

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

o
d
o
s

1210001378



Ilha Solteira - SP

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Caracterização elétrica de filmes de poliuretano e de
blendas de poliuretano com polianilina

Insc. 053/2003-NPD 049/03

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCN. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
04.04.03	30.04.03
REGISTRADO POR	TOMBO
Anilza	Te. 1378
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Doação autor R\$ 10,00	S237c

Marcos Anicete dos Santos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Malmonge



ILHA SOLTEIRA - SP
2003

Co - sup - 185939
Sup - 54758

BCpIS - FEIS - UNESP

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Santos, Marcos Anicete dos

S237c

Caracterização elétrica de filmes de poliuretano e de blendas de poliuretano com polianilina / Marcos Anicete dos Santos. – Ilha Solteira : [s.n.], 2003

64 p. il.

Dissertação(mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2003

Orientador: José Antonio Malmonge

Bibliografia: p. 60-64

1. Polímeros condutores. 2. Blendas condutoras. 3. Poliuretano derivado de óleo mamona. 4. Polianilina.

Caracterização elétrica de filmes de poliuretano e de blendas de poliuretano com polianilina

Marcos Anicete dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA -
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. José Antonio Malmonge – orientador


Prof. Dr. José Marques Pova


Prof. Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima

Ilha Solteira-SP, fevereiro de 2003

BCpIS - FEIS - UNESP



Apresentação

Dedico este Trabalho

A Deus, a Jesus Cristo e aos
meus pais:
Diassis Anicete dos Santos.
Elza Maria Anicete dos Santos.

BCpIS - FEIS - UNESP



Agradecimentos

Embora tudo que fiz dificilmente daria um livro, mas paradoxalmente, não se limitaria em uma página, em um livro, mas talvez em uma biblioteca de livros de listas de meus agradecimentos a Deus e a Jesus Cristo por tudo.

Agradeço ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge pela orientação, compreensão e paciência durante estes anos.

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pelo auxílio e sugestões que muito contribuíram no presente trabalho.

Aos professores Darcy, Joca, José Antonio Malmonge, Victor, Luiz Francisco Malmonge, Eudes e Jean por terem contribuído para minha formação.

Aos professores Darcy, José Antonio Malmonge, Haroldo, Claudio, Joca, Luiz Francisco Malmonge pelos favores prestados.

Aos demais professores do departamento de física e química, que diretamente e indiretamente contribuíram para minha formação.

Ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice do Grupo de Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química da USP de São Carlos pelo fornecimento do poliuretano.

Ao Francisco de Assis Andrade, pela troca de conhecimento científico, pelos favores prestados e pela amizade.

À Daniela pela atenção e auxílio no laboratório.

À Nancy e Mary pelos trabalhos e favores prestados.

À D. Elza pelos trabalhos prestados.

Aos colegas de curso do departamento.

À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Filmes finos do poliuretano (PU) derivado do óleo de mamona e de blendas de PU com polianilina (PANI), foram obtidas por *casting* e caracterizadas usando corrente de depolarização termicamente estimulada (TSDC), espectroscopia dielétrica (DS) e medidas de condutividade. Calorimetria diferencial por varredura (DSC), espectroscopia UV-Vis-NIR e difração de raio-X, foram usadas como técnicas auxiliares. Os termogramas de TSDC dos filmes de PU e das blendas PU/PANI apresentaram um pico de relaxação dipolar localizado em torno de -60°C , independente do conteúdo da PANI na blenda, oriundo das regiões amorfas do PU como indicado pelas medidas de DSC. A perda dielétrica como função da temperatura foi bem ajustada equação de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF), que descreve relaxações características à da transição vítrea. Estes resultados indicam a existência de duas fases nos filmes das blendas que é também observada no difratograma de raio-X. Acima da temperatura de transição vítrea T_g duas outras relaxações, ρ^* e ρ localizadas nos intervalos de -5°C a 15°C e 70°C a 80°C , respectivamente, foram observados nos termogramas de TSDC do filme de PU, as quais foram atribuídas à cargas espaciais.

A condutividade elétrica aumentou significativamente com o aumento do conteúdo da polianilina na blenda, quando dopadas com DBSA dissolvido em DMF, alcançando a ordem de 10^{-6} S/cm para a polianilina contendo cerca de 20% (massa/massa). O espectro na região UV-Vis-NIR da blenda dopada, apresentou-se típico da polianilina dopada, mostrando que o aumento da condutividade está relacionada a polianilina protonada.

ABSTRACT

Thin films from castor oil-based polyurethane (PU) and blended with polyaniline (PANI) were obtained by casting and characterized using thermally stimulated depolarization currents (TSDC), dielectric spectroscopy (DS) and conductivity measurements. Differential scanning calorimetry (DSC), UV-Vis-NIR spectroscopy and X-ray diffraction, were used as auxiliaries measurements. The TSDC thermograms of PU and PU/PANI blend films shows a dipolar relaxation peak located around -60°C , independent of PANI content in the blend, arising from amorphous region of PU as indicated by DSC measurement. The dielectric loss as function of temperature was well fitted by the characteristic for the glass transition Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) equation. These result indicate the two phases exist in the blend films that is also observed in the X-ray diffraction pattern. Above glass transition temperature T_g two others peaks, ρ^* and ρ located in the range of -5°C to 15°C and 70°C to 80°C , respectively, were observed in the TSDC thermograms of PU films characteristic of space charge relaxation.

The electrical conductivity increases significantly upon polyaniline content increase in the blend, when doped with DBSA dissolved in DMF, reaching 10^{-6}S/cm for a polyaniline content of about 20% (w/w). A typical doped polyaniline UV-Vis-NIR spectrum was observed to doped blend showing that the increase of conductivity is related to polyaniline protonation.



SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES _____

LISTA DE ABREVIATURAS _____

LISTA DE SÍMBOLOS _____

CAPÍTULO 1 **15**

1 - Introdução _____ 15

CAPÍTULO 2 **17**

2 - Revisão bibliográfica _____ 17

2.1 - Poliuretano _____ 17

2.2 - Polímeros condutores _____ 18

2.2.1. - Polianilina _____ 20

2.2.2. - Dopagem da polianilina _____ 21

2.3 - Blendas poliméricas _____ 23

CAPÍTULO 3 **25**

3 - Sistemas e técnicas experimentais _____ 25

3.1 - Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada _____ 25

3.2 - Método de duas pontas para medida de condutividade _____ 28

3.3 - Calorimetria Diferencial por Varredura _____ 29

3.4 - Espectroscopia Dielétrica _____ 30

3.5 - Espectroscopia no UV-Vis-NIR _____ 30

3.6 - Difração de raio-X _____ 30

CAPÍTULO 4 **31**

4 - Experimental _____ 31

4.1 - Síntese química da polianilina _____ 31

4.2 - Preparação das amostras _____ 32

4.2.1.- Filmes de polianilina_____	32
4.2.2.- Filmes de poliuretano_____	33
4.2.3 - Filmes de blendas_____	34
4.3 - Dopagem_____	35
CAPÍTULO 5	36
5 - Resultados e discussões_____	36
5.1. - TSDC para a amostra PU_____	36
5.1.1 - Análise da primeira relaxação (relaxação α)_____	37
5.1.2 - Espectroscopia dielétrica do filme de PU_____	40
5.1.3 - Análise das relaxações ρ^* e ρ _____	43
5.2 - TSDC de blendas de PU/PANI_____	46
5.2.1 - Espectroscopia dielétrica das blendas_____	49
5.2.2 - Dopagem das blendas_____	52
5.2.2.1 - Condutividade em função do conteúdo da PANI na blenda_____	55
CAPÍTULO 6	58
6 - Conclusões_____	58
Sugestões para trabalhos futuros _____	59
Referências Bibliográficas_____	60



LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Reação química para a obtenção do grupo uretano_____	17
Figura 2.2 - Exemplo da reação química para obtenção do poliuretano_____	17
Figura 2.3 - Fórmula estrutural da molécula de triglicéride do ácido ricinoléico_	18
Figura 2.4 -Comparação de diversos materiais segundo seus valores de condutividade elétrica_____	19
Figura 2.5 -Estrutura química da polianilina na forma isolante (base esmeraldina)_____	20
Figura 2.6 -UV-Vis-NIR da polianilina não dopada (base esmeraldina) dissolvida em NMP_____	20
Figura 2.7 – Esquema genérico da protonação da PANI em HCl 1 M_____	21
Figura 2.8. - Relação entre a condutividade elétrica e o pH de equilíbrio da solução dopante de HCl para polianilina _____	22
Figura 2.9 - UV-Vis-NIR da polianilina dissolvida em NMP dopada com TSA ____	22
Figura 3.1 – Amostra metalizada em ambas faces para medidas com as técnicas TSDC, DS e pelo Método de duas pontas para medida de condutividade_____	25
Figura 3.2 – Diagrama das etapas das medidas de TSDC_____	27
Figura 3.3 – Esquema do sistema de medida de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada TSDC , A é o eletrômetro, S a amostra, V a fonte de tensão, C a chave e a linha tracejada é o criostato_____	27
Figura 3.4 – Esquema de medida do método de duas pontas para a medida de condutividade. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro, S a amostra, R o raio da área circular metalizada e d é a espessura da amostra_____	28

Figura 3.5 – Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução _____	29
Figura 4.1 – Diagrama esquemático da síntese química da Polianilina _____	32
Figura 4.2 – Diagrama esquemático da preparação dos filmes de polianilina _____	33
Figura 4.3 – Diagrama esquemático da preparação dos filmes de PU _____	34
Figura 4.4 – Diagrama esquemático do procedimento para obtenção dos filmes das blendas _____	35
Figura 5.1 – Termograma da curva de TSDC obtido de uma medida da amostra de PU polarizada com um campo de 10 kV/cm _____	36
Figura 5.2 – Medidas de TSDC da amostra de Pu variando o campo de polarização _____	37
Figura 5.3 – Valor máximo da corrente de despolarização $I_{\text{máx}}$ em função do campo de polarização E_p da amostra de PU variando o campo conforme a mostrado no gráfico da figura 5.2 _____	38
Figura 5.4 – Medida de TSDC da amostra de PU. A curva vermelha foi obtida do TSDC normal. A curva preta foi obtida com a amostra previamente polarizada submetida a um campo de mesma intensidade ao que foi polarizada, mas de polaridade invertida _____	38
Figura 5.5 – Diagrama do experimento realizado para a amostra de Pu, resultando a curva preta mostrada no gráfico da figura 5.4 _____	39
Figura 5.6 – Medidas de DSC da amostra de PU _____	39
Figura 5.7a – Constante dielétrica real da amostra de PU para diferentes temperaturas _____	40
Figura 5.7b – Constante dielétrica imaginária da amostra de PU para diferentes temperaturas _____	41
Figura 5.8a – Constante dielétrica real em função da temperatura da amostra de PU para diferentes frequências _____	41

Figura 5.8b – Constante dielétrica imaginária em função da temperatura da amostra de PU para diferentes frequências_____	42
Figura 5.9 – Ajuste a partir do modelo (VFT) indica que a relaxação é devida a transição vítrea do polímero PU_____	43
Figura 5.10 – Medidas de TSDC da amostra de PU variando o campo de polarização_____	44
Figura 5.11 – Medidas de TSDC da amostra de PU variando o campo de polarização _____	44
Figura 5.12 – Valor máximo da corrente de despolarização $I_{máx}$ da relaxação ρ^* em função do campo de polarização E_p da amostra de PU variando o campo conforme mostrado no gráfico da figura 5.10 _____	45
Figura 5.13 – Valor máximo da corrente de despolarização $I_{máx}$ da relaxação ρ em função do campo de polarização E_p da amostra de PU variando o campo conforme mostrado no gráfico da figura 5.11. _____	46
Figura 5.14 – TSDC da amostra de PU realizado com eletrodo bloqueante para um campo de 10KV/cm _____	46
Figura 5.15 – Curva de TSDC para as amostras de PANI, PU, blendas 90/10 e 80/20 _____	47
Figura 5.16 - TSDC para diferentes campos de polarização para a blenda 90/10. O quadro em destaque na figura, mostra a linearidade da corrente máxima com o campo _____	48
Figura 5.17 – Termogramas de DSC dos filmes do PU e blendas _____	48
Figura 5.18 – Difractometria de raios-X para filmes de PU e de blendas _____	49
Figura 5.19a - Variação da constante dielétrica real em função da temperatura	

	para diferentes frequências para a blenda 90/10_____	49
Figura 5.19b	- Variação da constante dielétrica imaginária em função da temperatura para diferentes frequências para a blenda 90/10_	50
Figura 5.20a	- Variação da constante dielétrica real em função da temperatura para diferentes frequências para a blenda 80/20_____	50
Figura 5.20b	- Variação da constante dielétrica imaginária em função da temperatura para diferentes frequências para a blenda 80/20_____	51
Figura 5.21-	Diagrama do tipo não Arrhenius para a transição vítrea da blenda 90/10_____	51
Figura 5.22-	Diagrama do tipo não Arrhenius para a transição vítrea da blenda 80/20_____	52
Figura 5.23	- Espectro de absorção de uma blenda na composição 99,8/0,2, dopada em solução aquosa de DBSA acrescentada de 166% em volume de DMF_____	54
Figura 5.24	- Espectro de absorção de uma blenda na composição 99,8/0,2, dopada em solução aquosa de DBSA acrescentada de 233% em volume de DMF_____	54
Figura 5.25	- Espectro de absorção de uma blenda na composição 99,8/0,2, dopada em solução aquosa de DBSA acrescentada de 100% em volume de DMF_____	55
Figura 5.26	- Espectro de absorção de uma blenda na composição 99,8/0,2, dopada em solução aquosa de DBSA 0,3 M_____	55
Figura 5.27	- Condutividade em função do conteúdo de PANI na blenda em massa_____	56

LISTA DE ABREVIATURAS

PU-	Poliuretano
PANI-	Polianilina
BE-	Base de esmeraldina
SE-	Sal de esmeraldina
NMP-	N-Metilpirrolidona
DMF-	N, N - Dimetilformamida
TSA	Ácido p-tuluenosulfônico
HCl-	Ácido clorídrico
DBSA-	Ácido dodecilbenzenosulfônico
TSDC-	Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada
T_a -	Temperatura inicial
T_p -	Temperatura de polarização
E_p -	Campo de polarização
t_p -	Tempo de polarização
T_0 -	Temperatura abaixo das relaxações de interesse
t_c -	Tempo de curto-circuito na isotérmica temperatura T_0
E_p -	Campo de polarização
DSC-	Calorimetria Diferencial de Varredura
DS-	Espectroscopia Dielétrica
UV-Vis-NIR-	Ultravioleta-visível-infravermelho-próximo

LISTA DE SÍMBOLOS

β_1 -	Taxa de aquecimento constante de 3°C por minuto
β_2 -	Taxa média de resfriamento de 1,5°C por minuto
β -	Taxa de aquecimento constante de 2°C por minuto
σ	Condutividade elétrica



CAPÍTULO 1

1 – Introdução

Materiais poliméricos são utilizados atualmente em grande escala, em diversos setores da economia mundial como, por exemplo, em indústria automobilística, indústria naval, aeroespacial, construção civil, eletrônicos, etc. Muitas pesquisas estão sendo desenvolvida para a obtenção e produção de novos materiais poliméricos que venham atender as necessidades requerida por estes setores. Na industria elétrica os materiais poliméricos tem sido usado principalmente em aplicações de isolamento elétrico por apresentarem baixos valores para a condutividade elétrica e perda dielétrica, e altos valores para a constante e rigidez dielétrica. Encontra-se também no mercado, compósitos poliméricos com condutividade elétrica na faixa dos semicondutores e condutores. Esses materiais geralmente são solicitados onde o acúmulo de carga eletrostática e indesejável, como exemplos podem citar salas com piso especial para armazenamento de substâncias inflamáveis, sapatos especiais para evitar acúmulo de cargas em pessoas, luvas para manuseio de componentes especiais etc. Eles também são usados como protetores para armazenamento e transporte de componentes elétricos ou pós explosivos. Para blindagem contra interferência eletromagnética, condutividades superiores a 10^{-2} S/cm normalmente é requerida^[1]. Com a descoberta dos chamados polímeros condutores^[2] vislumbrou-se a possibilidade de se obter plásticos com condutividade próxima dos metais com a vantagem de possuírem densidades bem menores e serem muito mais fáceis de serem processados. Condutividade da ordem de 10^2 S/cm foram obtidos com polímeros intrinsecamente condutores^[3,4] mas o fato de possuírem pobre propriedade mecânica tem limitado o seu uso em algumas aplicações tecnológicas. No entanto a combinação de propriedades mecânicas e elétricas de blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais potencializam aplicações que os polímeros individuais não são adequados. A vantagem de usar polímeros condutores para fazer blendas em vez de usar aditivos como o negro de fumo e partículas metálicas esta no fato de que a condutividade pode ser ajustada para determinada aplicação, além de reduzir



a quantidade de aditivo. Em alguns casos os compósitos com condutores intrínsecos podem ser transparentes o que não é possível com o negro de fumo e partículas metálicas.

Este trabalho teve como objetivo obter filmes de poliuretano (PU) derivada do óleo de mamona e blendas de poliuretano com polianilina pelo método "casting" e caracterizá-los eletricamente. Para isto foram utilizadas as técnicas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC), Espectroscopia Dielétrica (DS) e as técnicas auxiliares de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), UV-Vis-NIR e difratometria de raios-X.

No capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica sobre poliuretano, polímeros condutores (em particular da polianilina) e sobre blendas poliméricas condutoras. No capítulo 3 é descrito os sistemas e as técnicas de medidas usadas no desenvolvimento do trabalho. A síntese da polianilina, preparação e obtenção dos filmes de PU e das blendas, estão descritos no capítulo 4. Resultados e discussões das propriedades elétricas das blendas e do poliuretano é apresentado no capítulo 5. Finalizando, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho.



CAPÍTULO 2

2- Revisão bibliográfica

2.1 – Poliuretano

Os poliuretanos são polímeros caracterizados pela presença do grupo uretano. Estes polímeros são bastante versáteis^[5] podendo se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termorrígido, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não. O tipo de poliuretano vai depender da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero.

O grupo uretano é produto da reação química entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila (figura 2.1).

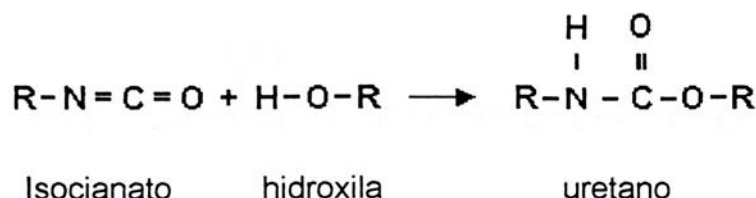


Figura 2.1 – Reação química para a obtenção do grupo uretano.

Estes polímeros são obtidos pela polimerização de um polioliol com compostos contendo grupos isocianato, como exemplificado na figura 2.2.

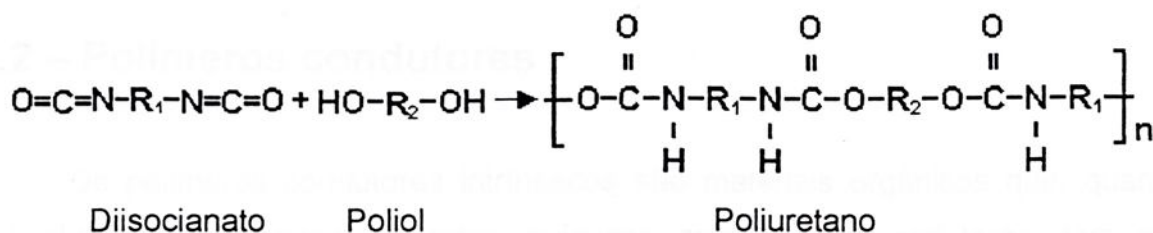


Figura 2.2 - Exemplo da reação química para obtenção do poliuretano.

Devido à alta reatividade dos grupos isocianatos, é feito uma pré-polimerização com um polioliol, conseqüentemente aumentando sua massa molecular.

Uma percentagem de isocianato permanece livre para posteriormente reagir com o polioli final, obtendo-se a poliuretano.

Os compostos contendo grupos isocianatos são encontrados em duas classes distintas: os aromáticos, onde os mais utilizados são o Difenilmetano (MDI) e o Tolueno diisocianato (TDI), e os alifáticos, sendo os mais utilizados o Hexametileno diisocianato (HDI) e o Isofurona diisocianato (IPDI)^[6].

O óleo de mamona é considerado um polioli poliéster natural trifuncional^[6]. Ele é composto de 89% de triglicéride do ácido ricinoléico e apresenta em sua estrutura molecular um grupo OH no 12º carbono. Sua fórmula estrutural é representada na figura 2.3.

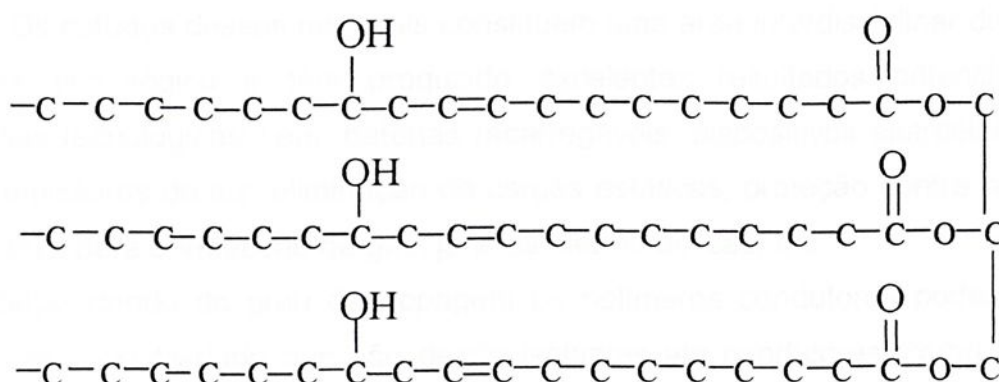


Figura 2.3 - Fórmula estrutural da molécula de triglicéride do ácido ricinoléico^[6]

O pré-polímero usado neste trabalho, foi sintetizado a partir do MDI e o polioli utilizado foi o derivado do óleo de mamona. A síntese foi feita pelo grupo de química tecnológica de polímeros do Instituto de Química de São Carlos –USP.

2.2 – Polímeros condutores

Os polímeros condutores intrínsecos são materiais orgânicos que, quando expostos a determinados agentes químicos oxidantes ou redutores, tem sua condutividade aumentada em muitas ordens de grandeza, podendo atingir, em alguns casos especiais, valores de condutividade típicos de metais.

A descoberta dessa nova classe de materiais foi realizada por Shirakawa et al.^[2] em 1977, quando mostraram ser possível aumentar a condutividade do poliacetileno na forma semiconductor ($\sigma = 10^{-5}$ S/cm) pela exposição de agente

químico (por exemplo, o iodo), tornando condutor elétrico intrínseco ($\sigma = 10^2$ S/cm). Mas devido a sua elevada instabilidade em condições ambientais e a sua improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade), o seu uso em aplicações tecnológicas é muito limitado.

Após a descoberta do poliacetileno como condutor, outros polímeros conjugados como polifenileno, polipirrol, politiofeno e as polianilinas mostraram ter propriedades semelhantes. Contudo, foi a polianilina (PANI) e seus derivados que apresentaram as maiores possibilidades de aplicações, devido a sua excelente estabilidade química no estado dopado em condições ambientais, solubilidade, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem.

Os estudos desses materiais constituem uma área interdisciplinar de grande interesse tecnológico e têm produzido excelentes resultados potencializando aplicações tecnológicas^[7] em: baterias recarregáveis, dispositivos eletroeletrônicos, diodos emissores de luz, eliminação de cargas estáticas, proteção contra corrosão, membranas para permeação de gás, janelas eletrocromáticas, etc.

Dependendo do grau de dopagem os polímeros condutores podem atingir valores de condutividade que vão desde isolantes até condutores, como ilustra a figura 2.4.

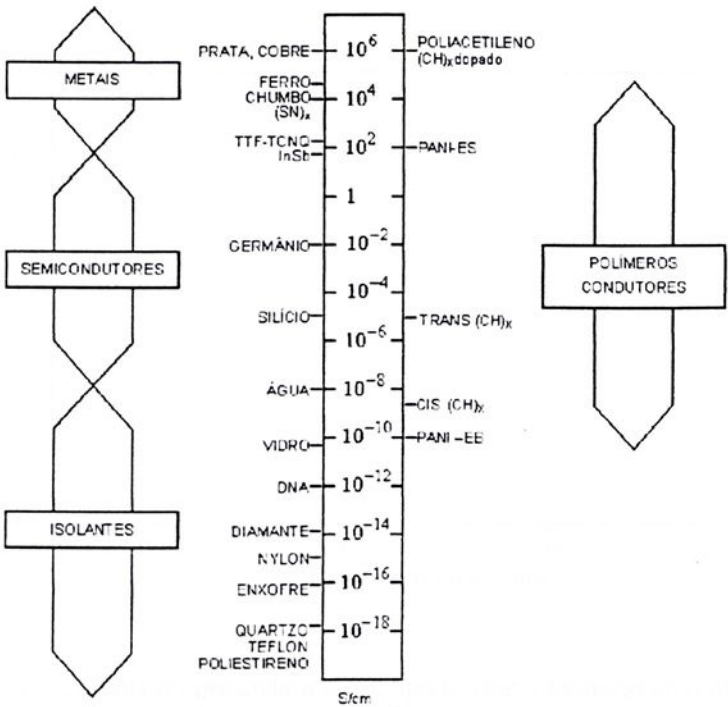


Figura 2.4 – Comparação de diversos materiais segundo seus valores de condutividade elétrica^[3].

2.2.1 Polianilina

A polianilina na base esmeraldina (BE) apresenta cor azul e sua forma estrutural esta representada na figura 2.5. A condutividade neste estado, isto é, não dopado é da ordem de 10^{-10} S/cm. O seu espectro de absorção na região UV-Vis-NIR, mostrado na figura 2.6, apresenta duas bandas de absorção, uma em torno de 325 nm, atribuída a transição $\pi.\pi^*$ dos anéis benzenóides^[8,9] e a segunda em torno de 634 nm atribuída à transição do éxciton molecular que está relacionada com transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides^[9].

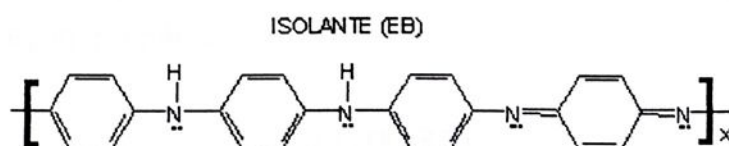


Figura 2.5- Estrutura química da polianilina na forma isolante (base esmeraldina).

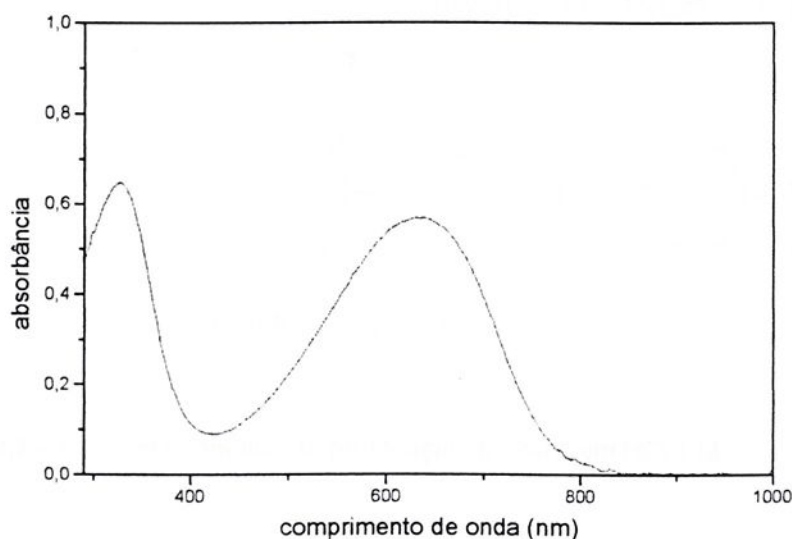


Figura 2.6- UV-Vis-NIR da polianilina não dopada (base esmeraldina) dissolvida em NMP.

2.2.2 – Dopagem da polianilina

A polianilina, quando dopada com ácidos protônicos tem sua condutividade aumentada de mais de 10 ordens de grandeza. Esta dopagem ocorre sem alterar o número de elétrons (estado de oxidação ou redução) da cadeia polimérica. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (BE) resulta na formação de defeitos na cadeia (polarons). Este processo é reversível, isto é, a polianilina volta a seu estado isolante quando é exposta a uma solução básica, como por exemplo, em hidróxido de amônio 0,1 molar (NH_4OH 0,1 M). Na figura 2.7 apresenta-se o esquema do processo de dopagem da polianilina usando como ácido dopante o HCl. Neste caso a condutividade da PANI pode variar de 10^{-10} até 10^0 S/cm, dependendo do pH da solução do dopante^[4] como mostra a figura 2.8. Esse tipo de dopagem é chamado de dopagem primária.

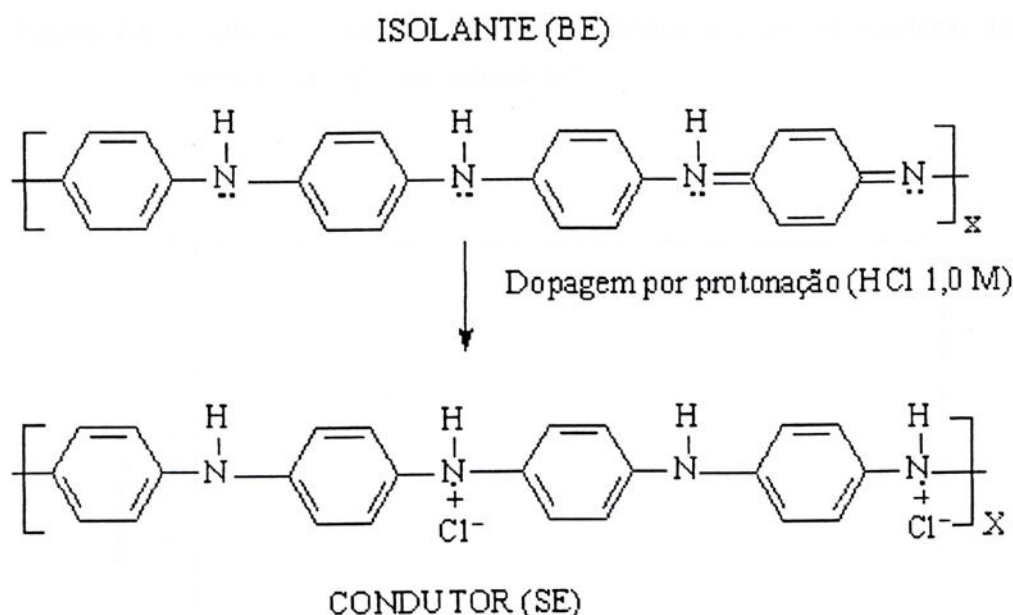


Figura 2.7 – Esquema genérico da protonação da PANI em HCl 1 M^[3].

A polianilina dopada, conhecida como sal de esmeraldina, apresenta bandas de absorção, como ilustra a figura 2.9 em 337nm (3,67 eV) que é atribuído à transição $\pi \cdot \pi^*$ dos anéis benzenóides, e em 429nm (2,88 eV) e em 804nm (1,53 eV), correspondentes às bandas que são interpretadas como excitação para a banda de

polaróns formados pela protonação^[8,9]. Neste estado a polianilina apresenta uma cor verde escura.

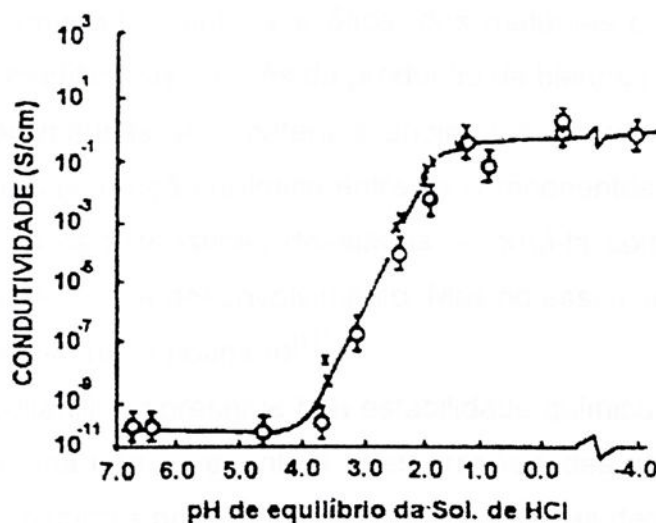


Figura 2.8. - Relação entre a condutividade elétrica e o pH de equilíbrio da solução dopante de HCl para polianilina^[3].

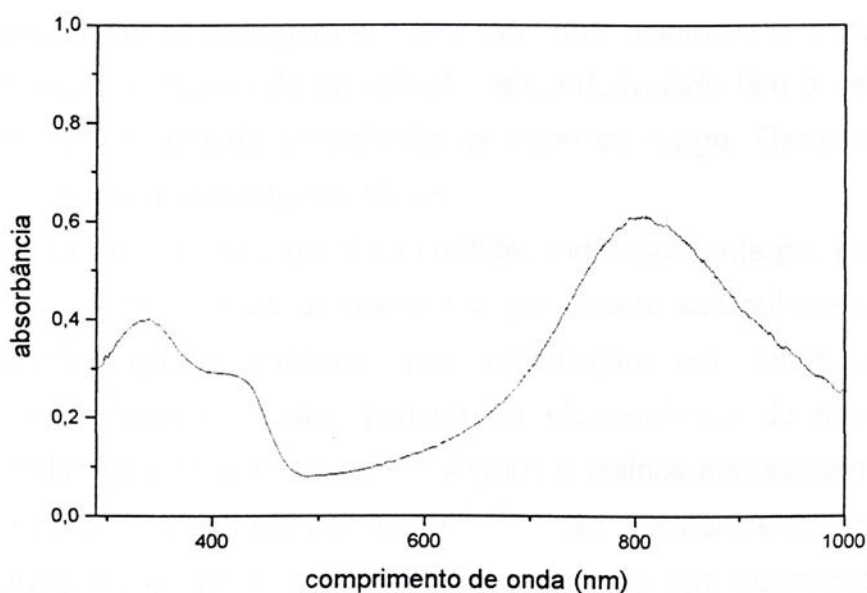


Figura 2.9 - UV-Vis-NIR da polianilina dissolvida em NMP dopada com TSA.

2.3 - Blendas poliméricas

Com a descoberta dos polímeros condutores, além das propriedades mecânicas, as propriedades elétrica e ótica, dos materiais poliméricos podem ser significativamente modificadas através da produção de blendas.

