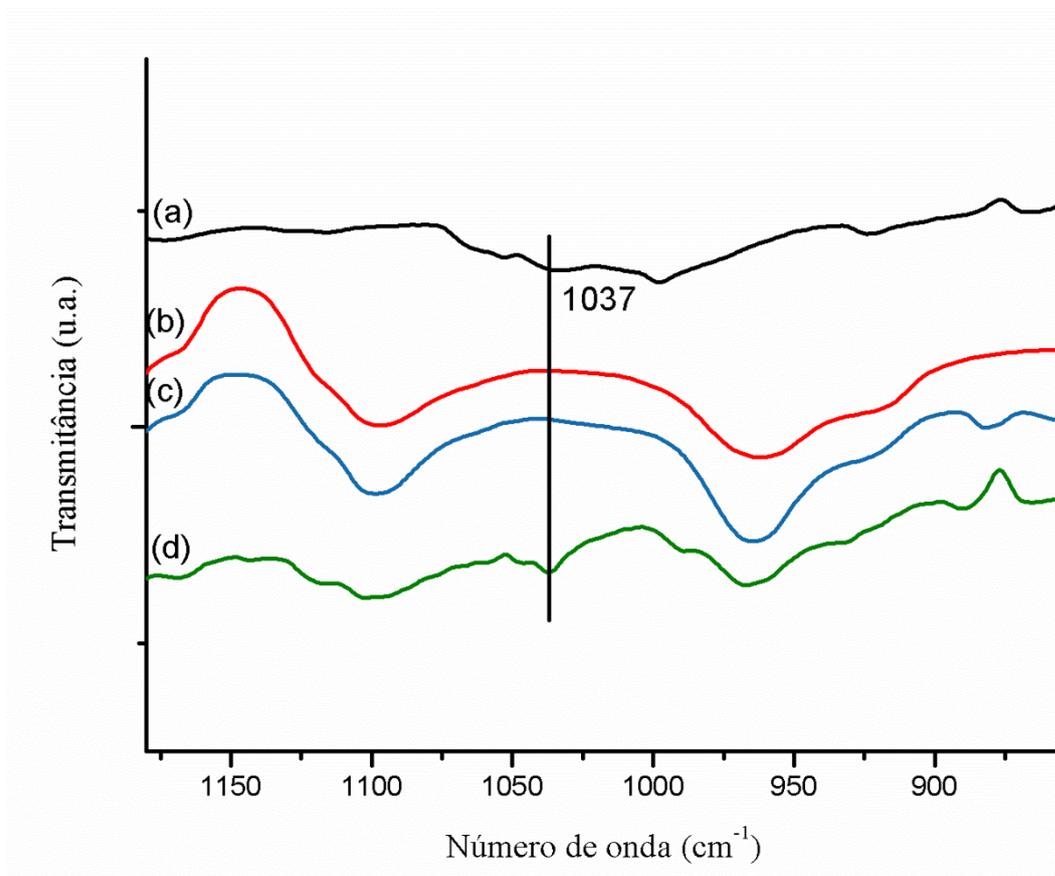
Figura 33 – Área expandida de  $1540\text{ cm}^{-1}$  a  $1310\text{ cm}^{-1}$  dos espectros de FTIR do PTh (a); PVC (b); PVCTh (c) e a blenda PVCTh/PTh (d).



Fonte: o autor (2015).

Para a amostra PVCTh/PTh também é encontrada a banda em  $1035\text{ cm}^{-1}$ , que no PTh aparece em  $1037\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda também foi observada nos espectros de infravermelho das blendas PVC/PThx e é referente à deformação no plano da ligação C-H de anéis de tiofeno do politiofeno (Figura 34)(SENTHILKUMAR; THENAMIRTHAM; KALAI SELVAN, 2011). O surgimento dessa banda confirma a presença do politiofeno no PVCTh/PTh.

Figura 34 - Área expandida de  $1540\text{ cm}^{-1}$  a  $1310\text{ cm}^{-1}$  dos espectros de FTIR do PTh (a); PVC (b); PVCTh (c) e a blenda PVCTh/PTh (d).



