

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DO

1210001537



Ilha Solteira - SP





**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**

FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Departamento de Física e Química

DEFESA DE DISSERTAÇÃO

**Preparação e caracterização de
compósitos condutores de PVDF/PANI**

GIOVANA DE ALMEIDA LOPES

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. Luiz Francisco Malmonge

Ilha Solteira - SP
2004



Proc. 055/05 - NPD 002/05

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉC. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
<i>26.11.04</i>	<i>28.02.05</i>
REGISTRADO POR	TOMBO
<i>Quilza</i>	<i>Te. 1537</i>
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
<i>Doação R#10.00 Autor</i>	<i>L864p</i>

*Co Mys 322684
mys 58852*

BCpIS - FEIS - UNESP



FICHA CATALOGRÁFICA

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

Lopes, Giovana de Almeida

L864p Preparação e caracterização de compósitos condutores de PVDF/PANI /
Giovana de Almeida Lopes. – Ilha Solteira : [s.n.], 2004
54 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2004

Orientador: Luiz Francisco Malmonge

Bibliografia: p. 51-54

1. Compósitos poliméricos. 2. Polímeros condutores.

10601074



Preparação e caracterização de compósitos condutores de PVDF/PANI

Giovana de Almeida Lopes

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. Luiz Francisco Malmonge – orientador



Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



Prof. Dr. Darcy Hiroe Fujii Kanda

Ilha Solteira-SP, setembro de 2004.

BCpIS - FEIS - UNESP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao FAPESP pelo apoio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho. Também agradeço aos meus pais e amigos pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

Ao Prof. Dr. José Roberto de Aguiar Neto, meu grande amigo, pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

Ao Prof. Dr. Maria Ângela de Almeida Gomes e Prof. Dr. João Marcos Mendes, meus professores, amigos e orientador.

Ao Prof. Dra. Patrícia de Figueiredo, pela amizade e incentivo.

A todos os colegas de trabalho, especialmente os amigos de química e física, pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química, especialmente os amigos de química e física, pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química, especialmente os amigos de química e física, pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química, especialmente os amigos de química e física, pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química, especialmente os amigos de química e física, pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química, especialmente os amigos de química e física, pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química, especialmente os amigos de química e física, pelo apoio e incentivo durante todo o processo.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Dedico este trabalho àqueles que
sempre me incentivaram

Meus pais Izael e Ivany
Minhas irmãs Karina e Érica
E ao meu namorado Leandro

BCpIS - FEIS - UNESP

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

Primeiro a Deus, por Sua luz que sempre iluminou o meu caminho.

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pela dedicação, orientação, apoio e principalmente pelo grande amigo.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge pela grande ajuda prestada durante todo desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

A Prof. Dra. Maria Ângela de Moraes Cordeiro e Prof. Dr. João Manuel Marques Cordeiro pelas discussões, apoio e amizade.

A Prof. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda pela amizade e incentivo.

A Daniela pela ajuda na realização das medidas de análises químicas e pela amizade.

A todos os professores do Departamento de Física e Química.

A Nancy e Mary, pela alegria e amizade.

A Dona Elza pelos bolos e cafezinhos feitos com muito carinho e pela amizade.

Ao meu namorado Leandro pelo companheirismo, compreensão, incentivo e amor dedicados durante esta etapa.

Aos meus pais tão especiais por terem me dado a vida com amor e carinho.

As minhas irmãs pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

Aos meus amigos Marcos, William, Patrini, Egiane, Fernanda, Nair e Silvia pelas discussões, ajuda, apoio e principalmente pela amizade.

Aos demais colegas do curso de Pós-Graduação.

A CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1. INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. POLÍMEROS CONDUTORES	16
2.2. POLIANILINA	17
2.3. POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)	19
2.4. COMPÓSITOS E BLENDS COM POLIANILINA.....	21
CAPÍTULO 3	25
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1. MATERIAL	25
3.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
3.1.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PVDF/PANI.	27
3.1.3. OBTENÇÃO DOS FILMES.....	29
3.2. MÉTODOS.....	30
3.2.1. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	30
3.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	31
3.2.3. ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR.....	31
3.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)	32
3.2.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	32
3.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	32
CAPÍTULO 4	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	33
4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)	35
4.3. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	37
4.3.1. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO.....	37
4.3.2. EFEITO DA QUANTIDADE DE CLOROFÓRMIO NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	38