Blendas poliméricas são materiais originários da mistura de dois ou mais polímeros sem que haja reação química entre os componentes poliméricos^[10]. Obter uma blenda com as características desejadas e torná-la comercial, demanda um tempo grande de pesquisa e desenvolvimento. Mesmo assim, ainda fica mais barato do que desenvolver um novo polímero^[11].

Embora a polianilina apresente boa estabilidade química e alta condutividade, os filmes de polianilina não apresentam boas propriedades mecânicas e isto é um fator limitante para algumas aplicações tecnológicas. Uma das formas de contornar este problema é fazer blendas com outros polímeros que apresentam boas propriedades mecânicas. Uma das vantagens de se obter blendas com polianilina em relação aos típicos compósitos termoplásticos que usam carga (material adicionado) para aumentar a condutividade (como o negro de fumo, por exemplo), está no fato que é possível controlar a condutividade da blenda usando diferentes ácidos protônicos, nível de dopagem e quantidade de polianilina na blenda. Para os compósitos com carga, abaixo da percolação, a condutividade tem o valor próximo da matriz e quando acima da percolação, próximo da carga. Geralmente não é possível obter condutividades intermediárias.

As blendas de um modo geral são obtidas industrialmente por processos de misturas mecânicas. As blendas de polianilina geralmente são obtidas por solução (conhecido como método *casting*), por reticulação em redes poliméricas interpenetrantes ou pela oxidação química ou eletroquímica do monômero na presença dos polímeros convencionais^[7,10]. Alguns trabalhos apresentam resultados de blendas de polianilina obtidas por fusão^[12,13,14]. Na literatura encontra-se vários trabalhos relativos a blendas e compósitos de polianilina com polímeros isolantes, onde se obtém um novo material com alto valores de condutividade para baixa percolação^[15,16,17,19,20]. Como exemplo pode-se citar a blenda obtida por YANG et al^[18] pelo método *casting* em substrato de vidro com poli(metacrilato de metila) (PMMA) dopadas com canforsulfônico (Pani-CSA), usando o m-cresol como

solvente. A condutividade elétrica encontrada foi de aproximadamente 1 S/cm, para baixas quantidades de massa de PANI-CSA (2% m/m). Para um conteúdo de 10% de PANI-CSA na blenda a condutividade foi de aproximadamente 10 S cm^{-1} . Olinga et al^[19] também obtiveram blendas de PANI com PMMA com baixa percolação pelo método *casting*. Neste caso o ácido usado como dopante foi “1,2-Benzenodicarboxílico, 4-Sulfo,1,2-Di(2-etilhexil) ester” (DEHEPSA), o solvente foi ácido dicloroacético. O PMMA foi usado o plastificante dibutilftalato (DBP). Condutividade de 1 S/cm foi alcançada para 1%(m/m) de Pani na blenda. Na maioria dos casos^[21 - 25,7] a percolação é superior a 5% e a condutividade máxima alcançada na blenda ocorre acima de 10%.

Na literatura encontra-se vários trabalhos onde se obtém blendas e compósitos de poliuretano sintético com polianilina. Entre os mais recentes pode ser citados as referências [26,27,28,7]. Esse número é muito reduzido quando se trata de blendas e compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona ^[23,24,29,30]. A blenda obtida neste trabalho foi pelo método *casting*, usando a poliuretana derivada do óleo de mamona com polianilina.



CAPÍTULO 3

3 – Sistemas e técnicas experimentais

Para as medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC), Espectroscopia Dielétrica (DS), Método de duas pontas para medida de condutividade, foram utilizadas amostras na forma de filmes metalizados por evaporação, nas duas faces com ouro para evitar oxidação (principalmente para as amostras dopadas). As metalizações foram feitas a vácuo de aproximadamente 10^{-5} Torr, utilizando uma evaporadora fabricada pela Cooke Vacuum Products – modelo CVE 301 ESP. A área metalizada, em forma circular, foi de aproximadamente $0,64 \text{ cm}^2$ e a área da amostra, maior que $2,5 \text{ cm}^2$. A figura 3.1 mostra um desenho representativo da amostra metalizada.

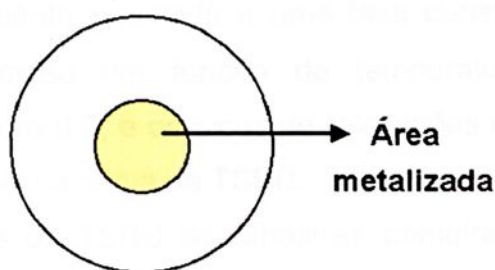


Figura 3.1 – Amostra metalizada em ambas faces para medidas com as técnicas TSDC, DS e pelo Método de duas pontas para medida de condutividade.

3.1 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada

A técnica TSDC tem sido extensivamente usado para o estudo de relaxações em materiais poliméricos^[31,32,33]. A origem do processo de relaxação é um tanto complexa, devido principalmente aos diversos processos microscópicos que dão origem à polarização^[31,34,35], tais como: polarização por indução dipolar,

alinhamentos de dipolos permanentes, migração de vacância iônica ou íons, deslocamentos de buracos ou elétrons armadilhados, excesso de carga injetada dos eletrodos, polarização interfacial principalmente quando se tem compósitos e blendas, etc. Embora o procedimento da técnica seja simples, segundo o diagrama das etapas das medidas apresentada na figura 3.2 e o esquema do sistema de medida na figura 3.3, a interpretação dos resultados não é tão fácil.

Esta técnica pode ser descrita da seguinte maneira: a amostra na forma de filme, metalizada em ambas faces (no formato de capacitor) é colocada entre os eletrodos no interior de um criostato com temperatura controlada, inicialmente a amostra em curto-circuito (a chave **C** ligada no ponto 2, figura 3.3) é aquecida a partir da temperatura (T_a) a uma taxa constante (β_1) até uma temperatura de polarização (T_p) onde um campo elétrico de polarização (E_p) (a chave **C** ligada no ponto 1, figura 3.3) é aplicado na amostra durante um intervalo de tempo (t_p) como mostra a figura 3.2. A partir de t_p a amostra é resfriada a uma taxa média (β_2), com o campo aplicado até uma temperatura (T_0). Nesta temperatura o sistema de medida é colocado em curto circuito durante um intervalo de tempo (t_c) e em seguida a amostra é então novamente aquecida a uma taxa constante (β), e a medida da corrente de despolarização em função da temperatura é realizado por um eletrômetro como na figura 3.3, e os picos de relaxações característicos do material estudado são observadas na curva de TSDC.

Para as medidas de TSDC as amostras primeiramente passaram por um tratamento térmico a vácuo de 120°C durante 60 minutos no sistema de TSDC, para eliminar possível solvente residual. Todas as medidas foram realizadas segundo o esquema apresentado na figura 3.2, com os seguintes valores constantes: $T_a = 27^\circ\text{C}$, $\beta_1 = 3^\circ\text{C/minuto}$, $T_p = 120^\circ\text{C}$, $t_p = 30$ minutos, $\beta_2 \cong -1.5^\circ\text{C/minuto}$, $T_0 = -110^\circ\text{C}$, $t_c = 35$ minutos, $\beta = 2^\circ\text{C/minuto}$ e o campo elétrico de polarização aplicado E_p foram utilizados diferentes valores em determinadas medidas, dependendo do objetivo de cada experimento. A figura 3.3 ilustra o esquema do sistema de medida TSDC:

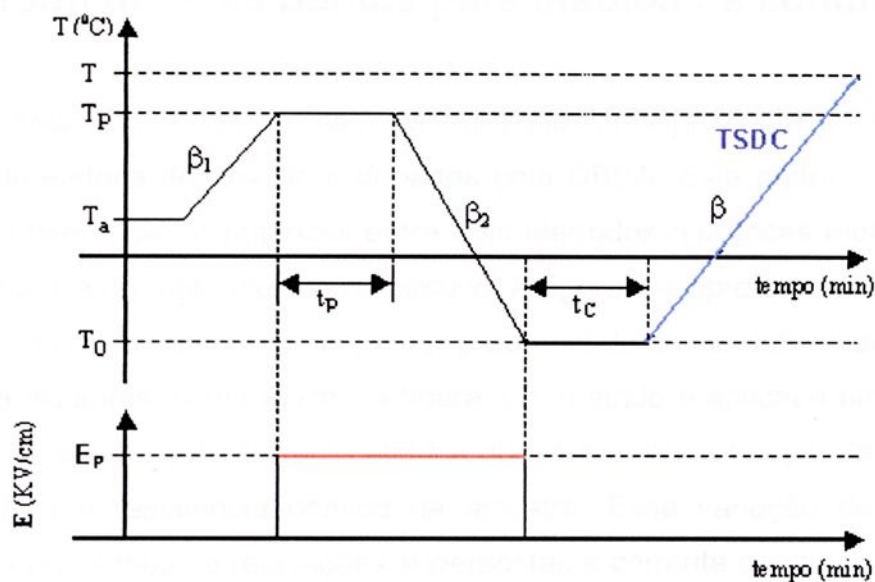


Figura 3.2 – Diagrama das etapas das medidas de TSDC.

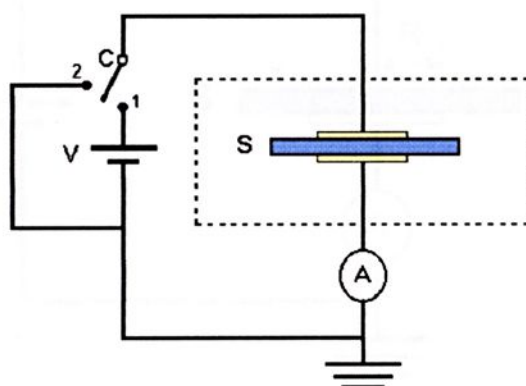


Figura 3.3 – Esquema do sistema de medida de Corrente de Despolarização Termicamente Estimada TSDC. A é o eletroímã, S a amostra, V a fonte de tensão, C a chave e a linha tracejada é o criostato.

Neste trabalho o criostato utilizado foi fabricado pela Toyoseiki, sendo sua temperatura controlado por um controlador programável de temperatura também da marca Toyoseiki. A fonte de tensão utilizada foi a modelo 247 HVS fabricada pela Keithley e o medidor de corrente um eletroímã da Keithley modelo 610C.

3.2 – Método de duas pontas para medida de condutividade

O método de duas pontas foi utilizado principalmente para medir a condutividade elétrica de amostras dopadas com DBSA. Este método consiste na aplicação de diferença de potencial entre dois eletrodos nas faces metalizadas da amostra e medir a corrente elétrica no circuito. A figura 3.4 apresenta o esquema do circuito utilizado no método de duas pontas para medida de condutividade.

Para isolantes, como mostra a figura 3.5, quando é aplicada uma diferença de potencial V , origina uma corrente elétrica que decai com o tempo até o valor $I_0 = V/R$, onde R é a resistência ôhmica da amostra. Essa variação de corrente é atribuída aos processos de relaxações superpostas à corrente de condução ôhmica. Muitas vezes a corrente leva horas para atingir o valor estacionário. No caso das blendas dopadas utilizadas, a corrente praticamente não varia com o tempo.

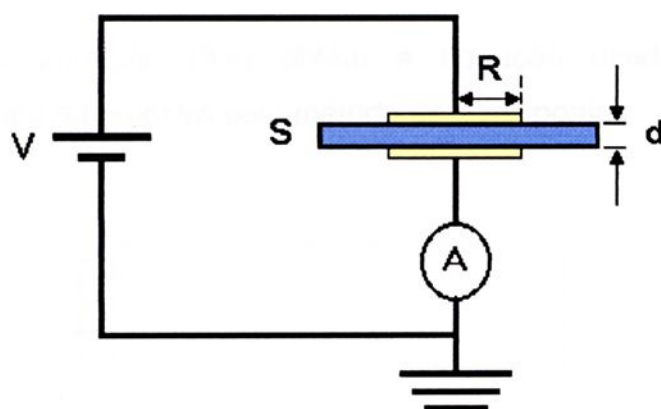


Figura 3.4 – Esquema de medida do método de duas pontas para a medida de condutividade. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro, S a amostra, R o raio da área circular metalizada e d é a espessura da amostra.

No estado estacionário, a densidade de corrente que circula no circuito é dada por:

$$J_C = I_0 / A \quad (3.1)$$

onde I_0 é a corrente estacionária e A é a área metalizada. A densidade de corrente também pode ser dada por:

$$J_C = \sigma \times E_p \quad (3.2)$$

onde σ é a condutividade elétrica e E_p é o campo elétrico aplicado na amostra. Para a amostra com uma espessura d submetida a uma diferença de potencial V , o campo elétrico pode ser escrito como:

$$E = V/d \quad (3.3)$$

Igualando as equações (3.1) e (3.2), substituindo E_p da equação (3.1) e isolando σ , tem-se:

$$\sigma = \frac{I_0 \times d}{A \times V} \quad (3.4)$$

A partir da equação (3.4) obtém a equação usada para calcular a condutividade elétrica da amostra pelo método de duas pontas.

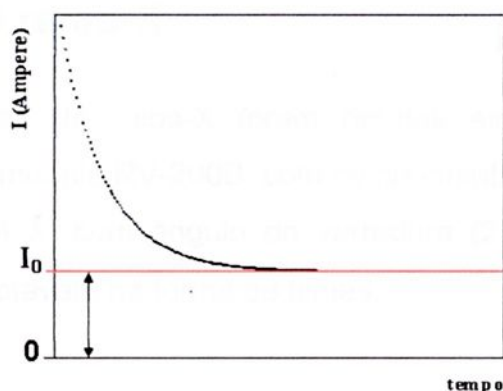


Figura 3.5 – Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução.

3.3 – Calorimetria Diferencial por Varredura

Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica muito usada para medir transições principalmente em materiais poliméricos.

O equipamento de DSC utilizado neste trabalho foi fabricado pela TA Instrument, modelo MDSC2920.

Para as análises uma quantidade entre 10 e 15 mg de amostras foram colocadas em placas de alumínio hermeticamente fechadas e aquecidas a uma taxa constante de 10°C por minuto, num intervalo de temperatura de -100°C a $+150^{\circ}\text{C}$.

3.4 – Espectroscopia Dielétrica

Nas medidas de espectroscopia dielétrica (DS) todas as amostras foram estudadas num intervalo de frequência de 1K a 1MHz. O equipamento utilizado foi um analisador de impedância da marca Hewlett Packard, modelo 4192A.

3.5 – Espectroscopia no UV-Vis-NIR

Os espectros na região UV-Vis-NIR foram obtidos através de um espectrofotômetro marca VARIAN modelo 50.

3.6 - Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro marca RIGAKU-R/OTOFLEX modelo RV-200B, com comprimento de onda característico do cobre $K\alpha$ igual a $1,54 \text{ \AA}$, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 40° . Todas as amostras analisadas estavam na forma de filmes.

CAPÍTULO 4

4 – Experimental

4-1 – Síntese química da polianilina

A polianilina foi sintetizada quimicamente utilizando-se monômero em excesso^[36] com a razão molar monômero/oxidante 4:1.

Os produtos químicos utilizados na síntese química da PANI tais como: ácidos, bases, e agente oxidante, foram adquiridos da Merk e Aldrich. O monômero anilina ($C_6H_5NH_2$) foi adquirido da Sigma e destilados sob vácuo para eliminar os produtos de oxidação e impurezas.

O procedimento utilizado para realizar a síntese foi o seguinte: o agente oxidante peroxidissulfato de amônio (11,5g) foi dissolvido em 200ml de HCl 1,0 M sob agitação constante e resfriado a 0°C. O monômero (20 ml) foi dissolvido em 300 ml de HCl 1,0 M e também sob agitação constante e resfriado a 0°C. Depois de resfriadas as soluções, adicionou lentamente a solução contendo agente oxidante na solução contendo monômero, mantendo sob agitação constante e a temperatura entre 0 e 2°C. Após 2 horas de reação (polimerização), a solução foi filtrada e lavada com aproximadamente 2 litros de HCl 1,0 M. Esta quantia de solução já é suficiente para que o resíduo da lavagem ficasse incolor. O produto obtido na forma de pó apresenta uma cor verde escura, que é característica do polímero no estado condutor (sal de esmeraldina). Para a desdopagem, misturou o sal de esmeraldina em um litro de solução básica de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1 M e deixada sob agitação constante à temperatura ambiente por 16 horas. Em seguida a solução foi filtrada e lavada com NH_4OH 0,1 M até que o resíduo ficasse incolor. Neste estágio, o pó apresenta uma cor azul escuro, característica do polímero no estado não dopado (base de esmeraldina). Em seguida, o pó desdopado foi colocado para secar sob vácuo dinâmico por 24 horas. Na figura 4.1 tem-se o diagrama esquemático da síntese da polianilina.