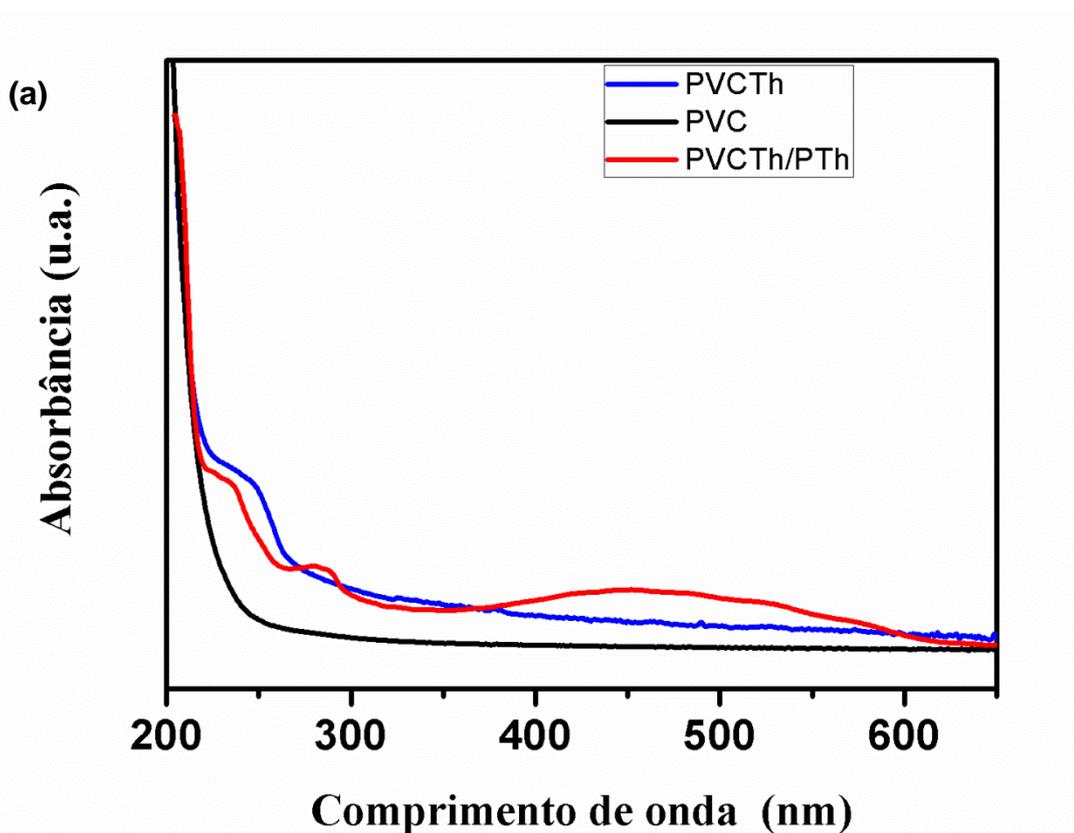
Fonte: o autor (2015).