4.3.3. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO OXIDANTE / ANILINA NA OBTENÇÃO DO COMPÓSITO.....	39
4.3.4. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO COMPÓSITO	40
4.3.5. ESTABILIDADE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	42
4.3.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	44
4.3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	46
CAPÍTULO 5	48
5. CONCLUSÃO	48
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51



LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1** - Classificação de diversos materiais segundo seus valores de condutividade elétrica⁽¹⁶⁾ 17
- Figura 2.2** - Estrutura química da polianilina não dopada: (a) unidades reduzidas e (b) unidades oxidadas. 18
- Figura 2.3** - Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação em meio ácido HCl 1M. 18
- Figura 2.4** - PVDF semicristalino mostrando cristais lamelares com segmento normal a lamela⁽²⁰⁾. 19
- Figura 2.5** - (a) Rede elementar do PVDF fase α ; (b) projeção da rede na conformação tg^+tg^- 20
- Figura 2.6** - (a) Rede elementar do PVDF na fase β ; (b) cadeia na conformação zig-zague planar. 21
- Figura 3.1** - Fotografia do filme do compósito de PVDF/PANI obtido pela polimerização da PANI na presença do PVDF na forma de pó. 26
- Figura 3.2** - Fotografia do filme do compósito de PVDF/PANI obtido pela polimerização da PANI na presença do PVDF dissolvido em DMF e também com clorofórmio no meio reacionário. 27
- Figura 3.3** - Diagrama esquemático da obtenção do compósito PVDF/PANI. 28
- Figura 3.4** - Método de quatro pontas para medida da condutividade elétrica dos filmes. 30
- Figura 4.1** - Espectros de UV-Vis-NIR da PANI em solução de NMP, não dopada e dopada com TSA. 33
- Figura 4.2** - Espectros de UV-Vis-NIR em solução de NMP do compósito PVDF/PANI com razão em massa de PVDF/anilina = 1, razão molar oxidante/anilina = 1, razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio $\phi = 20$ ml/g. 34
- Figura 4.3** - Espectros de UV-Vis-NIR em solução de NMP do compósito PVDF/PANI, com razão em massa de PVDF/anilina = 2, razão molar oxidante/anilina = 1, razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio $\phi = 20$ ml/g. 34

Figura 4.4 - Espectros de absorção de IV do compósito PVDF/PANI (2/1) dopado e do solvente DMF.	35
Figura 4.5 - Espectros de absorção de IV do compósito PVDF/PANI (2/1) desdopado e do solvente DMF.	36
Figura 4.6 - Espectros de absorção de IV da PANI pura não dopada, compósito de PVDF/PANI (2/1) não dopado e do PVDF puro.	37
Figura 4.7 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI (com razão em massa de PVDF/anilina = 2) em função da concentração do dopante na síntese Os compósitos foram preparados nas seguintes condições: razão molar (oxidante/anilina) = 1, ϕ [volume de clorofórmio/(massa de PVDF+oxidante)] = 20 (ml/g).	38
Figura 4.8 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI (razão em massa de PVDF/anilina = 2) em função da fração de clorofórmio. Os compósitos foram preparados nas seguintes condições: razão molar (oxidante/anilina) = 1 e razão molar TSA/anilina = 4.	39
Figura 4.9 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI (razão em massa de PVDF/anilina = 2) em função da razão molar oxidante/anilina. Os compósitos foram preparados nas seguintes condições: razão molar (TSA/anilina) = 4; ϕ [volume de clorofórmio/(massa de PVDF+oxidante)] = 20 (ml/g).	40
Figura 4.10 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI em função do conteúdo de PANI. Os compósitos foram preparados nas seguintes condições: razões molares (TSA/anilina) = 4 e (oxidante/anilina) = 1; ϕ [volume de clorofórmio/(massa de PVDF+oxidante)] = 20 (ml/g).	42
Figura 4.11 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI (77,6/22,4) em função do tempo de exposição às diferentes temperaturas: a) 25°C, b) 70°C e c) 100°C.	43
Figura 4.12 - Difractogramas de raios-X da PANI dopada com TSA e não dopada. .	44
Figura 4.13 - Difractogramas de raios-X de filmes do PVDF e dos compósitos PVDF/PANI dopado com TSA: (a) PVDF; (b) 70,4/29,6; (c) 74,6/22,4; (d) PANI-TSA.	45