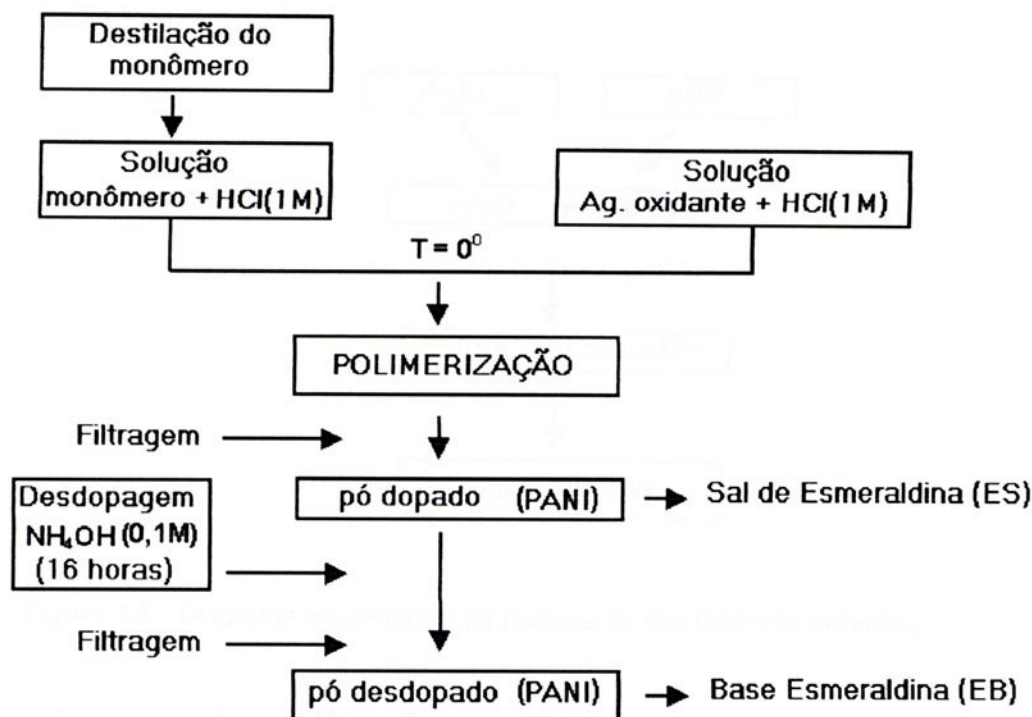


Figura 4.1 – Diagrama esquemático da síntese química da Polianilina.

4.2 – Preparação das amostras

4.2.1 – Filmes de polianilina

Filmes de polianilina foram processados pelo método “casting”. Primeiramente a polianilina foi dissolvida em NMP numa concentração de 2%. Em seguida um volume de 2,5ml dessa solução foi espalhada na superfície de lâminas de vidro de 7,5 x 2,5 cm, previamente colocadas no interior de uma estufa (com exaustão). A temperatura foi elevada para 55°C e mantida durante 12 horas, para evaporação do solvente. Com o término deste processo, as lâminas com os filmes foram imersos em água (temperatura ambiente) por aproximadamente 30 minutos, para que os filmes desprendessem das lâminas de vidro. Em seguida os filmes foram colocados entre folhas de papel e sob peso (objeto com uma massa de aproximadamente 500 g) na temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas, para garantir sua planaridade. Os filmes assim obtidos apresentavam uma espessura de aproximadamente de 20µm. Na figura 4.2 tem-se um simples diagrama esquemático da preparação dos filmes de polianilina.

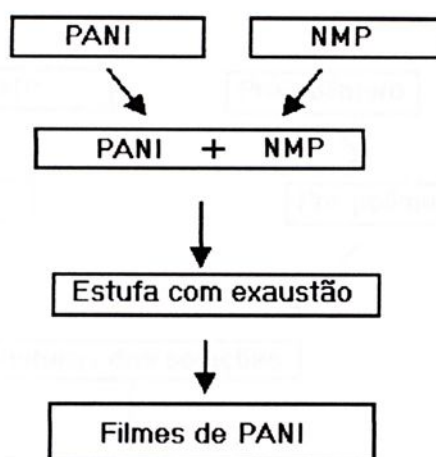


Figura 4.2 – Diagrama esquemático da preparação dos filmes de polianilina.

4.2.2 – Filmes de poliuretano

Para a obtenção destes filmes, foi usado o poliuretano derivado do óleo de mamona, fornecidos na forma de pré-polímero (F-329) e o polioli (21L), pelo Grupo de Química Analítica e Tecnológica de Polímeros do Instituto de Química da USP de São Carlos. Os filmes de PU foram obtidos da seguinte maneira: o pré-polímero e o polioli previamente pesados em béqueres separados e obedecendo a estequiometria de para cada 10 gramas de pré-polímero usa-se 7 gramas de polioli, foram misturados com o solvente NMP separadamente. A relação usada foi de um grama de PU (soma das massas do pré-polímero e polioli) para 13,9 ml de NMP. Em seguida, essas soluções foram misturadas e derramadas na superfície de lâminas de vidro de 7,5 x 2,5 cm previamente colocadas no interior de uma estufa (com exaustão). A temperatura foi elevada para 70°C e mantida constante durante 15 horas, para evaporação do solvente. Com o término deste processo, as lâminas com os filmes foram imersos em água (temperatura de aproximadamente 60°C) por aproximadamente 30 minutos, para que os filmes desprendessem das lâminas de vidro. Em seguida os filmes foram colocados entre folhas de papel e sob peso (objeto com uma massa de aproximadamente 500 g) na temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas, para garantir sua planaridade. Os filmes assim obtidos apresentavam uma espessura de aproximadamente 60 µm. A figura 4.3 apresenta um diagrama esquemático da preparação dos filmes de PU.

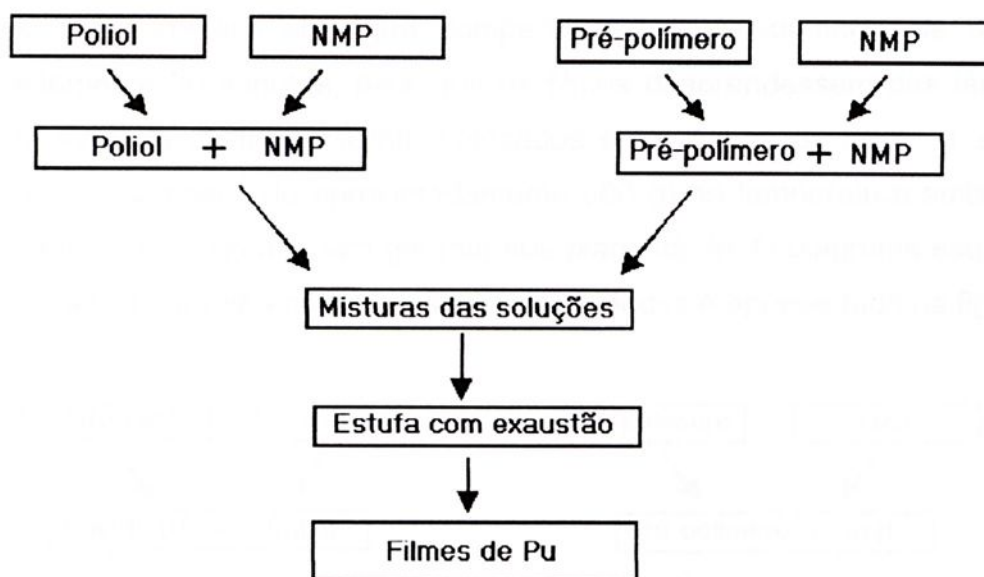


Figura 4.3 – Diagrama esquemático da preparação dos filmes de PU.

4.2.3 – Filmes de blendas

A anotação da forma PU/PANI significa a porcentagem de massa da PU seguida da PANI para descrever a composição da blenda. Por exemplo, a blenda 90/10, implica que 90% da massa da blenda é constituída da massa do polímero PU, e 10% da massa da blenda é constituído da massa do polímero PANI. A estequiometria 10/7, em massa de pré-polímero/poliol, foi obedecida em todas as composições das blendas.

Os filmes da mistura de poliuretano com polianilina foram obtidos da seguinte maneira: primeiramente dissolveu-se a PANI em NMP na concentração de 2%. Dependendo da composição da blenda, esta solução foi diluída adequadamente e misturada com o polioli previamente pesado e deixado sob agitação constante por aproximadamente 10 minutos. Paralelamente 0,5 ml de NMP foi misturado com o pré-polímero e também foi deixado em agitação constante por aproximadamente 2 minutos. Em seguida a solução polioli/PANI/NMP foi misturada com a solução pré-polímero/NMP e deixada em agitação por mais 2 minutos. A solução resultante foi colocada sobre lâminas de vidro de 7,5 x 2,5 cm previamente colocadas no interior

de uma estufa (com exaustão), e a temperatura elevada para 70°C e mantida por 15 horas para evaporação do solvente. Com o término deste processo, as lâminas com os filmes foram imersos em água (temperatura aproximadamente de 60°C) por aproximadamente 30 minutos, para que os filmes desprendessem das lâminas de vidro. Em seguida os filmes foram colocados entre folhas de papel e sob peso (objeto com uma massa de aproximadamente 500 g) na temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas, para garantir sua planaridade. O diagrama esquemático do procedimento para obtenção dos filmes das blendas é apresentado na figura 4.4.

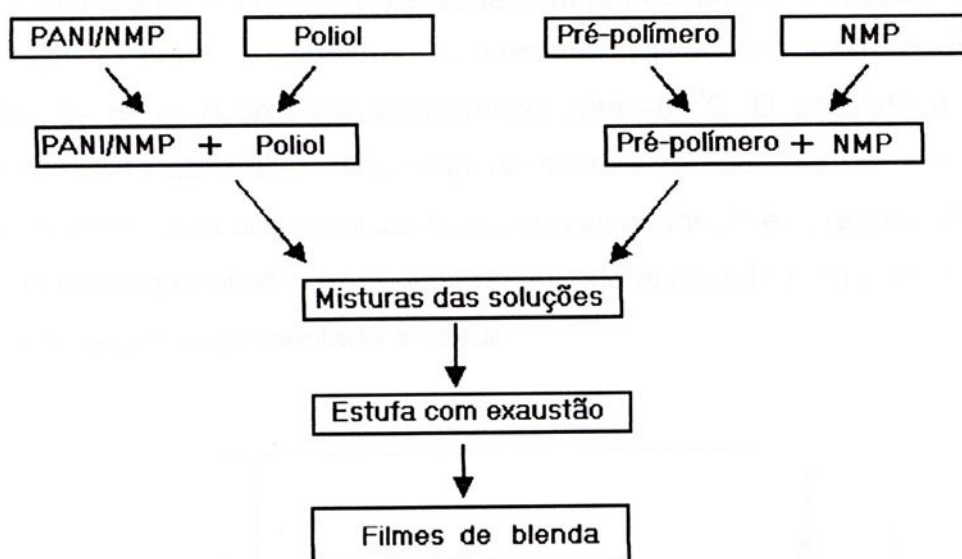


Figura 4.4 – Diagrama esquemático do procedimento para obtenção dos filmes das blendas.

4.3 – Dopagem

O ácido utilizado, dodecilbenzenosulfônico (DBSA), foi adquirido da Aldrich na forma de sal. Após o processo de troca iônica, obteve-se uma solução aquosa ácida de DBSA com concentração de 0,3 M. Esta solução foi misturada então com DMF em diferentes proporções. A dopagem dos filmes foi feita imergindo-os nesta solução final.

CAPÍTULO 5

5 - Resultados e discussões

5.1. – TSDC para a amostra PU

Na figura 5.1 mostra o termograma da curva de TSDC obtido de uma medida realizada com a amostra de PU polarizada com um campo de 10 kV/cm. Três picos de relaxações foram observados; o primeiro, de menor intensidade o qual denominou-se de α , ocorre em aproximadamente -61°C . O segundo e o terceiro ocorrem em torno de -5°C e 70°C respectivamente, sendo este último o de maior intensidade. Estes dois últimos picos foram denominados ρ^* e ρ , respectivamente. O objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo detalhado para verificar a origem da relaxação α que é apresentado a seguir.

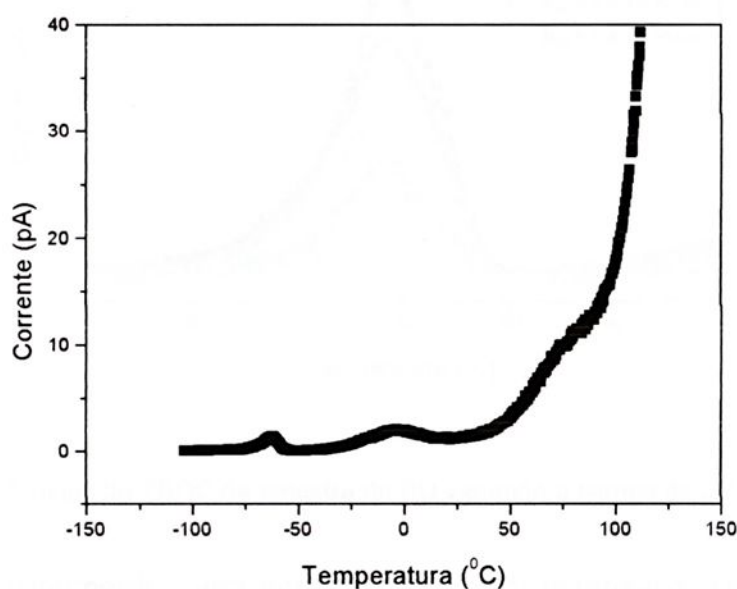


Figura 5.1 –Termograma da curva de TSDC obtido de uma medida da amostra de PU polarizada com um campo de 10 kV/cm.

5.1.1 – Análise da primeira relaxação (relaxação α)

Na figura 5.2, tem-se o espectro de TSDC para uma mesma amostra de PU que foi polarizada em diferentes campos: $E_{P1} = 10$ kV/cm, $E_{P2} = 20$ kV/cm, $E_{P3} = 30$ kV/cm, $E_{P4} = 40$ kV/cm e $E_{P5} = 50$ kV/cm. Observa-se que a intensidade da corrente de despolarização aumenta com o aumento do campo de polarização. Para a relaxação α os valores de intensidade máxima da corrente de despolarização $I_{m\acute{a}x}$ em função do campo de polarização possuem um comportamento linear, como mostra a figura 5.3. Observa-se ainda que esta relaxação ocorre na mesma temperatura independente do valor do campo de polarização. Esse comportamento é característico de uma relaxação dipolar^[33,37].

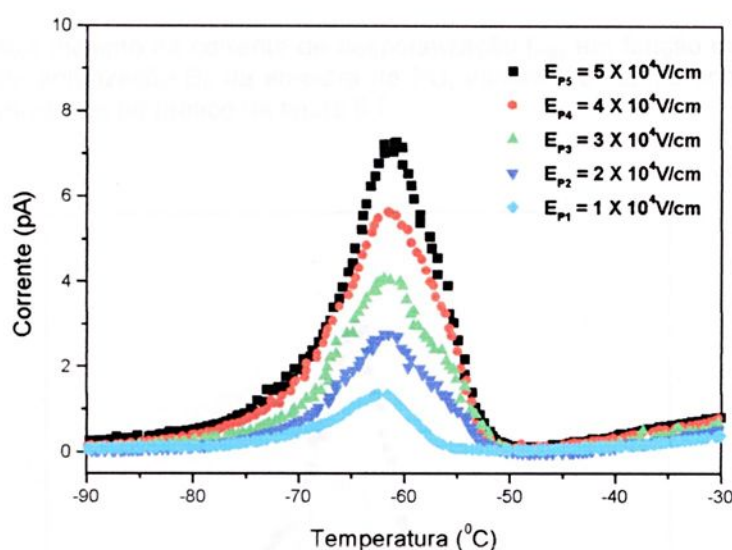


Figura 5.2 – Medidas de TSDC da amostra de PU variando o campo de polarização.

Em outro experimento, uma amostra de PU foi polarizada, com um campo de polarização de 10 kV/cm, e a corrente de despolarização termicamente estimulada foi obtida e está mostrada na curva vermelha do gráfico na figura 5.4. Em seguida a amostra foi novamente polarizada na mesma condição anterior e a medida de corrente foi então realizada com o acréscimo de um campo elétrico aplicado de mesma intensidade do campo elétrico de polarização, mas de sentido oposto ($E_p = -10$ kV/cm), como mostra o esquema da figura 5.5. A corrente de despolarização

medida está mostrada na curva preta do gráfico na figura 5.4, esta curva apresentou o dobro da intensidade de corrente em relação a curva vermelha de TSDC. A posição do pico da corrente não alterou.

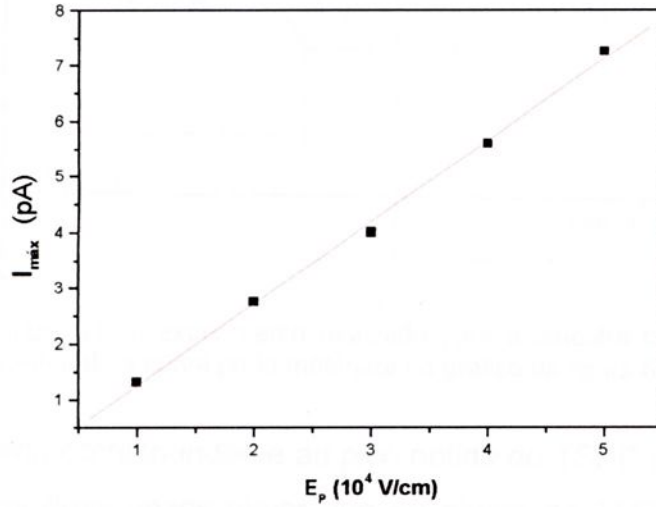


Figura 5.3 – Valor máximo da corrente de despolarização I_{max} em função do campo de polarização E_p da amostra de PU, variando o campo conforme a mostrado no gráfico da figura 5.2.