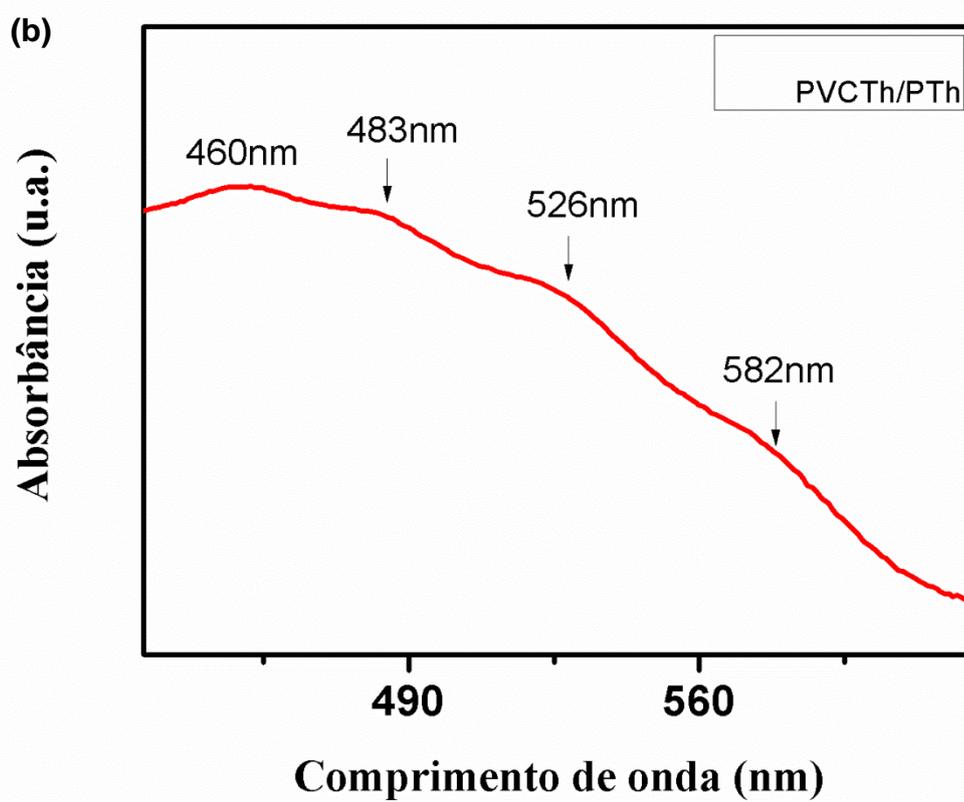
#### 4.2.4 Espectroscopia de UV-Vis

A Figura 35 (a) apresenta os espectros de absorção para os filmes do PVCTh (a) do PVCTh e do PVCTh/PTh. Como esperado, não é observada nenhuma absorção na região do UV-Vis para o filme de PVC puro. Bandas de absorção de transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$  do cromóforo tiofeno foram observadas em  $\lambda_{\text{max}} = 245\text{ nm}$  no espectro do PVCTh e em  $\lambda_{\text{max}} = 237\text{ nm}$  para o PVCTh/PTh. O PVCTh/PTh também apresenta uma banda de transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$  com absorção em  $\lambda_{\text{max}} = 460\text{ nm}$  (Figura 37 (b)). Esta banda depende da extensão das ligações duplas alternadas no polímero e portanto é alargada e se estende até cerca de 630 nm indicando a formação de oligotiofenos conjugados com ampla distribuição de massa molar e com longas sequências de tiofeno na cadeia (IZUMI et al., 2003; MAIOR; ECKERT, 1990;

ZHANG; SHI, 2004). A banda em  $\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ nm}$  é atribuída a transições do tipo  $\pi\text{-}\pi^*$  e não depende do comprimento da conjugação na cadeia.

Figura 35 - (a) Espectros de absorção no UV-Vis para filmes de PVC, PVCTh e PVCTh/PTth; (b) área expandida entre 425 nm e 625 nm do espectro de absorção no UV-Vis para filme do PVCTh/PTth.





Fonte: o autor (2015).

## 5 CONCLUSÕES

Blendas de PVC e PTh podem ser obtidas por polimerização oxidativa do tiofeno impregnado na matriz do PVC. Desidrocloração das cadeias do PVC nas blendas PVC/PThx ocorre concomitantemente, em extensão que depende do tempo de exposição da matriz ao agente oxidante, o cloreto férrico.

O tempo ótimo para polimerização do tiofeno impregnado na matriz de PVC para as condições testadas foi de 24 horas, no qual a matriz sofre o mínimo de alteração em suas cadeias poliméricas.

O tiofeno impregnado na matriz age como um protetor das cadeias do PVC, pois o cloreto férrico oxida preferencialmente o tiofeno em relação às cadeias do PVC.

Por análises de microscopia eletrônica de varredura foi constatada a presença de tiofeno na matriz do PVC e análises de infravermelho confirmam que o mesmo se encontra na forma de um polímero. A maior concentração de politiofeno é encontrada na superfície da blenda em relação ao centro.

Por análise de infravermelho foi verificado que filmes controle de PVC puro, PVCx, expostos às condições de polimerização utilizadas na preparação das blendas, sofrem desidrocloração. Análises térmicas dessas amostras corroboram os resultados das análises de infravermelho, na qual as amostras de PVCx apresentaram progressiva oxidação de cadeia com o tempo de exposição ao cloreto férrico, resultando num material termicamente menos estável que o PVC de origem.