- Figura 4.14** - Difractogramas de raios-X de filmes dos compósitos PVDF/PANI dopado com TSA: (a) sem clorofórmio ($\Phi = 0$) Φ ; (b) $\Phi = 40$ ml/g; (c) $\Phi = 80$ ml/g.....45
- Figura 4.15** - Micrografias das superfícies dos filmes de: (a) PVDF; (b) PANI-TSA. Aumento de 10000x.....46
- Figura 4.16** - Micrografias das superfícies dos filmes do compósito PVDF/PANI (77,6/22,4); (a) $\Phi = 20$ ml/g; (b) $\Phi = 40$ ml/g. Aumento de 10000x.47

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Conteúdo de polianilina no compósito 41

Tabela II - Condutividade dos filmes e das pastilhas dos compósitos de PVDF/PANI..... 43



LISTA DE ABREVIATURAS

- PVDF – Poli (fluoreto de vinilideno)
PANI – Polianilina
PC – Policarbonato
PS – Poliestireno
PMMA – Poli(metacrilato de metila)
EVA – Estireno-vinil-acetato
SBS – Estireno-butadieno-estireno
MBS – poli(metacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno)
PVAL – Poli(vinil álcool)
EB – Base de esmeraldina
ES – Sal de esmeraldina
DMF – N, N – Dimetilformamida
NMP – N,N – 1-Metil-2-pirrolidona
CHCl₃ – Clorofórmio
HCl – Ácido clorídrico
TSA – Ácido p-tolueno-sulfônico
CSA – Ácido canfor-sulfônico
DBSA – Ácido dodecilbenzeno-sulfônico
NH₄OH – Hidróxido de amônio
(NH₄)₂S₂O₈ – Persulfato de amônio
UV-Vis-NIR – Ultravioleta-Visível- Infravermelho-Próximo
FTIR – Fourier Transformed Infra Red
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura



RESUMO

Blendas e compósitos condutores combinando a condutividade elétrica de polímeros condutores com as propriedades mecânicas e processabilidade de polímeros convencionais têm sido cada vez mais estudados no mundo todo, devido a versatilidade e potencial de aplicações tecnológicas. Neste trabalho foram obtidas compósitos condutores de poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF com polianilina – PANI através da polimerização química do monômero anilina em solução de PVDF. Filmes flexíveis e homogêneos dos compósitos foram obtidos por prensagem a uma temperatura de 180°C e 15 MPa de pressão. Compósitos dopados com TSA apresentaram condutividade da ordem de 10^{-1} S/cm para 22,4 % (em massa) de PANI no compósito, valor este aproximadamente 11 ordens de grandeza maior que a do PVDF puro. As propriedades físicas (flexibilidade, homogeneidade e resistência mecânica) e a condutividade dos filmes mostraram ser afetadas pelas condições de preparação dos compósitos tais como: razões molares ácido/anilina e oxidante/anilina e quantidade de clorofórmio. A condutividade elétrica mostrou ser estável em função do tempo para diferentes temperaturas, mantendo-se praticamente constante para temperatura de 100°C por 160 horas. Análises espectroscópicas de UV-Vis-NIR dos filmes mostraram bandas de absorção características da PANI na forma dopada e não dopada. Medidas de raios-X indicaram um aumento da cristalinidade da PANI dopada com a presença do clorofórmio na síntese, contribuindo para o aumento da condutividade.

ABSTRACT

Conducting blends and composites combining the electrical conductivity of the conducting polymers and the mechanical properties and processability of conventional polymers have been each time more studied in the world. The interest in these materials is due to its versatility and potential technological application. In the present work conducting composites made from poly(vinylidene fluoride) – PVDF and polyaniline – PANI by chemical polymerization of aniline polymer in PVDF solution were obtained. Flexible and homogeneous films of composites were fabricated using hot press at 180°C under an applied pressure of the 15 MPa and characterized using four probe method electrical conductive measurement, UV-Vis-NIR spectroscopy, X-ray diffractometry and scanning electronic microscopy. Composites with 22,4 wt% of PANI and doped with TSA showed electrical conductivity of 10^{-1} S/cm with is 11 orders of magnitude higher than pure PVDF. Physical properties such as flexibility, homogeneity and mechanical strength and electrical conductivity of the films were affected by preparation conditions such as acid/aniline and oxidant/aniline molar rate and chloroform content used as solvent during the sample preparation. The electrical conductivity is stable in the temperature of 100°C during 160 h. UV-Vis-NIR analyses indicate absorption bands characteristic of doped and undoped PANI. X-ray measurements indicate an increase of the crystalline structure in doped PANI due to the presence of chloroform contributing to an increasing conductivity. No significant change in the surface morphology films was observed by SEM with chloroform variation.