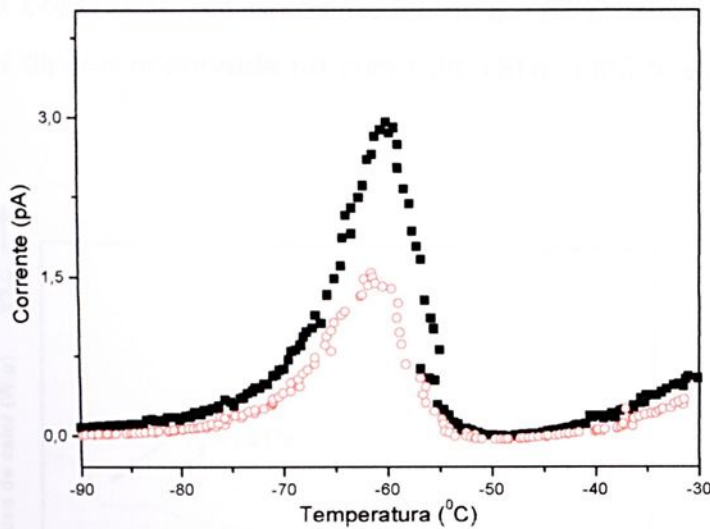


Figura 5.4 – Medida de TSDC da amostra de PU. A curva vermelha foi obtida do TSDC normal. A curva preta foi obtida com a amostra previamente polarizada submetida a um campo de mesma intensidade ao que foi polarizada, mas de polaridade invertida.

Figura 5.5 – Medidas de DSC da amostra de PU

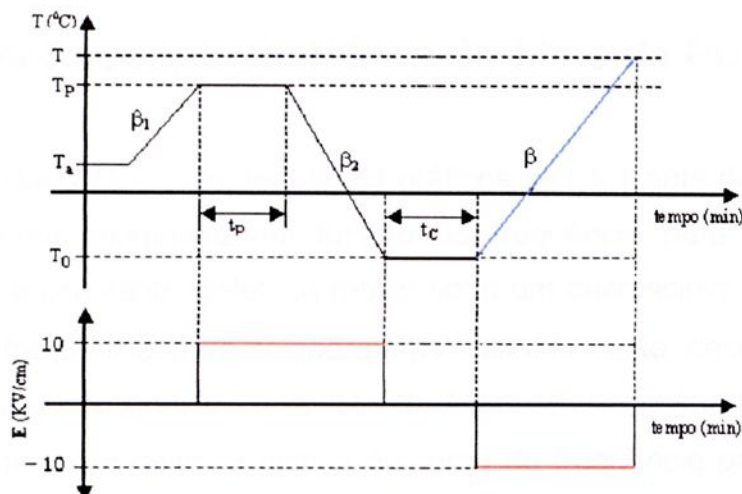


Figura 5.5 – Diagrama do experimento realizado para a amostra de PU, resultando a curva preta mostrada no gráfico da figura 5.4.

O cálculo da carga correspondente ao pico obtido do TSDC polarizado (curva preta da figura 5.4), foi duas vezes maior que ao obtido do TSDC normal (curva vermelha da figura 5.4). Esse resultado é mais uma indicação de uma relaxação dipolar.

Na figura 5.6 mostra o termograma de DSC obtido de um filme de PU. A transição vítrea é observada em aproximadamente -61°C . Este resultado mostra que a relaxação α dipolar observada na curva de TSDC está associada à transição vítrea do material.

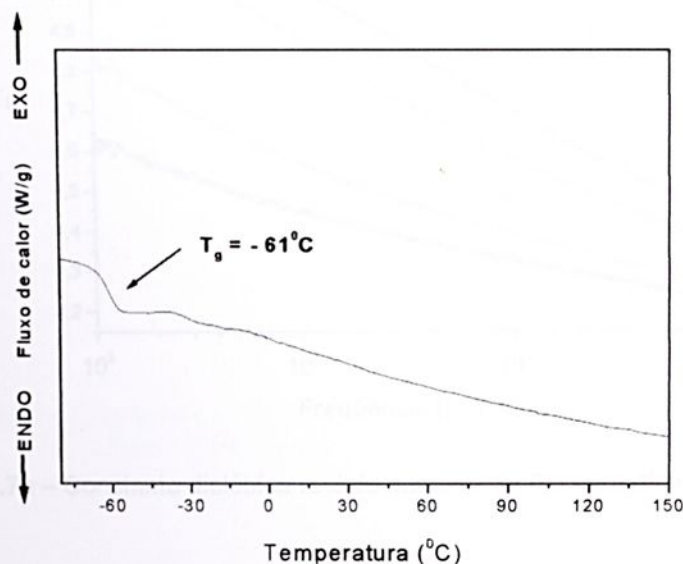


Figura 5.6 – Medidas de DSC da amostra de PU.

5.1.2 – Espectroscopia dielétrica do filme de PU

Nas figuras 5.7a e 5.7b, tem-se os gráficos da constante dielétrica real e da constante dielétrica imaginária em função da frequência para o filme de PU. Observa-se que a constante dielétrica real ϵ' sofre um decréscimo que desloca com o aumento da frequência para temperaturas maiores. Este decréscimo aparece como um pico largo no gráfico da constante dielétrica imaginária ϵ'' em função da frequência que também desloca com o aumento da frequência para temperaturas maiores. Esta perda dielétrica está associada a transição vítrea do material uma vez que as temperaturas em que foram realizadas as medidas está entre -110°C e a temperatura do segundo pico observado na curva de TSDC.

As figuras 5.8a e 5.8b mostram a parte real e imaginária, respectivamente, da constante dielétrica em função da temperatura para o filme de PU, na região da transição vítrea. A constante dielétrica real ϵ' e um pico para ϵ'' é observado que, em ambos os casos, deslocam para temperaturas maiores com o aumento da frequência.

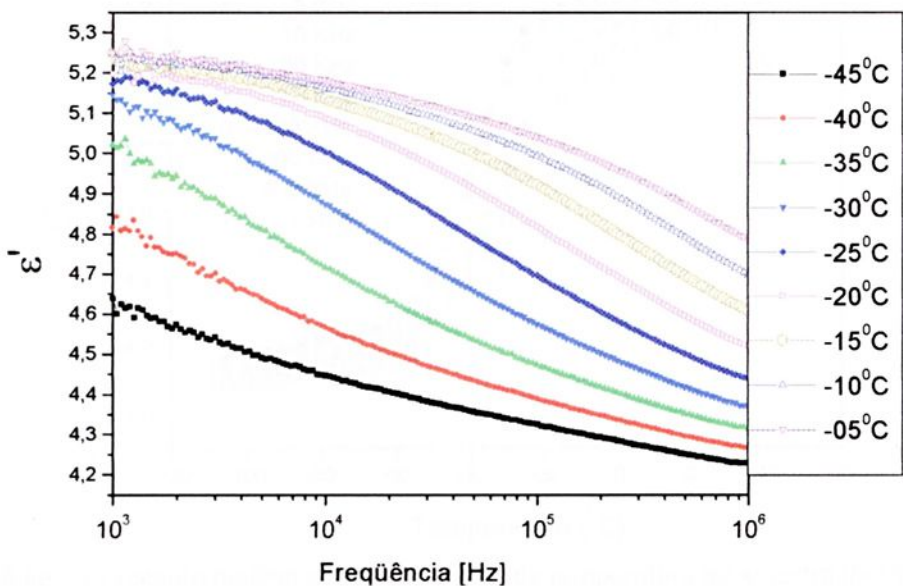


Figura 5.7a – Constante dielétrica real da amostra de PU para diferentes temperaturas.

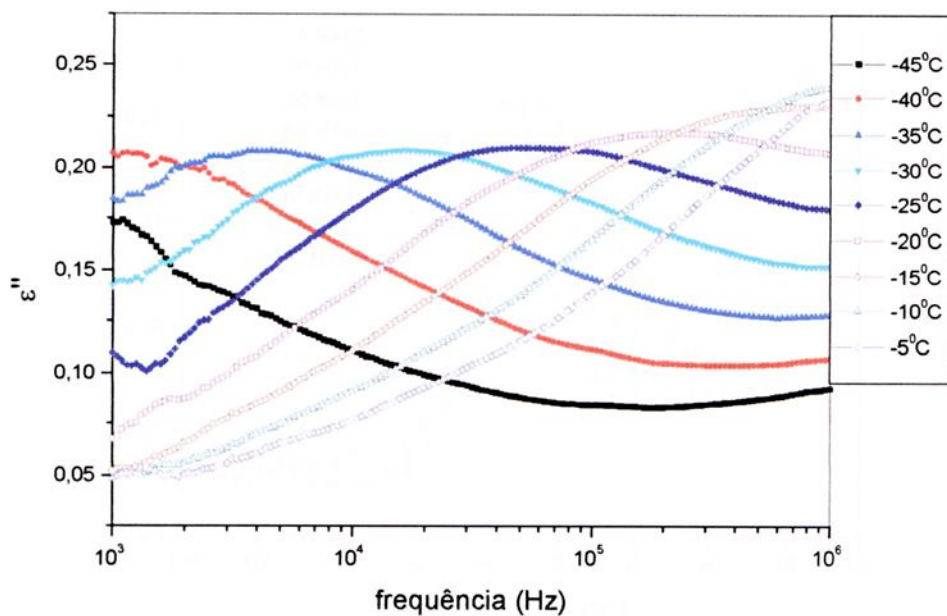


Figura 5.7b – Constante dielétrica imaginária da amostra de PU para diferentes temperaturas.

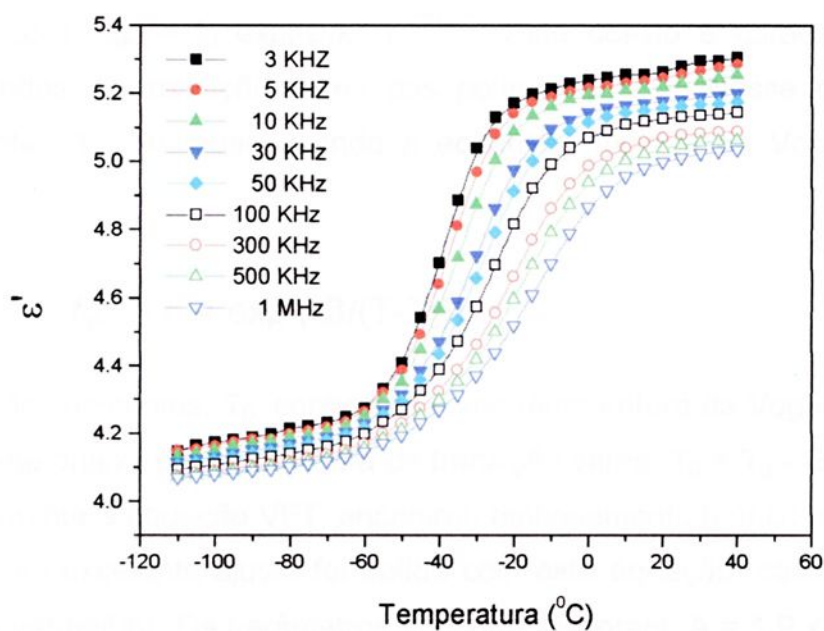


Figura 5.8a – Constante dielétrica real em função da temperatura da amostra de PU para diferentes frequências.

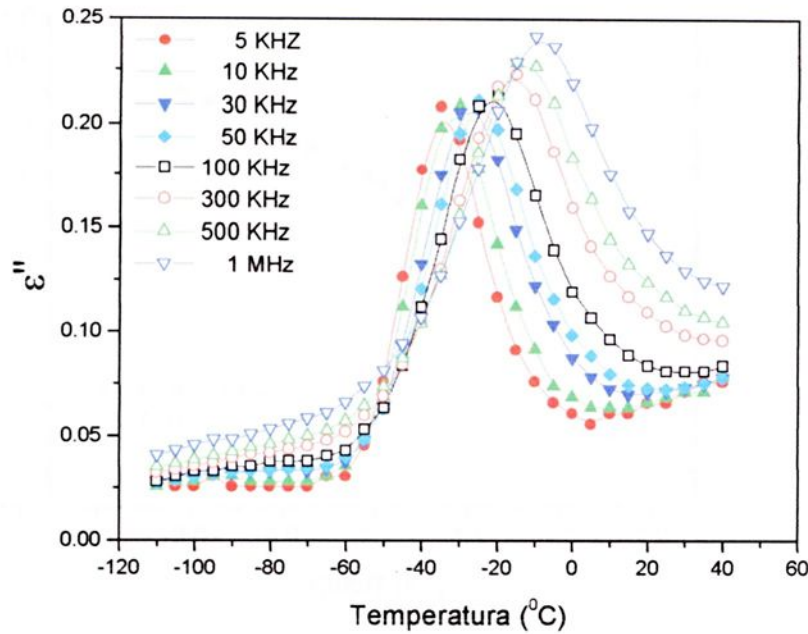


Figura 5.8b – Constante dielétrica imaginária em função da temperatura da amostra de PU para diferentes frequências.

Na figura 5.9 tem-se o gráfico da frequência em função do inverso da temperatura de pico, obtido da figura 5.8b. Observa-se um desvio do comportamento do tipo Arrhenious ($f_{\text{máx}} = f_0 \exp[-E/kT]$) [33,37]. Este desvio é característico de relaxações advindas da transição vítrea dos polímeros [39,40]. Nesse caso estas curvas geralmente são ajustadas usando a equação empírica de Vogel-Fulcher-Tamann (VFT),

$$f_{\text{máx}} \epsilon'' = A \exp (-B/(T-T_0)) \quad (5.1)$$

onde A, B e T_0 são constantes. T_0 , conhecido como temperatura de Vogel e assume valores tipicamente abaixo da temperatura de transição vítrea, $T_0 = T_g - 30 \text{ K}, \dots, 50 \text{ K}$ [39,40]. Posteriormente a equação VFT, encontrou embasamento teórico na teoria do volume livre [41]. Um excelente ajuste foi obtido com esta equação, como mostra a figura 5.9 (curva vermelha). Os parâmetros encontrados foram: $A = 1,9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $B = 1008 \text{ K}$ e $T_0 = 182 \text{ K}$. O ponto relativo da curva de TSDC, também foi incluído no gráfico. Ele corresponde à frequência a qual um experimento a.c. deve ser realizado para fim de se obter o pico de relaxação na mesma temperatura que é obtido na curva de TSDC.

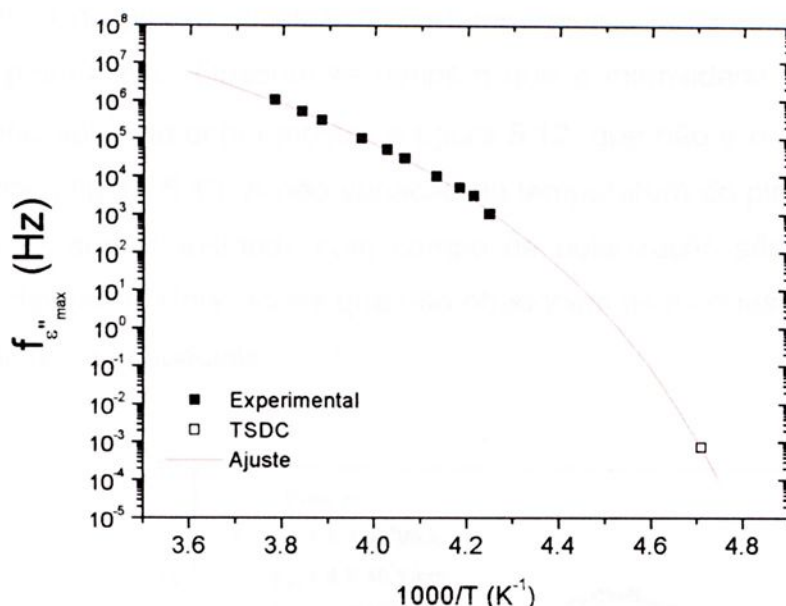


Figura 5.9 – Ajuste a partir do modelo (VFT) indica que a relaxação é devida a transição vítrea do polímero Pu.

Esta frequência foi determinada usando a expressão ^[42,43] :

$$f = \frac{Br}{2\pi (T_m - T_0)^2} \quad (5.2)$$

onde r é taxa de aquecimento, e T_m a temperatura do pico de TSDC. Os valores B e T_0 são obtidos do ajuste VFT.

Esses resultados confirmam que a relaxação observada na figura 5.8b está relacionada com a transição vítrea do material, sendo a mesma que origina o pico α na curva de TSDC.

Os valores dos parâmetros A e B , encontrados na literatura, geralmente variam entre: $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} < A < 5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ e $3 \times 10^2 \text{ K} < B < 2 \times 10^3 \text{ K}$ ^[38,39,43,44], os valores encontrados aqui estão de acordo com a literatura.

5.1.3 – Análise das relaxações ρ^* e ρ

Nas figuras 5.10 e 5.11, tem-se curvas de TSDC obtida da amostra de PU polarizada com diferentes campos. Observa-se que tanto o pico ρ^* como ρ aumenta de amplitude a medida que o campo de polarização aumenta. Outro fato notado é

que a posição do pico ρ^* desloca para temperaturas maiores com o aumento do campo de polarização. Observa-se também que a intensidade do pico ρ^* é linear com o campo aplicado como mostra a figura 5.12, que não é o caso para o pico ρ , como mostra a figura 5.13. A não variação da temperatura do pico associado com a linearidade de sua intensidade com campo de polarização são característicos de relaxações dipolares. Relaxações que não obedecem estes quesitos geralmente são atribuídas a cargas espaciais.