Por análises térmicas das amostras PVC/PThx foi constatado que a estabilidade destas amostras fica situada entre a do PVC de origem e as dos PVCx. Esse resultado sugere mais uma vez que o tiofeno, no processo de oxidação protege as cadeias do PVC impedindo a eliminação significativa de HCl e conseqüente reticulação das cadeias do PVC.

As amostras PVC/PThx apresentaram uma resistividade elétrica menor do que o PVC original, indicando a contribuição do politiofeno formado para as propriedades elétricas da blenda.

As amostras PVCx também apresentaram diminuição da resistividade elétrica em relação ao PVC de origem, porém menos significativa que as encontradas para as amostras PVC/PThx. Esta diminuição foi atribuída à formação de ligações insaturadas na matriz de PVC cujo teor aumenta com o tempo de exposição do PVC ao cloreto férrico.

Uma blenda de PTh e PVCTh pode ser obtida por polimerização do tiofeno em solução do PVCTh. Para as condições utilizadas, o agente oxidante  $\text{FeCl}_3$  não leva a reações de eliminação na cadeia do PVC e sua estrutura é preservada. Apesar da insolubilidade do politiofeno não substituído, a blenda o PVCTh/PTh é solúvel em THF, indicando que esta deve conter oligotiofenos solúveis e não politiofeno. Por outro lado, uma banda larga de absorção encontrada em  $\lambda_{\text{max}} = 460$  nm na região do UV-VIS aponta para a existência de oligotiofenos de cadeia longa com ampla distribuição de massa molar cuja solubilidade só poderia ser explicada pela grafitação dessas cadeias através dos grupos substituintes etiltiofeno do PVCTh.

## 6 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos a partir da síntese de blendas de politiofeno e poli(cloreto de vinila) obtidas pela polimerização *in situ* do tiofeno em um meio contendo o PVC ou em uma matriz de PVC confirmam que é possível obter blenda pelos métodos estudados. Entre os resultados é válido destacar a solubilidade da blenda PVCTh/PTh em solventes comuns ao PVC e para a blenda PVC/PTh<sub>24</sub>, além da homogeneidade observada pela análises morfológicas, conservação dos principais grupos funcionais que caracterizam o PVC (obtidos por IV), esta blenda apresentou os menores valores de resistividade elétrica. A partir dos resultados obtidos, estudos posteriores podem ser realizados a fim de aperfeiçoar as condições de síntese das blendas.

Para as blendas PVC/PTh<sub>x</sub> um estudo aprofundado sobre a influência da espessura da matriz de PVC na obtenção do politiofeno pode ser realizado, assim como o controle do intumescimento do PVC durante a polimerização do tiofeno a partir de mistura de solventes.

Análises de RMN no estado sólido podem elucidar a respeito existência de ligações cruzadas formadas no PVC durante a polimerização do tiofeno. Por esta análise também é possível identificar quais os grupos funcionais oxigenados formados e relacionar estes resultados ao tempo de oxidação do politiofeno na matriz de PVC.

Para as blendas PVCTh/PTh, a compatibilização do PVC com grupos contendo o tiofeno pode ser avaliada utilizando reações de acoplamento C-S a partir de tióis aromáticos dissubstituídos contendo grupos alquiltiofeno. É sabido que a reação de substituição nucleofílica utilizando tióis aromáticos leva a percentuais altos de substituição de átomos de cloro da cadeia do PVC. Um estudo do aumento do percentual de substituição e a

polimerização do tiofeno pode ser realizado observando a relação entre o percentual de substituição e a proporção PVC quimicamente modificado e politiofeno na blenda.

As análises de  $H^1$ RMN pode elucidar a respeito da formação de blendas por reticulado polimérico interpenetrantes. A presença do grupo etiltiofeno na cadeia do PVCTh possibilita que, durante a reação de polimerização do tiofeno, este grupo dê origem a uma cadeia de politiofeno enxertado na cadeia do PVCTh. Essa possibilidade pode ser explorada separando o PVC modificado do politiofeno obtido e assim avaliar por  $H^1$ RMN a extensão da cadeia de politiofeno enxertado.

Estudos posteriores podem ser realizados priorizando a conservação das características do PVC durante a oxidação química do tiofeno associando-as às características de condutividade intrínseca do politiofeno adicionado.

## REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, N. A.; EL-GHAFFAR, M. A. A. Polyfuran , polythiophene and their blend as novel antioxidants for styrene- butadiene rubber vulcanizates. **Materials and Design**, v. 32, n. 1, p. 238–245, 2011.
- ABRAHAM, D.; JYOTSNA, T. S.; SUBRAMANYAM, S. V. Polymerization of Pyrrole and Processing of the Resulting Polypyrrole as Blends with Plasticised PVC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. November 2000, p. 1544–1548, 2001.
- ALVES, M. R. DE A. Estudo Físico-Qímico e Eletroquímico de Polímeros e Copolímeros Derivados do Tiofeno Beta-substituído. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- ANDRADY, A. L.; FUEKI, K.; TORIKAI, A. Rigid PVC Formulations. III. Wavelength Sensitivity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, p. 763–766, 1990.
- ANGLIN, T. C.; SPEROS, J. C.; MASSARI, A. M. Interfacial Ring Orientation in Polythiophene Field-Effect Transistors on Functionalized Dielectrics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 32, p. 16027–16036, 18 ago. 2011.
- ANTHONY, G. M. Kinetic and chemical studies of polymer cross-linking using thermal gravimetry and hyphenated methods . Degradation of polyvinylchloride. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, p. 353–357, 1999.
- BAGCHI, D.; MENON, R. Conformational modification of conducting polymer chains by solvents: Small-angle X-ray scattering study. **Chemical Physics Letters**, v. 425, n. 1-3, p. 114–117, jul. 2006.
- BAI, H.; SHI, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. **Sensors**, v. 7, n. 3, p. 267–307, 7 mar. 2007.
- BALCI, S.; BIRER, O.; SUZER, S. Photosensitization of PVC dehydrochlorination by hydroquinone for improved optical and electrical properties. **Polymer**, v. 45, n. 21, p. 7123–7128, 2004.
- BELTRAN, M.; GARCIA, J. C.; MARCILLA, A. Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC During Gelation and Fusion. **Eur. Polym. Journal**, v. 33, n. 4, p. 453–462, 1997.
- BERGGREN, M. et al. Controlling inter-chain and intra-chain excitations of a poly(thiophene) derivative in thin films. **Chemical Physics Letters**, v. 304, n. April, p. 84–90, 1999.
- BIANCHI, R. F. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. p. 141, 2002.
- BRASKEM. **Policloreto de Vinila NORVIC SP800 - Especificações**. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=149>>. Acesso em: 15 mar. 2016.
- BRAUN, D. Recycling of PVC. **Prog. Polym. Sci.**, v. 27, p. 2171–2195, 2002.
- CHEN, C.-H. et al. Fabrication and characterization of water-based polyurethane/polyaniline conducting blend films. **Surface and Coatings Technology**, v. 231, p. 71–76, set. 2013.

COGAL, S. et al. Electrochromic properties of electrochemically synthesized porphyrin/3-substituted polythiophene copolymers. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 551–560, 2015.

COLOMBANI, J. et al. High doses gamma radiolysis of PVC: Mechanisms of degradation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 265, n. 1, p. 238–244, dez. 2007.

CUARROTXENA, N.; MARTINEZ, G.; MILLAN, J. local Chain Configuration Dependence of the Mechanisms of Analogous Reactions of PVC . 1 . A Conclusive Study of the Microstructure Evolution in  $s_N2$  Nucleophilic Substitution. **Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry**, v. 34, p. 2387–2397, 1996.

DE PAOLI, M.-A. **Degradação E Estabilização De Polímeros**. São Paulo: Artiliber, 2009.

FOUAD, I. et al. Polythienobenzothiophenes, a new family of electroactive polymers: electrosynthesis, spectral characterization and modelling. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 1711–1721, 2004.

FUKUMOTO, H.; OMORI, Y.; YAMAMOTO, T. Effects of solvent and temperature on regioregularity of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) prepared by chemical oxidative polymerization. **Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 462–465, 8 ago. 2013.

FURUKAWA, Y.; AKIMOTO, M.; HARADA, I. Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene. **Synthetic Metals**, v. 18, p. 151–156, 1987.

GAO, Y.-D. et al. Topological factors governing the HOMO-LUMO band gap of the density of states of periodic hydrocarbon polymer networks. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 279–308, 1993.