BCpIS - FEIS - UNESP



CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisas, tanto no cenário científico quanto no tecnológico, desde 1977, quando Chiang et al. ⁽¹⁾ descobriram a condução elétrica do poliacetileno dopado com iodo. Dentre esses polímeros condutores, destaca-se a polianilina (PANI) devido a sua fácil dopagem por ácidos protônicos, sua estabilidade no estado dopado e também por ser facilmente sintetizada quimicamente. Entretanto, uma das limitações da polianilina tem sido sua difícil processabilidade devido a sua baixa solubilidade e infusibilidade. Neste contexto, a obtenção de blendas e compósitos com polímeros convencionais têm atraído muita atenção, pois estes novos materiais possibilitam a combinação das excelentes propriedades mecânicas e a alta processabilidade dos polímeros convencionais, com a condutividade elétrica da polianilina, aumentando assim o potencial tecnológico destes materiais.

Diversos são os polímeros convencionais utilizados na obtenção de blendas e compósitos condutores. Dentre esses polímeros, o Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF tem atraído interesse por ser facilmente processável em filmes altamente flexíveis e com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. Outra característica importante encontrada nesse polímero é a excelente resistência a produtos químicos ⁽²⁾.

O objetivo deste trabalho foi obter compósitos de PVDF com PANI e o estudo de suas propriedades elétricas, visando obtenção de materiais que possuam boas propriedades elétricas e físicas (flexibilidade, homogeneidade e resistência mecânica), em função das condições de preparação. Este compósito é obtido através da polimerização química da anilina em solução de PVDF/DMF.

No segundo capítulo são descritos os fundamentos básicos sobre os polímeros condutores e o poli(fluoreto de vinilideno), bem como uma revisão bibliográfica sobre a polianilina e compósitos condutores com polianilina.

No capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais, assim como os sistemas de medidas e caracterização dos compósitos. Os resultados e discussão das análises espectroscópicas de UV-Vis-NIR e Infra Vermelho, medidas

de condutividade elétrica, difratometria de raios-X e MEV são apresentados no capítulo 4. E no capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS CONDUTORES

Os materiais condutores são aqueles que possuem uma grande quantidade de elétrons livres, os quais se deslocam facilmente sob a ação de um campo elétrico. A condutividade elétrica é uma propriedade física que mede a facilidade com que os elétrons se movem através de um material. Ela é inversamente proporcional à resistividade elétrica. Os materiais condutores são classificados em condutores intrínsecos e extrínsecos. Os condutores intrínsecos são aqueles que possuem uma grande quantidade de elétrons livres devido à sua estrutura cristalina. Os condutores extrínsecos são aqueles que possuem uma grande quantidade de elétrons livres devido à adição de impurezas ou dopagem. A condutividade elétrica dos materiais condutores depende de vários fatores, como a temperatura, a estrutura cristalina e a dopagem. A condutividade elétrica dos materiais condutores aumenta com o aumento da temperatura. A condutividade elétrica dos materiais condutores também depende da estrutura cristalina. Os materiais condutores com uma estrutura cristalina mais ordenada possuem uma maior condutividade elétrica. A condutividade elétrica dos materiais condutores também depende da dopagem. Os materiais condutores dopados possuem uma maior condutividade elétrica do que os materiais condutores não dopados. A condutividade elétrica dos materiais condutores é uma propriedade física importante para a fabricação de dispositivos eletrônicos. Os materiais condutores são utilizados em uma ampla variedade de aplicações, como em fios, cabos, placas de circuito impresso e dispositivos eletrônicos. A condutividade elétrica dos materiais condutores é uma propriedade física que mede a facilidade com que os elétrons se movem através de um material. Ela é inversamente proporcional à resistividade elétrica. Os materiais condutores são classificados em condutores intrínsecos e extrínsecos. Os condutores intrínsecos são aqueles que possuem uma grande quantidade de elétrons livres devido à sua estrutura cristalina. Os condutores extrínsecos são aqueles que possuem uma grande quantidade de elétrons livres devido à adição de impurezas ou dopagem. A condutividade elétrica dos materiais condutores depende de vários fatores, como a temperatura, a estrutura cristalina e a dopagem. A condutividade elétrica dos materiais condutores aumenta com o aumento da temperatura. A condutividade elétrica dos materiais condutores também depende da estrutura cristalina. Os materiais condutores com uma estrutura cristalina mais ordenada possuem uma maior condutividade elétrica. A condutividade elétrica dos materiais condutores também depende da dopagem. Os materiais condutores dopados possuem uma maior condutividade elétrica do que os materiais condutores não dopados. A condutividade elétrica dos materiais condutores é uma propriedade física importante para a fabricação de dispositivos eletrônicos. Os materiais condutores são utilizados em uma ampla variedade de aplicações, como em fios, cabos, placas de circuito impresso e dispositivos eletrônicos.



CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS CONDUTORES

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

Em 1977 o primeiro polímero condutor foi descoberto por Chiang et al. ⁽¹⁾, pela exposição do poliacetileno na forma isolante ($\sigma = 10^{-5}$ S/cm) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ($\sigma = 10^2$ S/cm). No entanto, devido a sua instabilidade térmica e ambiental e improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade), outros polímeros têm sido extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

Dentre os polímeros condutores estudados como: polifenilenos, polipirróis, politiofenos, a polianilina e seus derivados são tidos como tendo provavelmente a melhor combinação de estabilidade, condutividade e baixo custo ^(1,3). Como conseqüência, estes polímeros são mais utilizados em aplicações tecnológicas como: baterias recarregáveis ^(4,5), dispositivos eletroeletrônicos ⁽⁶⁾, sensores ⁽⁷⁾, janelas inteligentes ⁽⁸⁾, diodos emissores de luz ^(9,10), eliminação de carga estática ⁽⁴⁾, proteção contra corrosão ^(11,12), membrana seletiva para gases ⁽¹³⁻¹⁵⁾.

Os polímeros condutores podem apresentar condutividade que vão desde isolantes até condutores, dependendo do grau de dopagem. A Figura 2.1 ilustra, comportamento dos diversos tipos de materiais segundo seus valores de condutividade elétrica.

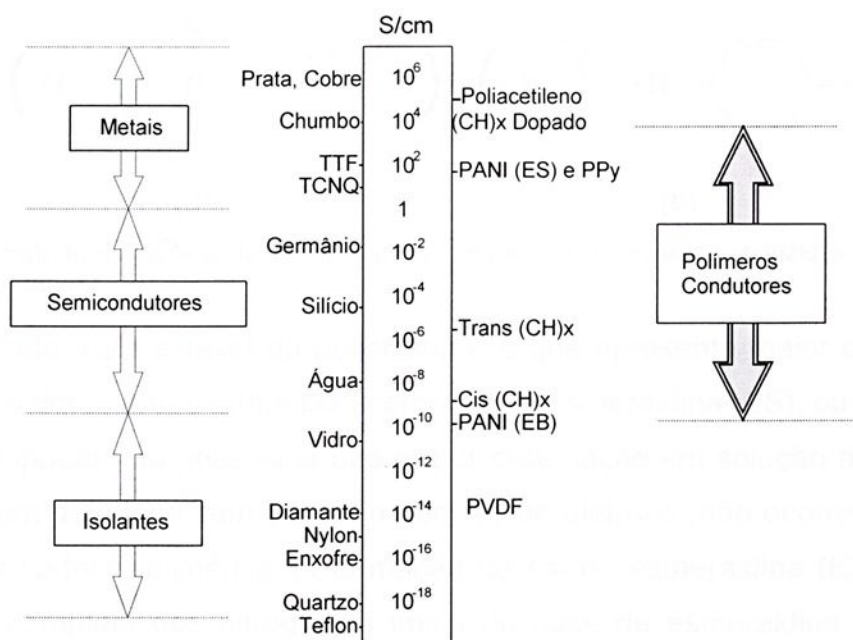


Figura 2.1 – Classificação de diversos materiais segundo seus valores de condutividade elétrica⁽¹⁶⁾