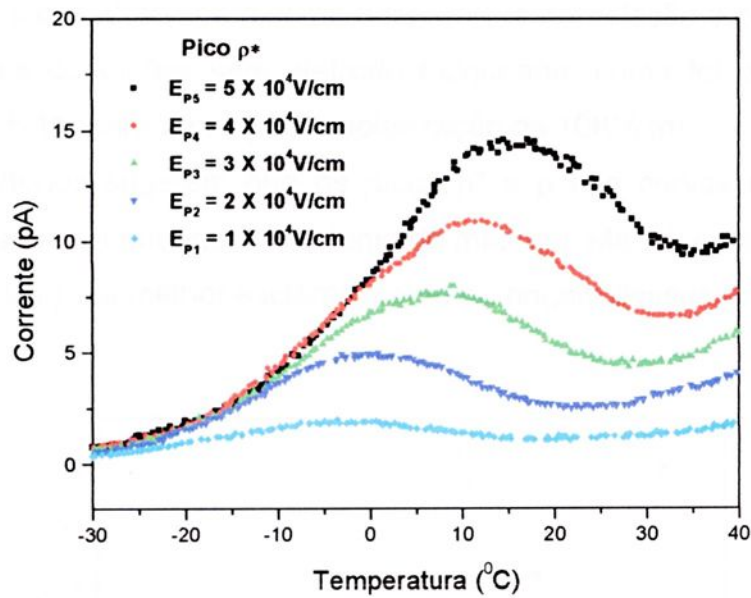


Figura 5.10 – Medidas de TSDC da amostra de PU variando o campo de polarização.

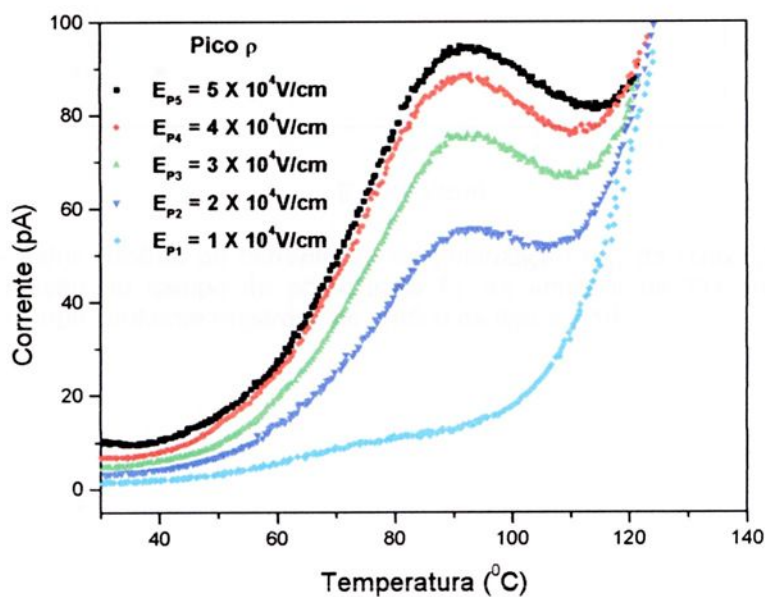


Figura 5.11 – Medidas de TSDC da amostra de PU variando o campo de polarização.

Em outro experimento obteve-se a corrente de despolarização termicamente estimulada usando eletrodos bloqueantes. Para isto, o filme de PU não metalizado foi colocado entre duas folhas de teflon de $12\mu\text{m}$ de espessura e a polarização e medida de TSDC foi realizada como descrito no item 3.1. As folhas de teflon possuíam uma das faces metalizada com alumínio, a qual ficou em contato com o eletrodo no sistema de TSDC, enquanto que a outra face ficou em contato com a amostra. O resultado deste experimento é apresentado na figura 5.14. Observa-se a presença dos dois picos ρ^* e ρ na mesma temperatura em relação a curva de TSDC obtida nas mesmas condições sem eletrodo bloqueante como foi observado nas figuras 5.1, 5.10 e 5.11, para o campo de polarização de 10KV/cm .

Esses resultados sugerem que os picos ρ^* e ρ nas curvas de TSDC são devido a cargas espaciais oriundas do volume do material. Medidas complementares devem ser realizadas para melhor esclarecimento da origem desses picos.

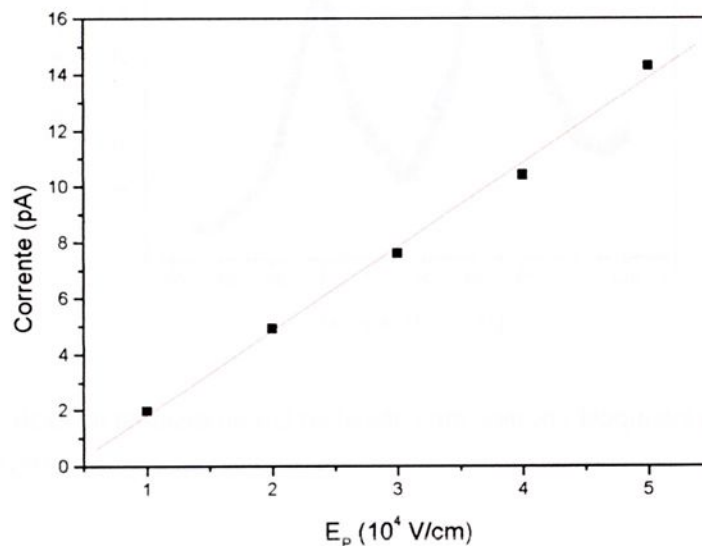


Figura 5.12 – Valor máximo da corrente de despolarização $I_{\text{máx}}$ da relaxação ρ^* em função do campo de polarização E_p da amostra de PU, variando o campo conforme mostrado no gráfico da figura 5.10.

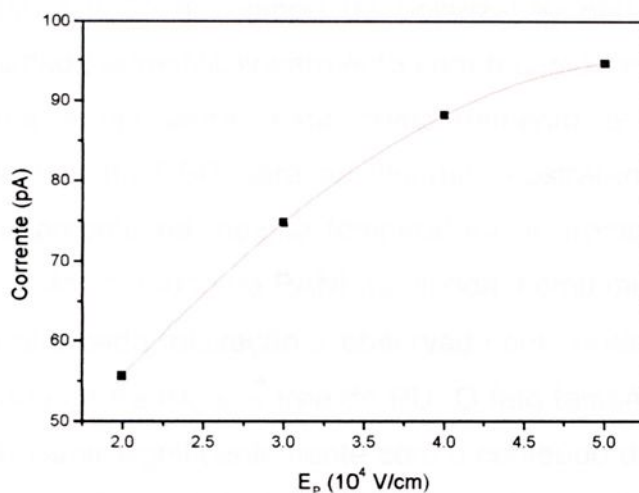


Figura 5.13 – Valor máximo da corrente de despolarização $I_{\text{máx}}$ da relaxação ρ em função do campo de polarização E_p da amostra de Pu, variando o campo conforme mostrado no gráfico da figura 5.11.

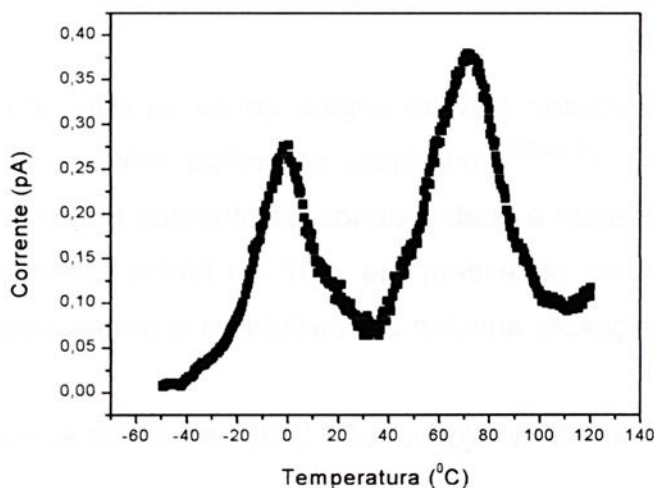


Figura 5.14 – TSDC da amostra de PU realizado com eletrodo bloqueante para um campo de 10KV/cm.

5.2 – TSDC de blendas de PU/PANI

Nas figuras 5.15, tem-se curvas de TSDC obtida para a blenda 90/10, para a blenda 80/20, para o filme de PANI e de PU. Um pico de relaxação é observado em aproximadamente -60°C e -58°C para as blendas 90/10 e 80/20 respectivamente e enquanto que para a Pani nenhum pico de relaxação é observado. A posição do pico da blenda 80/20 apresenta um pequeno deslocamento para temperatura mais elevada de aproximadamente 3°C em relação ao pico do PU. Na figura 5.16 tem-se

o gráfico da TSDC em função do campo de polarização para a blenda 90/10. Observa-se que intensidade aumenta linearmente com o campo e a posição do pico permanece na mesma temperatura, este comportamento é característico de relaxação dipolar. Medidas de DSC para as blendas mostraram que a transição vítrea ocorre aproximadamente na mesma temperatura de transição do PU e que praticamente independe do conteúdo de PANI na blenda, como mostra a figura 5.17. Este resultado mostra que cada relaxação α observada em curvas de TSDC é uma relaxação dipolar oriunda da transição vítrea do PU. O fato também da temperatura de transição vítrea não variar significativamente com o conteúdo de PANI na blenda, é um indicativo de que duas fases distintas existem nas blendas. Este fato também é observado no difratograma de raios-X das blendas como mostra a figura 5.18. Para a PU, observa-se um halo amorfo centrado em $2\theta \approx 20^\circ$, enquanto que para as blendas um pico centrado $2\theta \approx 12^\circ$ é observado, atribuído a presença da PANI na blenda.

Na literatura encontra-se vários artigos onde é observado a formação de fases em blendas que contêm polímeros condutores^[45,46,47]. Geralmente nestes casos para ter um expressivo aumento na condutividade é necessário que se tenha uma quantidade geralmente acima de 10% em massa do conteúdo de PANI na blenda. Nesse caso geralmente a condutividade máxima alcançada é da ordem de 10^{-3} S/cm.

Para temperaturas acima de -10°C não foi objetivo de estudo neste trabalho.

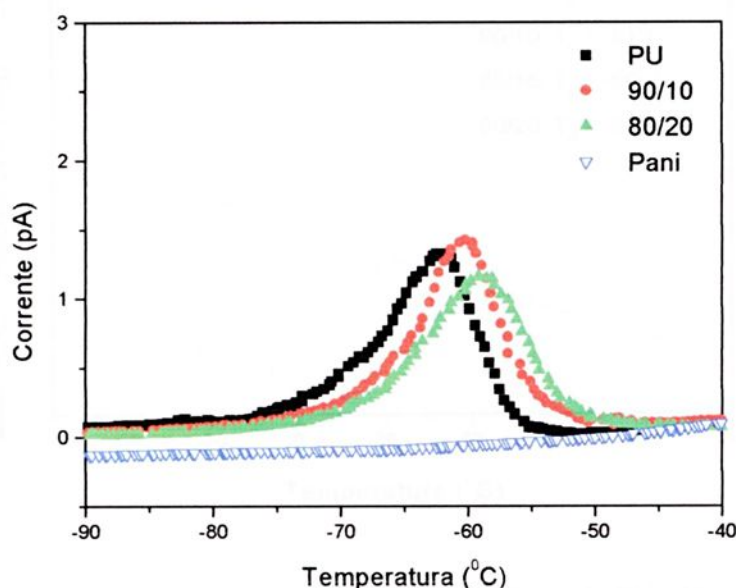


Figura 5.15 – Curva de TSDC para as amostras de PANI, PU, blendas 90/10 e 80/20.

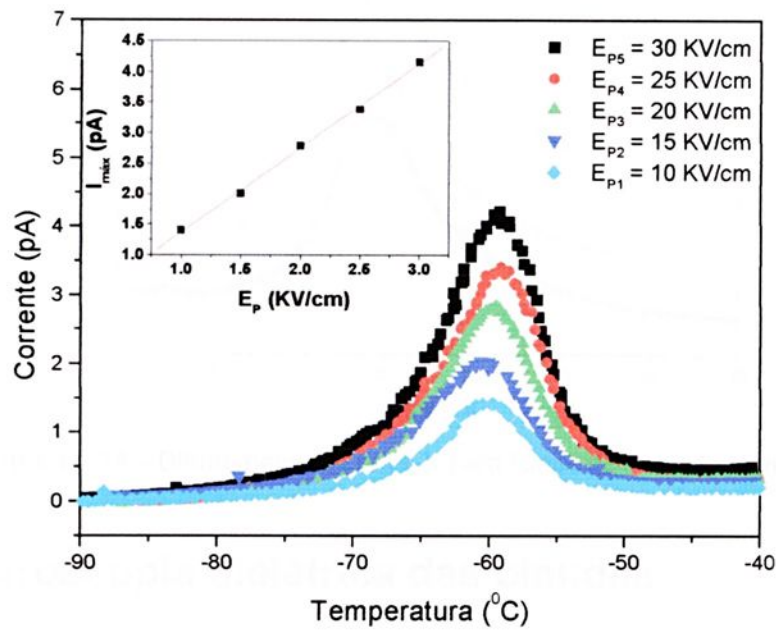


Figura 5.16 - TSDC para diferentes campos de polarização para a blenda 90/10. O quadro em destaque na figura, mostra a linearidade da corrente máxima com o campo.

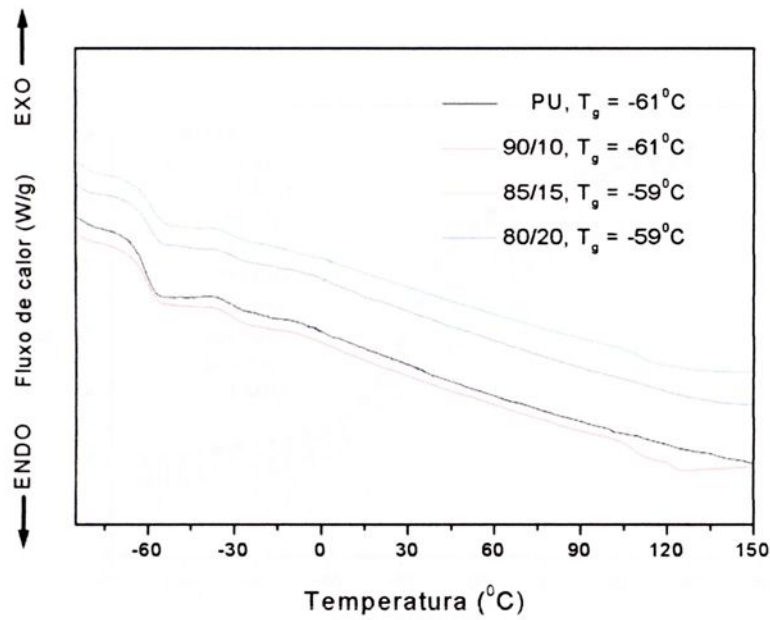


Figura 5.17 – Termogramas de DSC dos filmes do PU e blendas.

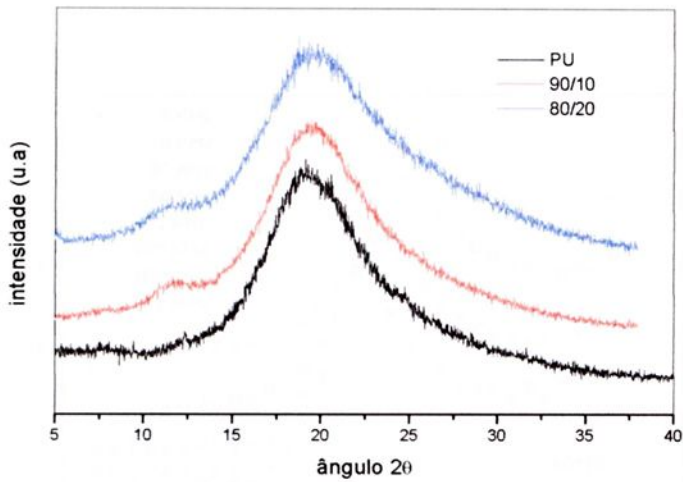


Figura 5.18 – Difratometria de raios-X para filmes de PU e de blendas.

5.2.1 - Espectroscopia dielétrica das blendas

O comportamento das constantes dielétrica real e imaginária em função da temperatura para as blendas foi similar ao encontrado para a amostra de PU, como mostra a figura 5.19a, 5.19b, 5.20a e 5.20b. Degraus dos valores ϵ' e picos em ϵ'' deslocam para temperaturas maiores com o aumento da frequência, em ambos os casos é observado que estes comportamentos independente da composição da blenda.

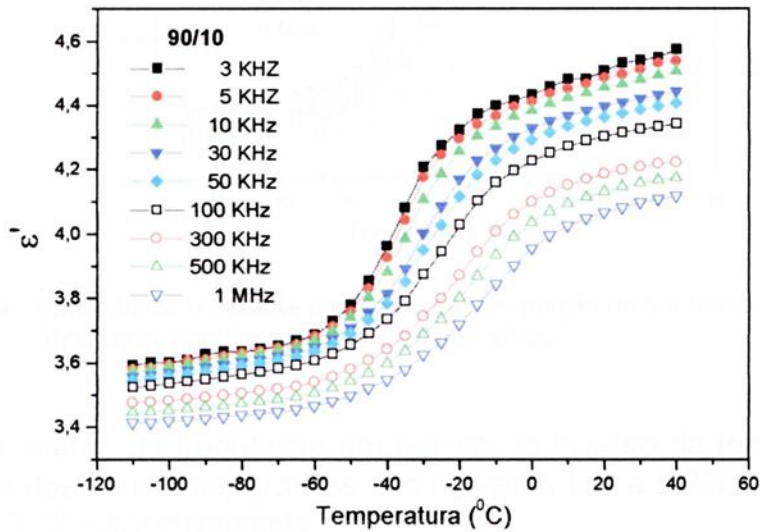


Figura 5.19a - Variação da constante dielétrica real em função da temperatura para diferentes frequências para a blenda 90/10.