GARCI, C.; GUARROTXENA, N.; MILLA, J. Local chain configuration dependence of the mechanisms of analogous reactions of PVC-5 . Novel results on substitution reaction with sodium 2-mercaptobenzothiazolate. **Evolution**, v. 40, p. 1507–1514, 1999.

GENT, A. N.; HAMED, G. R. Adhesion. In: KROSCWITZ, J. I. (Ed.). . **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: Wiley Interscience, 1985. v. 1p. 476 – 517.

GEUSKENS, G. et al. The Electrical Conductivity of Polymer Blends Filled With Carbon-black. **Eur. Polym. Journalm. J**, v. 23, n. 12, p. 993–995, 1987.

GIROTTI, E. M.; PAOLI, M. DE. Flexible Electrochromic Windows : A Comparison Using Liquid and Solid Electrolytes. v. 10, n. 5, p. 394–400, 1999.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GONZÁLEZ-ORTIZ, L. J. et al. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2715–2722, 2006.

GORMAN, C. B.; GINSBURG, E. J.; GRUBBS, R. H. Soluble, Highly Conjugated Derivatives of Polyacetylene from the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Monosubstituted Cyclooctatetraenes: Synthesis and the Relationship between Polymer Structure and Physical Properties. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 76, n. 18, p. 1397–1409, 1993.

GROSSMAN, R. **Handbook of Vinyl Formulating**. 2nd. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

GUARROTXENA, N.; MILLAN, J. Local Chain Configuration Dependence of the Mechanisms of Analogous Reactions of PVC-3 . An Approach to SN2 Nucleophilic Substitution in Condensate State. **Eur. Polym. J. Vol.**, v. 33, n. 9, p. 1473–1479, 1997.

GUERRINI, L. M. et al. Correlação Entre as Propriedades Reológicas , Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE / LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 38–45, 2004.

HARWOOD, H. J. et al. Diimide as a Reagent for the Hydrogenation of Unsaturated Polymers. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 163, n. November, p. 1–12, 1973.

HERRERO, M. et al. PVC modification with new functional groups . Influence of hydrogen bonds on reactivity , stiffness and specific volume. **Polymer**, v. 43, p. 2631–2636, 2002.

HEUER, B. H. W.; WEHRMANN, R.; KIRCHMEYER, S. Electrochromic Window Based on Conducting. n. 2, p. 89–94, 2002.

HIDALGO, M.; REINECKE, H.; MIJANGOS, C. PVC containing hydroxyl groups I . Synthesis , characterization , properties and crosslinking. **Evolution**, v. 40, p. 3525–3534, 1999.

HOSSEINI, S. H.; ENTEZAMI, A. A. Conducting Polymer Blends of Polypyrrole with Polyvinyl Acetate , Polystyrene , and Polyvinyl Chloride Based Toxic Gas Sensors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 49–62, 2002.

IBRAHIM, S.; AYESH, A. S. Preparation and characterization of poly(3-octyl thiophene)/polyvinyl chloride polymer blends. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 29, n. 3, p. 211–227, 4 jan. 2013.

ICHIKAWA, M. et al. Effects of volatile additives in solutions used to prepare polythiophene-based thin-film transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 5, p. 054504, 2011.

ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Simultaneous polymerization of polyacetylene film on surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. **J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.**, v. 12, p. 11–20, 1974.

IZUMI, T. et al. Synthesis and Spectroscopic Properties of a Series of -Blocked Long Oligothiophenes up to the 96-mer : Reevaluation of Effective Conjugation Length. **Journal of american chemical society**, v. 125, p. 5286–5287, 2003.

KIM, J. Y. et al. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. **Synthetic Metals**, v. 126, p. 311–316, 2002.

KO, H. C. et al. Electrochemistry and electrochromism of the polythiophene derivative with viologen pendant. **Synthetic Metals**, v. 132, p. 15–20, 2002.

LEVI, M. D.; GOFER, Y.; AURBACH, D. A Synopsis of recent attempts toward construction of rechargeable batteries utilizing conducting polymer cathodes and anodes. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 13, n. 10-12, p. 697–713, out. 2002.

LIN, J. W.-P.; DUDEK, L. P. Synthesis and Properties of Poly( 2,5- Thienylene). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 18, p. 2869–2873, 1980.