2.2. POLIANILINA

A polianilina pode ser obtida pela oxidação direta de seu monômero (síntese química), ou pela oxidação eletroquímica do monômero sobre um eletrodo. A estrutura química da polianilina no estado não dopado está ilustrada na Figura 2.2, composta de unidades reduzidas (a) e unidades oxidadas (b) repetidas alternadamente. O valor de y pode variar continuamente de 0 a 1, para o polímero completamente oxidado, contendo somente nitrogênios imina ($-N=$) $y = 0$, e no caso do polímero completamente reduzido, contendo somente nitrogênio amina ($-N-$) $y = 1$. Os diferentes estados de oxidação da polianilina são designados por termos como: leucoesmeraldina ($y = 1$), protoesmeraldina ($y = 0,75$), esmeraldina ($y = 0,5$), nigranilina ($y = 0,25$) e pernigranilina ($y = 0$).

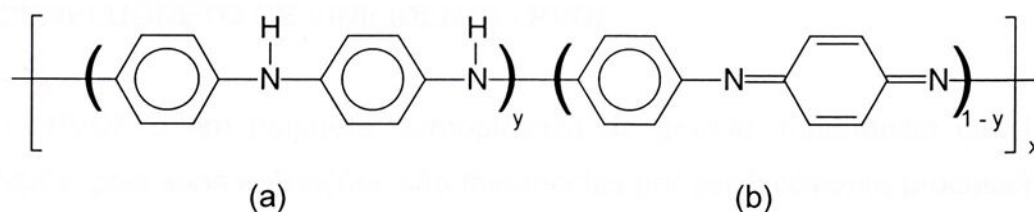


Figura 2.2 – Estrutura química da polianilina não dopada: (a) unidades reduzidas e (b) unidades oxidadas.

O estado mais estável da polianilina e o que apresenta maior condutividade elétrica (após dopagem) é conhecido como sal de esmeraldina (ES), ou seja, quando $y = 0,5$. A dopagem da polianilina ocorre por protonação em solução ácida aquosa. Esta dopagem acontece sem alterar o número de elétrons (não ocorre oxidação ou redução) na cadeia polimérica. A formação do sal de esmeraldina (ES) resulta da protonação completa dos nitrogênios imina da base de esmeraldina (EB) por um ácido protônico. A protonação leva a um aumento na condutividade de 9 a 10 ordens de grandeza, dependendo do pH⁽¹⁷⁾ e dos processos realizados para a obtenção do polímero. Este tipo de dopagem apresenta uma característica importante que é o fato de ser um processo reversível, uma vez que o polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH 0,1 M) e novamente dopado sem que ocorra degradação do polímero.

A Figura 2.3 ilustra o processo de dopagem da polianilina por protonação, usando ácido clorídrico, HCl como dopante.

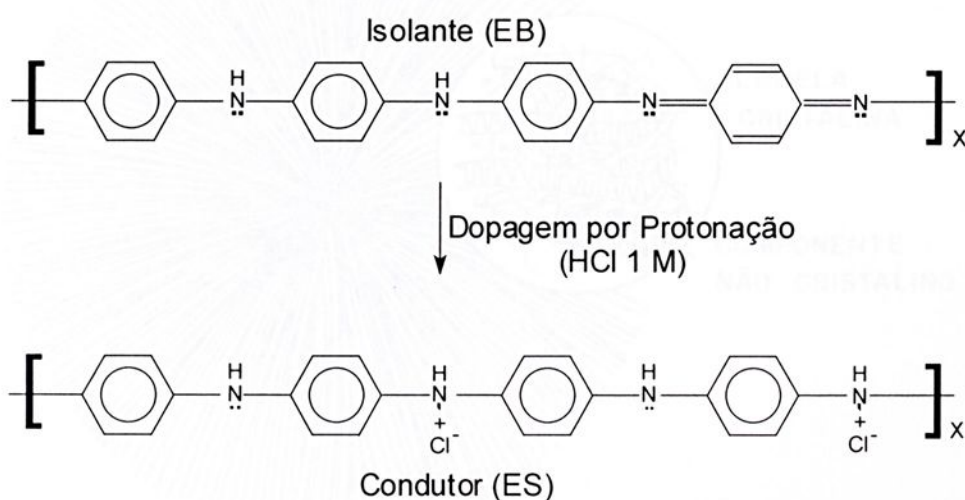


Figura 2.3 - Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação em meio ácido HCl 1M.