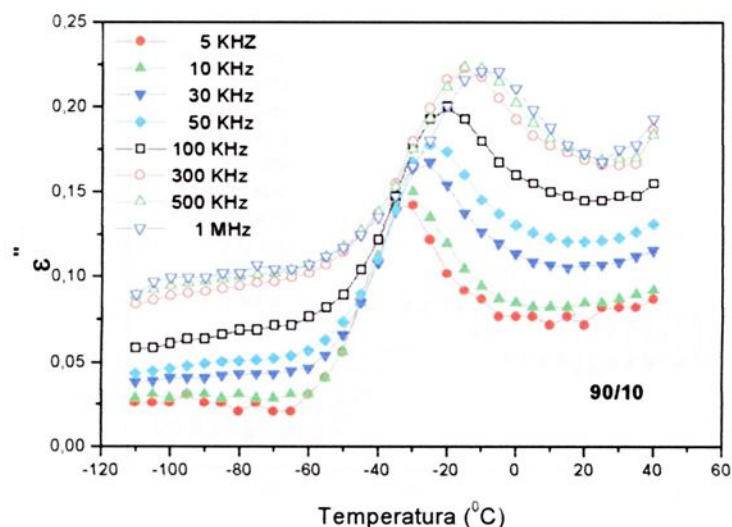


Figura 5.19b - Variação da constante dielétrica imaginária em função da temperatura para diferentes frequências para a blenda 90/10.

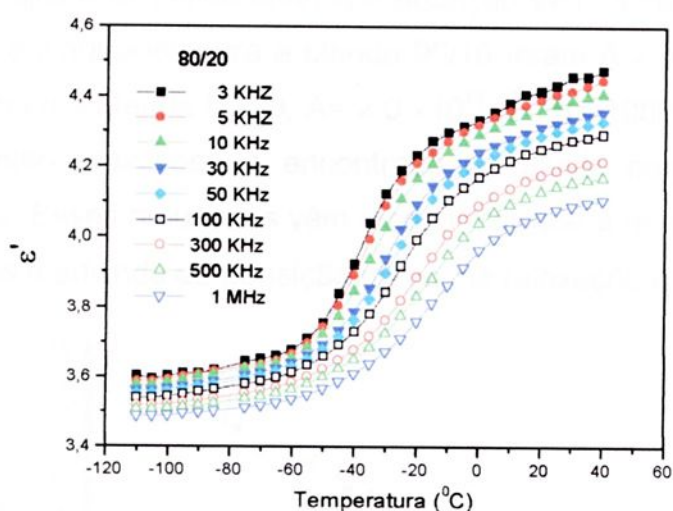


Figura 5.20a - Variação da constante dielétrica real em função da temperatura para diferentes frequências para a blenda 80/20.

O comportamento da frequência em função do inverso da temperatura dos picos de ϵ'' , a partir dos dados dos gráficos das figuras 5.19b e 5.20b estão plotados nas figuras 5.21 e 5.22 respectivamente.

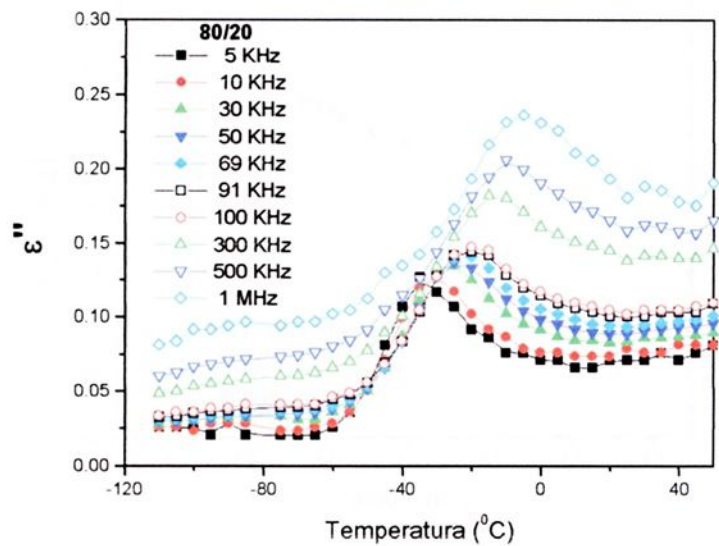


Figura 5.20b - Variação da constante dielétrica imaginária em função da temperatura para diferentes frequências para a blenda 80/20.

5.2.2 Dureza em duas blendas

Um excelente ajuste foi obtido usando a equação VFT, apresentada no item 5.1.2. Os parâmetros encontrados para a blenda 90/10 foram $A = 1,6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $B = 1016 \text{ K}$, $T_0 = 181 \text{ K}$ e para a blenda 80/20, $A = 2,0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $B = 1088 \text{ K}$ e $T_0 = 179 \text{ K}$. Esses parâmetros estão próximos ao encontrado no ajuste para o PU, como discutido no item 5.1.2. Esses resultados vêm a confirmar que a relaxação dielétrica observada nas blendas é advinda da transição vítrea, na relaxação α .

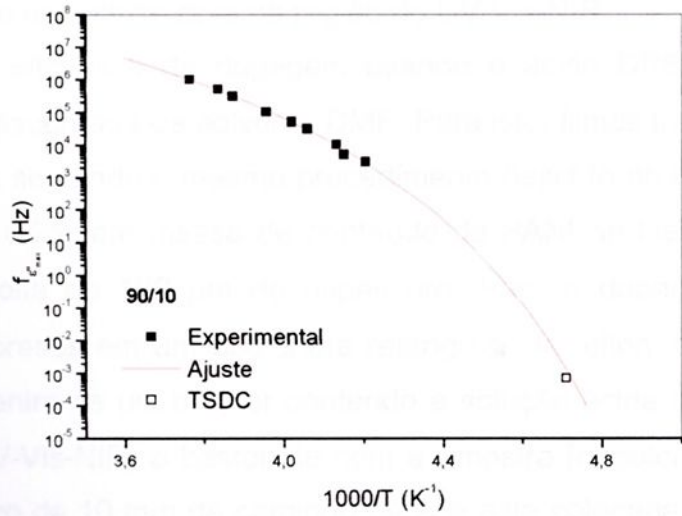


Figura 5.21- Diagrama do tipo não Arrhenius para a transição vítrea da blenda 90/10.

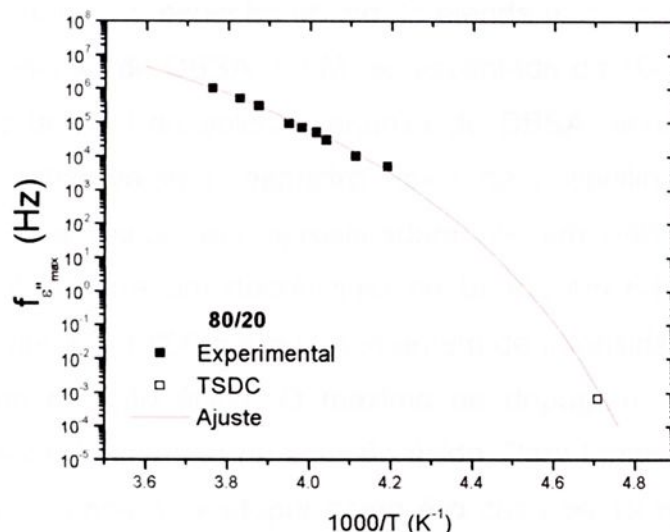


Figura 5.22- Diagrama do tipo não Arrhenius para a transição vítrea da blenda 80/20.

5.2.2 - Dopagem das blendas

As blendas obtidas como descrito no item 4.2.3, apresentam baixa condutividade pelo fato da polianilina estar no estado não dopado. Uma maneira de dopá-la é imergindo em soluções ácidas. Neste caso a eficiência da dopagem esta diretamente relacionada com a migração dos íons para o volume das blendas. Uma técnica comumente usada que permite identificar o estado em que a polianilina se encontra é a técnica de espectroscopia na região do UV-Vis-NIR.

Foi avaliada a eficiência da dopagem usando o ácido DBSA em solução aquosa e também acrescentada de solvente DMF. Para isto, filmes transparentes de blendas foram obtidos seguindo o mesmo procedimento descrito no item 4.2.3, com uma porcentagem de 0,2% em massa de conteúdo de PANI na blenda. Os filmes obtidos tinham por volta de 120 μm de espessura. Para a dopagem, os filmes transparentes foram presos em um bastonete retangular de teflon, com orifício no centro e colocados dentro de um béquer contendo a solução ácida do DBSA. Para fazer a medida de UV-Vis-NIR, o bastonete com a amostra foi colocado dentro de uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho ótico e esta colocada no suporte do

espectrofotômetro. Medidas abaixo de 400 nm não foram possíveis de serem feitas devido à grande absorção pela PU.

Na figura 5.23, tem-se o espectro obtido da blenda para diferentes tempos de imersão na solução aquosa de DBSA 0.3 M, acrescentada de 166% em volume de DMF, isto é, para cada 3 ml da solução aquosa de DBSA, acrescentou 5 ml de DMF. No início ($t=0$), observa-se o espectro típico da polianilina no estado não dopado, apresentando a banda em aproximadamente em 640 nm. Observa-se também que enquanto ocorre um decréscimo na banda em 640 nm surge uma banda em 430 nm e outra em 800 nm que aumentam de intensidade em função do tempo de imersão na solução ácida. O máximo de dopagem nesta condição é observado em uma hora de imersão na solução ácida. Para tempo muito grande de imersão, a polianilina começa a desdopar como é o caso de 19 horas e 33 horas, como mostrado na figura 5.23. Para relação maior entre o solvente DMF e a solução ácida, o tempo de dopagem é menor como mostra a figura 5.24. Neste caso na solução de DBSA foi acrescentada de 233% em volume de DMF (para cada 3 ml de solução de DBSA acrescentou 7 ml de DMF). Para a dopagem feita em solução com 100% de acréscimo em volume de DMF, o tempo de dopagem foi maior, ao redor de 3 horas, como mostra a figura 5.25. Por outro lado, a desdopagem também começa para um tempo maior como pode ser notado quando se compara com os tempos de imersão de 19 horas e 33 horas mostrados nas figuras 5.23 e 5.24. Para a solução aquosa do ácido DBSA 0,3 M sem acréscimo de DMF, mesmo deixando a amostra imersa por 58 horas a dopagem não ocorreu como mostra a figura 5.26. Em trabalhos anteriores Cleoniza et al.^[29,48] mostraram que o DMF incha as blendas facilitando a migração dos íons. Os ácidos usados no trabalho foram: canforsulfônico (CSA), toluenosulfônico (TSA) e clorídrico (HCl), todos dissolvidos em DMF de tal modo que a concentração final fosse 1,0 M. Cleoniza observou que para as blendas transparentes, na mesma composição usada neste trabalho (99,8/0,2), o tempo de 3 minutos foi suficiente para dopar as amostras com espessura em torno de 140 μm . Neste trabalho, o tempo de dopagem encontrado foi muito superior. Acredita-se que isto ocorra principalmente pelo fato o íon do DBSA (PM 348,48) ter uma cadeia muito grande em relação aos ácidos TSA (PM190,2), CSA (PM232,3) e HCl, dificultando assim sua difusão para o interior da blenda. Provavelmente para blendas com grande quantidade de PANI a concentração da solução também deve influenciar.



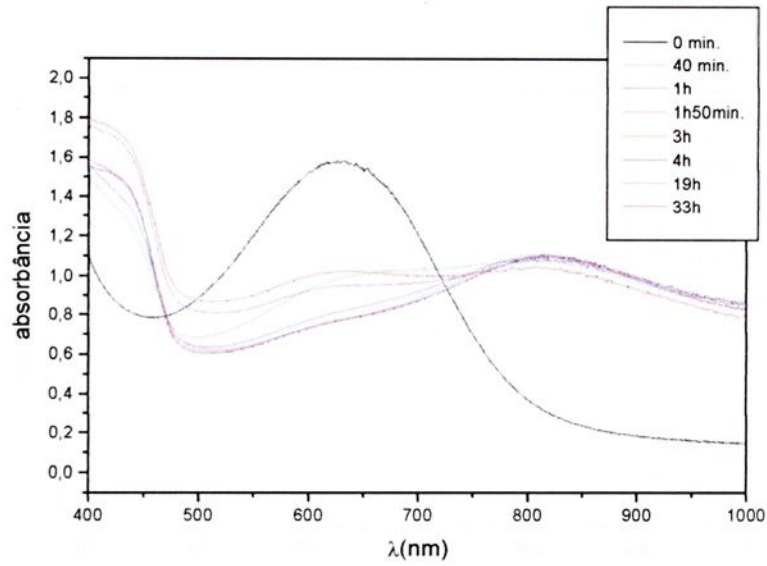


Figura 5.23 - Espectro de absorção de uma blenda na composição 99,8/0,2, dopada em solução aquosa de DBSA acrescentada de 166% em volume de DMF.

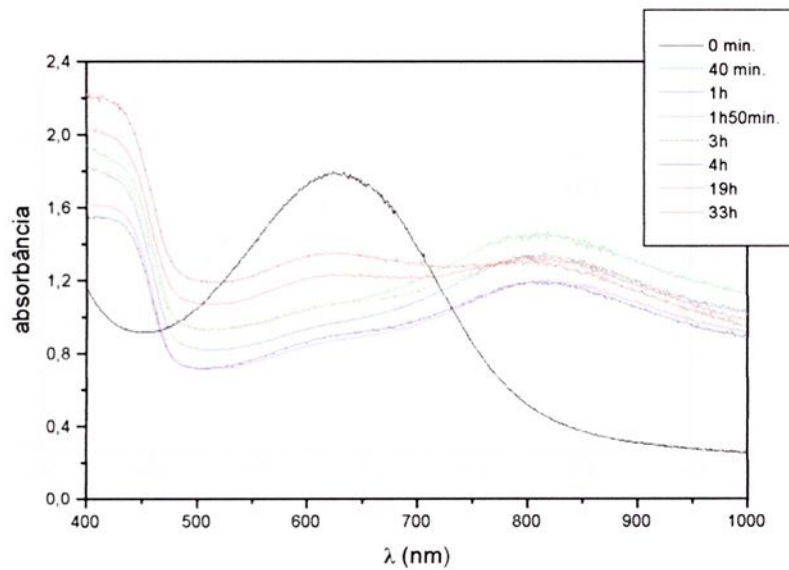


Figura 5.24 - Espectro de absorção de uma blenda na composição 99,8/0,2, dopada em solução aquosa de DBSA acrescentada de 233% em volume de DMF.

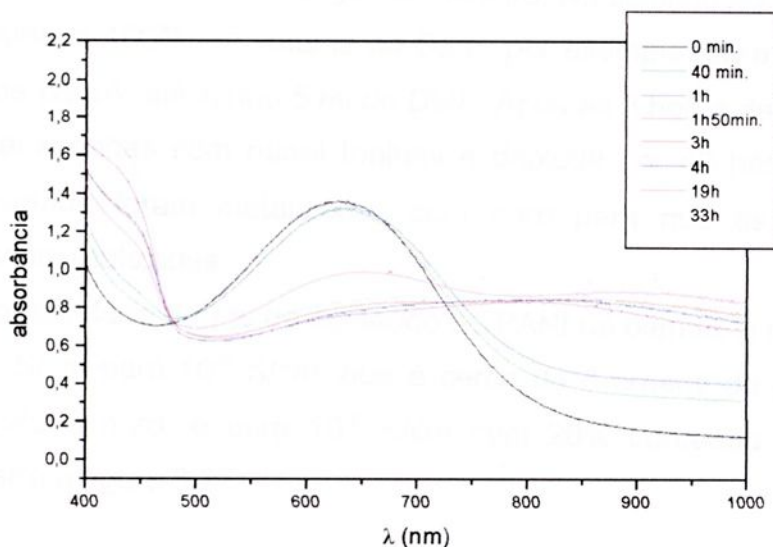


Figura 5.25 - Espectro de absorção de uma blenda na composição 99,8/0,2, dopada em solução aquosa de DBSA acrescentada de 100% em volume de DMF.

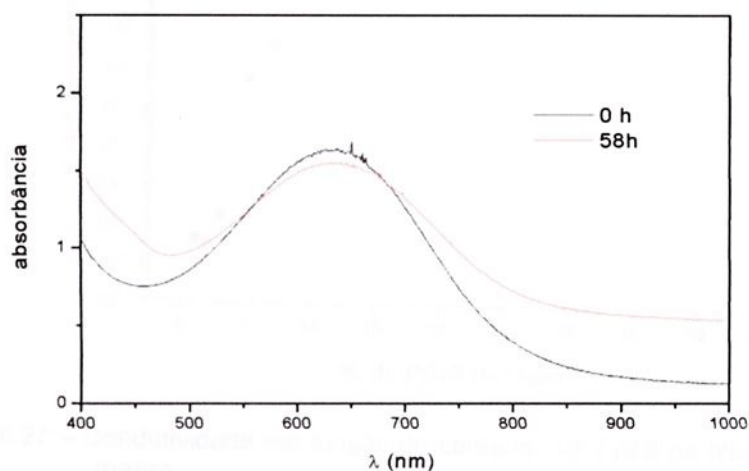


Figura 5.26 - Espectro de absorção de uma blenda na composição 99,8/0,2, dopada em solução aquosa de DBSA 0,3M.

5.2.2.1 Condutividade em função do conteúdo de PANI na blenda

Verificou-se a variação da condutividade em função do conteúdo de PANI na blenda. Para isso foram preparadas blendas com diferentes composições. Essas blendas foram dopadas por imersão durante 3 horas em solução aquosa de DBSA

com DMF. Esta solução foi obtida da seguinte maneira: Na solução aquosa de DBSA a 0,3 M, foi adicionado 166% em volume de DMF, por exemplo: para cada 3 ml de solução aquosa de DBSA, adicionou 5 ml de DMF. Após as 3 horas de dopagem, as amostras foram enxugadas com papel toalhas e deixada por 48 horas em vácuo dinâmico. Em seguida foram metalizadas com ouro para que as medidas de condutividade fossem realizadas.