LIU, Y. B.; LIU, W. Q.; HOU, M. H. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1565–1571, 2007.

- LUIZ, F. M.; MATTOSO, L. H. C. Electroactive blends of poly(vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives. **Polymer**, v. 36, n. 2, p. 245–249, 1995.
- MAIOR, R. M. S.; ECKERT, H. Synthesis and Characterization of Two Regiochemically Defined Poly(dialkylbithiophenes): A Comparative Study. **American Chemical Society**, v. 1279, n. 10, p. 1268–1279, 1990.
- MANO, V. **Blendas de Polipirrol e Poli(cloreto de vinila): Propriedades Térmicas, Mecânicas e Eletroquímicas**. [s.l.: s.n.].
- MANO, V.; FELISBERTI, M. I.; PAOLI, M. DE. Influence of FeCl<sub>3</sub> on the Mechanical, Thermal, and Dynamic Mechanical Behavior of PVC. **Macromolecules**, v. 30, n. 96, p. 3026–3030, 1997.
- MARCILLA, A.; BELTRAN, M. Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 3910, n. 95, p. 219–229, 1995.
- MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 68, p. 1–11, 1994.
- MERT, O. et al. Electrochromic properties of poly(diphenyldithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 591, n. 1, p. 53–58, 2006.
- MURPHY, C. E. et al. Wire-bar coating of semiconducting polythiophene/insulating polyethylene blend thin films for organic transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 9, p. 093523, 2011.
- NAQVI, M. K. The Chemical Modification of Poly(Vinyl Chloride). **Polymer Reviews**, v. C27, n. 3&4, p. 559–592, 1987.
- NICHO, M. E.; PEÑA-SALGADO, D.; ALTUZAR-COELLO, P. Morphological and physicochemical properties of spin-coated poly(3-octylthiophene)/polystyrene composite thin films. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 7, p. 1799–1803, jan. 2010.
- OCAMPO, C. et al. Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 3, p. 217–224, jul. 2005.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th. ed. New York: A JOHN WILEY & SONS, INC., 2004.
- OSTERHOLM, J. E.; LAAKSO, J.; NYHOLM, P. MELT AND SOLUTION PROCESSABLE POLY(3-ALKYLTHIOPHENES) AND THEIR BLENDS. **Synthetic Metals**, v. 28, n. 3, p. 435–444, 1989.
- OSTERHOLM, J.-E.; SUNILA, P. <sup>13</sup>C CP-MAS NMR AND FTIR STUDIES OF POLYTHIOPHENES. **Synthetic Metals**, v. 18, p. 169–176, 1987.
- OUYANG, J. et al. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. **Polymer**, v. 45, n. 25, p. 8443–8450, nov. 2004.
- PAL, R. K. et al. Conducting polymer-silk biocomposites for flexible and biodegradable electrochemical sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 81, p. 294–302, 2016.
- PAOLI, M. DE et al. Conductive Composites from Poly(vinyl chloride) and Polypyrrole. **J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.**, p. 1015–1016, 1984.

PEDRO, B. M. A.; MONTEIRO, E. E. C.; DWECK, J. PVC and Agalmatolite composite characterization. **Polymer Testing**, v. 20, n. 3, p. 269–273, jan. 2001.

PERICHAUD, A. et al. Synthesis and Spectroscopic studies of (CH)<sub>x</sub> from PVC. **Synthetic Metals**, v. 24, p. 7–13, 1988.

POURAHMADYA, N.; BAKA, P. I.; KINSEYB, R. A. Microstructure and Thermal Properties of Ethylene/Vinyl Chloride Copolymers. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 959–974, 1992.

PUD, A. A.; SHAPOVAL, G. S.; VINOGRADNYI, P. G. Electropolymerization of Pyrrole in Polymer Matrices. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 36, n. 4, p. 503, 2000.

PUVANATVATTANA, T. et al. Electric field induced stress moduli in polythiophene/polyisoprene elastomer blends. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 12, p. 1575–1588, dez. 2006.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artiliber, 2000.

REINECKE, H.; MIJANGOS, C. Synthesis and characterization of poly(vinyl chloride)-containing amino groups Helmut Reinecke\* and Carmen Mijangos. **Polymer**, v. I, n. 9, p. 2291–2294, 1997.

ROBESON, L. M. **Polymer Blends**. In: München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2007. p. 10–23.

RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2a Edição ed. São Paulo: [s.n.].

SALATELLI, E. et al. Synthesis, characterization and electrochemical properties of new functional polythiophenes. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 23-24, p. 2681–2686, 2010.

SANT ANNA, J. P. **PVC - Demanda da resina cresce atrelada ao bom momento da construção civil no país**. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/plastico/4990/pvc-demanda-da-resina-cresce-atrelada-ao-bom-momento-da-construcao-civil-no-pais/>>.

SENTHILKUMAR, B.; THENAMIRTHAM, P.; KALAI SELVAN, R. Structural and electrochemical properties of polythiophene. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 21, p. 9063–9067, ago. 2011.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal of american chemical society Chemical communication**, v. 16, p. 578–580, 1977.

SHURVELL, H. F.; SOUTHBY, M. C. SPECTROSCOPY Infrared and Raman spectra of tetrahydrofuran hydroperoxide. v. 15, p. 137–146, 1997.

SILVA-ALVES, M. P. A. **Síntese e caracterização do poli(cloreto de vinila) modificado com grupos alquila**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2009.

SØNDERGAARD, R. et al. Fabrication of Polymer Solar Cells Using Aqueous Processing for All Layers Including the Metal Back Electrode. **Advanced Energy Materials**, v. 1, n. 1, p. 68–71, 1 jan. 2011.

SPERLING, L. H. Interpenetrating Polymer Networks: An Overview. In: **Advanced in Chemistry**. Washington, DC: [s.n.]. p. 3–38.

STARNES JR., W. H. Structural defects in poly(vinyl chloride) and the mechanism of vinyl chloride polymerization: comments on recent studies. **Procedia Chem.**, v. 4, n. 1, p. 1–10, 2012.

STARNES JR., W. H. Overview and assessment of recent research on the structural defects in poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1815–1821, 2012.

STEVENS, M. **Polymer Chemistry An Introduction.pdf**. New York: [s.n.].

STROMBERG, R. R.; STRAUS, S.; ACHHAMMER, B. G. Infrared spectra of thermally degraded poly(vinyl-chloride). **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 60, n. 2, p. 147, fev. 1958.

SU, P.-G.; CHIU, S.-R.; LIN, Y.-T. Flexibility and electrical and humidity-sensing properties of N-substituted pyrrole derivatives and composite films of Au nanoparticles/N-substituted pyrrole derivatives. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, p. 833–840, 2016.

SUBRAMANIAN, A.; KRISHNAN, U. M.; SETHURAMAN, S. Axially aligned electrically conducting biodegradable nanofibers for neural regeneration. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 23, n. 7, p. 1797–1809, 2012.

TABB, D. L.; KOENIG, J. L. Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v. 8, n. 6, p. 929–934, 1975.

TAMAO, K. et al. Nickel-phosphine complex-catalyzed Grignard coupling—II. **Tetrahedron**, v. 38, n. 22, p. 3347–3354, jan. 1982.

TANG, H. et al. Electropolymerization of 3-methylthiophene in the presence of a small amount of bithiophene and its usage as hole transport layer in organic light emitting diodes. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 2447–2451, 2006.

TANG, J. et al. Poly[3,4-(ethylenedithio)thiophene]: High specific capacity cathode active material for lithium rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 1434–1438, dez. 2008.

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. New York: Hanser Publishers, 1989.

VATANI, Z.; EISAZADEH, H. Fabrication and thermal degradation behavior of poly(vinyl chloride) particle coated with polythiophene and polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 17–18, p. 1508–1512, out. 2012.

VINHAS, G. M. **Estabilidade à Radiação Gama do Poli(cloreto de vinila) Aditivado e do Poli(cloreto de vinila) Quimicamente Modificado**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M. Estudo de Propriedades de PVC Modificado com Grupos Alquila e Benzila. v. 15, p. 207–211, 2005.

ZHANG, W. et al. Synthesis of lanthanum ricinoleate and its effect on thermal stability and mechanical properties in PVC. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 11, p. 1089–1094, 2014.

ZHANG, Z.; SHI, G. Electrochemical polymerization of 3-phenylthiophene. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 569, n. 2, p. 197–202, ago. 2004.