Para uma quantidade de 7% de conteúdo de PANI na blenda, a condutividade aumenta de 10^{-14} S/cm para 10^{-9} S/cm, que é cerca de 5 ordens de grandeza em relação ao poliuretano puro, e para 10^{-6} S/cm com 20% conteúdo de PANI na blenda, como mostra a figura 5.27.

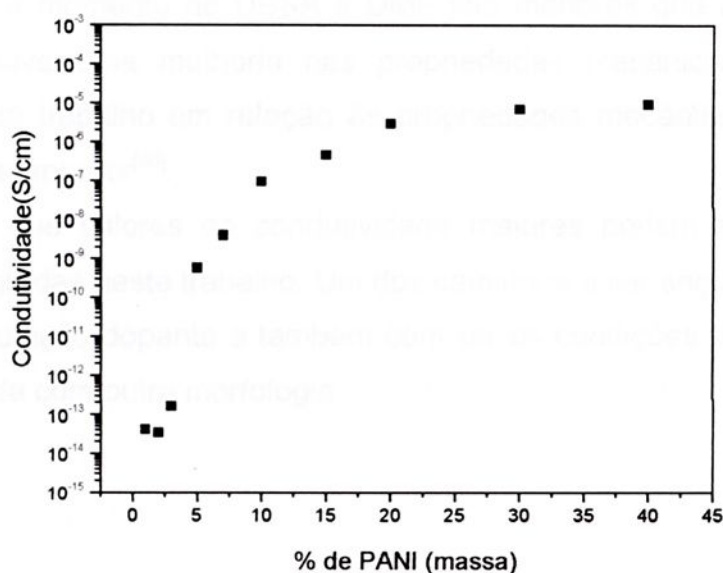


Figura 5.27 – Condutividade em função do conteúdo de PANI na blenda em massa.

Vários resultados parecidos com os obtidos aqui são descritos na literatura^[47,21,49,50,45]. Encontram-se também trabalhos onde blendas com pequeno conteúdo de PANI alcançam altos valores de condutividade, como mencionado no capítulo 2 item 2.2. Com relação a blendas obtidas com PU derivada do óleo de mamona e polianilina ou com outro polímero condutor, muito poucos são os trabalhos encontrados na literatura. Jeevananda et al^[23,24] obtiveram blendas de PU/PMMA com polianilina com diferentes conteúdo de PANI. Em seu primeiro trabalho^[24] uma condutividade da ordem de 10^{-10} S/cm foi obtido para 10% de PANI dopada com ácido canforsulfônico. Apenas em uma ordem de grandeza foi

aumentada a condutividade da blenda quando a quantidade de PANI subiu para 20%. No seu segundo trabalho^[23], uma condutividade da ordem de 10^{-6} S/cm foi alcançada para 10% de PANI na blenda. Este valor saltou para 10^{-2} S/cm com 12,5% de PANI. Cleoniza et al^[29,48] obtiveram blends de PU/PANI com condutividade da ordem de 10^{-2} S/cm com 10% de conteúdo de PANI na blenda. Cleoniza^[48] mostrou que essas blends obtidas nas condições descritas neste trabalho, apresentam uma morfologia globular. Blenda que apresenta morfologia fibrilar apresenta maior valor de condutividade para quantidades menores de PANI devido às conectividades serem mais favorecidas que as da blenda de morfologia globular.

Embora os valores de condutividades das blends dopadas com soluções desenvolvidas até o momento de DBSA e DMF são menores que encontrados na literatura, mas houve uma melhoria nas propriedades mecânicas das blends obtidas no presente trabalho em relação às propriedades mecânicas das blends obtidas em trabalho anterior^[48].

Acredita-se que valores de condutividade maiores podem ser obtidos em relação às apresentadas neste trabalho. Um dos caminhos a ser seguido é aumentar a molaridade da solução dopante e também otimizar as condições de preparo para se obter uma blenda com outra morfologia.



CAPÍTULO 6

6 - Conclusões

Filmes de poliuretano derivado do óleo de mamona e blendas de PU com polianilinas, foram obtidos por *casting* e caracterizados utilizando as técnicas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada TSDC, Espectroscopia Dielétrica (DS), Calorimetria Diferencial de Varredura, difratometria de raio-X, UV-Vis-NIR e Método de duas pontas para medida de condutividade. Os termogramas de TSDC para filmes de PU apresentaram três relaxações. A primeira em torno de -60°C foi atribuída à relaxação dipolar associada à transição vítrea do material, como foi verificado pelos termogramas de DSC. As medidas de perdas dielétricas em função da frequência para diferentes temperaturas, apresentaram relaxação dipolar que desloca para maiores frequências com o aumento da temperatura. Essa relaxação dipolar foi observada no intervalo de 1KHz a 1MHz para temperaturas entre -35°C a -15°C . A dependência da frequência em função do inverso da temperatura de pico da perda dielétrica teve um excelente ajuste com a equação Vogel-Fulcher-Tamann (VFT). As outras duas relaxações, uma em -5°C e a outra em 75°C (ambas para o campo de polarização de 10KV/cm), foram atribuídas a cargas espaciais.

Os termogramas de TSDC e DSC das blendas mostraram uma relaxação dipolar por volta de -60°C , associada à transição vítrea do poliuretano. O gráfico do tipo não Arrhenius da frequência em função do inverso da temperatura, também teve um bom ajuste com a equação VFT, como o do PU. As medidas de difratometria de raios-X e DSC mostraram a existência de duas fases na blenda. Para as blendas dopadas com o ácido DBSA dissolvido em DMF, a condutividade aumentou em função do conteúdo de PANI na blenda atingindo aproximadamente $3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ para 20% em massa de PANI na blenda. Este valor é cerca de 8 ordens de grandeza maior em relação ao valor da condutividade do PU puro. Este aumento de condutividade é devido a protonação da PANI como foi mostrado pelas curvas de absorção na região UV-Vis-NIR.

Sugestões para trabalhos futuros

Realizar um estudo mais detalhado das relaxações ρ^* e ρ .

Fazer ensaios mecânicos com blendas no estado dopado e não dopado em função do conteúdo de PANI.

Otimizar as condições de preparo das blendas bem como das condições de dopagem.



Referências

- [1] FAEZ, R.; REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; DE PAOLI, M.A. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.10, n.3, p.130-137, 2000.
- [2] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A .J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GRAU, S.C.; MacDIARMID, A.G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, New York, v.39, p.1098, 1977.
- [3] MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v.19, p.388-399, 1996.
- [4] CHIANG, J. C. ;MacDIARMID, A. G. Polyaniline: protonic acid doping of the esmeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.13,p.193-205, 1986.
- [5] SEBASTIÃO V.; CANEVAROLO, J.R. **Ciências dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 183p.
- [6] CLARO NETO, S. **Caracterização térmica e viscoelétrica de resinas poliuretanas derivadas de óleo de mamona**. São Carlos, 1997.Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [7] ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D.N. Conducting polyaniline blends and composites. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.23, p. 993-1018, 1998.
- [8] HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A.G.; Polyaniline, a novel conducting polymer. **Journal Chemical Society Faraday Transactions**, London, v.82, p.2385, 1986.
- [9] ZUO, F; MCCALL, R.P.; GINDER, J.M.; ROE, M.G; LENG, J.M.; EPSTEIN, A.J; ASTURIAS, G.E; ERMER, S.P; MACDIARMID, A.G. Solution studies of the emeraldine oxidation state of polyaniline. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.29, p. E445-E450, 1989.
- [10] DE PAOLI, M. **Conductive polymers: synthesis and eletrical properties**, In:HANDBOOK conductive polymer blends and composites, molecules and polymers. Nalva: S.n., 1997. cap.18. v.2H.S. p.773 – 795.
- [11] BUDINSKI G. K.; BUDINSKI K. M.; **Engineering materials: propertiers and selection**. 7th. ed. Upper Saddle River : Prentice Hall, 2002. p.125-126.



- [12] NECHTSCHIEIN, M.; RANNOU, P.; PRON, A.; PLANÉS, J.; YANG, J.P. Preparation of low density polyethylene-based polyaniline conducting polymer composites with low percolation threshold via extrusion. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.93, p.169-173, 1998.
- [13] IKKALA, O. T.; LAAKSO, J.; VÄKIPARTA, K.; VIRTANEN, E.; RUOHONEN, H.; JÄRVINEN, H.; TAKA, T.; PASSINIEMI, P.; CAO, Y.; ANDREATTA A.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Counter-ion Induced processability of PANI: Conducting Melt Processable Polymer Blends. **Synthetic Metals**, Lausanne v.69, p. 97-100, 1995.
- [14] DAVIES, S. J.; RYAN, T. G.; WILDE, C. J.; BEYER, G. Processable forms of conducting PANI. **Synthetic Metals**, Lausanne , v.69, p. 209-210, 1995.
- [15] BANERJEE, P. ;MANDAL, B.M. Conducting polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation thresholds. **Macromolecules**, v.28, p.3940 – 3943, 1995.
- [16] REGHU, M.; YOON, C. O.; YANG, C. Y.; MOSES, D.; SMITH, P.; HEEGER, A. J.; CAO, Y. Transport in polyaniline networks near the percolation threshold. **Physical Review B**, p. 13931-13941, 1994.
- [17] JUVIN, P.; HASIK, M; JÉRÔME FRAYSSE, JÉRÔME PLANÈS, ADAM PRON, IRENA KULSZEWICZ-BAJER. Conductive blends of polyaniline with plasticized poly(methyl methacrylate), **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 74, 1999.
- [18] YANG, C.Y.; CAO, Y.; SMITH, P. ; HEEGER, A.J. Morphology of conductive, solution-processed blends of polianiline and poly(methylmetacrylate). **Synthetic Metals**, Lausanne, v.53, p.293, 1993.
- [19] OLINGA, T. E.; FRAYSSE, J.; TRAVERS, J. P.; DUFRESNE, A.; PRON, A. Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups, **Macromolecules**, Washington, v.33, n.6, p.2107-2113, 2000.
- [20] NAMAZI, H.; KABIRI, R.; ENTEZAMI, A. Determination of extremely low percolation threshold electroactivity of the blend polyvinyl chloride/polyaniline doped with camphorsulfonic acid by cyclic voltammetry method, **European Polymer Journal**, New York, v.38, p. 771-777, 2002.
- [21] HAN M.G.; IM, S. S. Processable conductive blends of polyaniline/polyimide, **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.67, p.1863-1870, 1997.
- [22] MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, L.F.; MANTOVANI G.L.; MacDIARMID, A.G. Blends of polyaniline and derivatives with conventional polymers **Polymer Science**, Oxford, v.3, p.99-115, 1998.



- [23] JEEVANANDA T. and SIDDARAMAIAH. Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks, **European Polymer Journal**, New York, v.39, p. 569-578, 2003.
- [24] JEEVANANDA, T.; MUNEERA BEGUM; SIDDARAMAIAH. Studies on polyaniline filled PU/PMA interpenetrating polymer networks, **European Polymer Journal**, New York, v.37, p.1213-1218, 2001.
- [25] NECHTSCHIEIN, M.; RANNOU, P.; PRON, A.; PLANÈS, J.; YANG, J.P. Preparation of low density polyethylene-based polyaniline conducting polymer composites with low percolation threshold via extrusion, **Synthetic Metals**, Lausanne, v.93, p.169-173, 1998.
- [26] WANG, Y.Z.; HSU, Y. C.; WU, R. R.; KAO, H. M. Synthesis and structure properties of polyurethane based conducting copolymer I. ^{13}C NMR analysis, **Synthetic Metals**, Lausanne, v.132, p.151-160, 2003.
- [27] HO, K. S.; HSIEH, K. H.; HUANG S. K.; HSIEH, T. H., Polyurethane-based conducting polymer blends: I. Effect of chain extender, **Synthetic Metals**, Lausanne, v.107, p.65-73, 1999.
- [28] CHIANG, L. Y.; WANG, L. Y.; KUO, C. S.; LIN, J. G.; HUANG, C. Y. Synthesis of novel conducting elastomers as polyaniline-interpenetrated networks of fullerenol-polyurethanes, **Synthetic Metals**, Lausanne, v.84, p.721-724, 1997.
- [29] MALMONGE, J.A.; CAMPOLI, C.S.; MALMONGE, L.F.; KANDA, D.H.F.; MATTOSO, L.H.C.; CHIERICE, G.O. Effect of the doping medium on blends of polyurethane and polyaniline, **Synthetic Metals**, Lausanne, v.119, p.87-88, 2001.
- [30] SOUZA, M.C.L. **Preparação e caracterização de compósitos de polianilina com poliuretana derivada do óleo de mamona**. Ilha Solteira, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.
- [31] MUDARRA, M.; BELANA, J.; CAÑADAS, J.C.; DIEGO, J.A. Windowing polarization: considerations for the study of the space charge relaxation in poly(methyl methacrylate) by thermally stimulated depolarization currents. **Polymer**, v. 40, p.2659-2665, 1999.
- [32] AHMED, M. T.; FAHMY, T. Distributed relaxations in PVC/PEMA polymer blends as revealed by thermostimulated depolarization current. **Polymer Testing**, Essex, v.18, p.589-599, 1999.
- [33] VANDERSCHUEREN, J.; GASLOT, J. In **thermally stimulated depolarization currents, topics in applied physics**. BRAUNLICH, P. (Ed.) Berlin: Springer Verlag, 1979, p.147.



- [34] MÉNÉGOTTO, J.; DEMONT, PH.; LACABANNE C. Secondary dielectric β -relaxation in amorphous poly(ethylene terephthalate): combined thermally stimulated and isothermal depolarization current investigations. **Polymer**, v. 42, p. 4375-4383, 2001.
- [35] MANO, J.F. The relaxation frequency as observed in thermally stimulated depolarisation current experiments in polymers. **Thermochimica acta**, Amsterdam, v.332, p.161-170, 1999.
- [36] MATTOSO, L.H.C. **Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados**. São Carlos, 1993. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.
- [37] ANJALI, V. ; TRIPATHI, A.K.; CHARIAR, V.; GOEL, T.C. ;PILLAI, P.K.C. Thermally stimulated discharge current studies in a polymethyl methacrylate polystyrene blend. **Electrets, (ISE 8), 8th International Symposium on** , p. 540 -545, 1994.
- [38] KANAPITSAS, A. ; PISSIS, P. Dielectric relaxation spectroscopy in crosslinked polyurethanes based on polymer polyols. **European Polymer Journal**, New York, v.36, p.1241-1250, 2000.
- [39] MOON, I.K.; JEONG, Y.H.; FURUKAWA, T. Enthalpy and dielectric relaxation in the glass transition region of polypropylene glycol. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.377, p.97-104, 2001.
- [40] HARDY, L.; FRITZ, A.; STEVENSON, I.;BOITEUX, G.; SEYTRE, G.; SCHÖNHALS, A. Dielectric relaxation behaviour of poly(ethylene naphthalene 2,6 dicarboxylate) (PEN). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.305, p.174-182, 2002.
- [41] AKLONIS, J.J.; MACKNIGHT, W.J. **Introduction to polymer viscoelasticity**, 2th. ed. New York: John Wiley and Sons, 1983. 295p.
- [42] BOERSMA, A.; VAN TURNHOUT, J. ;WÜBBENHORST, M.. Dielectric characterization of a thermotropic liquid crystalline copolyesteramide. 1. **Relaxation Peak Assignment**, v 31, n.21,p. 7461-7466, 1998.
- [43] GRIMAU , M.; LAREDO, E.; BELLO, A. and SUAREZ, N. Correlation Between Dipolar TSDC and AC Dielectric Spectroscopy at the PVDF Glass Transition. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, New York, v.35,p. 2483 – 2493, 1997.
- [44] PISSIS, P.; KANAPITSAS, A.; SVELYEV, YU. V.; AKHRANOVICH, E. R.; PRIVALKO, E. G. Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes. II. Dielectric study, **Polymer**, v. 39, p. 3431-3435, 1998.

- [45] ROSELANA FAEZ; WILSON, A.; GAZOTTI AND MARCO, A.; De PAOLI. An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing, **Polymer**, v. 40, P. 5497-5503, 1999.
- [46] ZLBERMANA, M.; SIEGMANN, A. ;NARKIS, M. Melt-processed electrically conductive polymer/pani blends. **Journal of Macromolecular Science . Part B Physics**, New York, v. B37, p.301-318, 1998.
- [47] HOSIER, I.L.; VAUGHAN, A.S.; PATEL, D.; SUTTON, S.J.; SWINGLER, S.G. Morphology and electrical conductivity in polyaniline/polyolefin blends. **Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on [see also Electrical Insulation, IEEE Transactions on]** , Volume: 8, p. 698 -704, 2001.
- [48] CAMPOLI, C. S. **Preparação e caracterização de blendas condutoras de polianilina com poliuretano**. Ilha Solteira, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.
- [49] DE PAOLI, M. A.; DUEK, E. R. ; RODRIGUES, M. A. Poly(aniline)/cellulose acetate composites: conductivity and electrochemic propriedades. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 41-43, p.973, 1991.
- [50] SANJAI, B.; RAGHUNATHAN, A.; NATARAJAN, G. Charge transport and magnetic in polyaniline doped with methane sulfonic acid and polyaniline-polyurethane blend. **Physical Review B**, New York, v.55, p.10735-10744, 1997.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil, 56 Centro
15385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