2.3. POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) - PVDF

O PVDF é um polímero termoplástico de grande importância científica e tecnológica, pois suas aplicações são favorecidas por ser facilmente processável na forma de filmes altamente flexíveis, com excelentes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, além de ser altamente resistente ao ataque de produtos químicos. O PVDF é um polímero semicristalino e sua cristalinidade pode variar de 45 a 60%⁽¹⁸⁾ dependendo do método de preparação e da sua história térmica, sendo que este polímero cristaliza-se em pelo menos quatro fases estruturais distintas denominadas de fases α , β , γ e δ ⁽²⁾. Estas fases podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica⁽²⁾. Seu peso molecular é da ordem de 10^5 g/mol constituída por cadeias que possuem em média 2000 unidades de repetição.

O PVDF cristaliza-se em estruturas esferulíticas^(2,19), onde os esferulitos são formados por partes cristalinas lamelares, de aproximadamente 20 nm de espessura⁽¹⁹⁾, que crescem do centro para as extremidades do esferulitos, na direção radial, e de regiões amorfas localizadas entre as lamelas cristalinas, Figura 2.4.

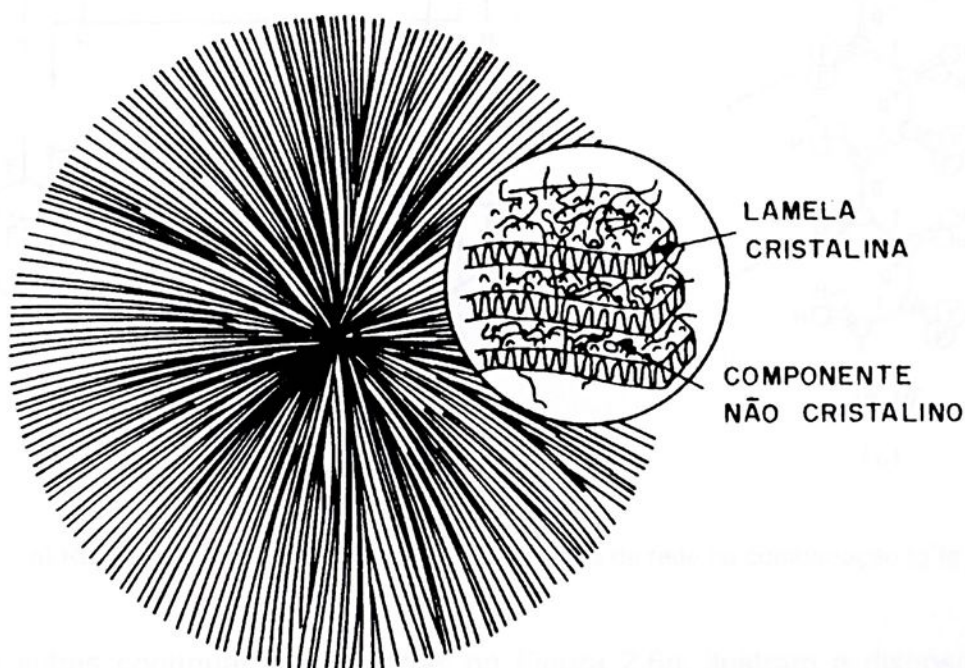


Figura 2.4 - PVDF semicristalino mostrando cristais lamelares com segmento normal a lamela⁽²⁰⁾.

Das quatro fases cristalinas do PVDF, a fase α (não polar)   a mais comum e a considerada mais importante   a fase β (polar), por apresentar atividades piezo e piroelétricas mais elevadas. A fase β   geralmente obtida através do estiramento mecânico uniaxial ou biaxial (em condi es adequadas de temperatura e razão de estiramento de filmes na fase α ⁽²¹⁾).

A fase α   formada por um empilhamento de cadeias antiparalelas, apresentando uma conforma o $tg^+ tg^-$ distorcida, de forma helicoidal. A Figura 2.5b apresenta uma vista da fase α segundo Bachmann e Lando⁽²²⁾, onde as cadeias estão representadas por linha sólidas e pontilhadas. A Figura 2.5a ilustra a proje o da cadeia $tg^+ tg^-$, com seus momentos de dipolos indicados por setas pontilhadas. Sua célula unitária   não polar devido ao arranjo antiparalelo das cadeias.

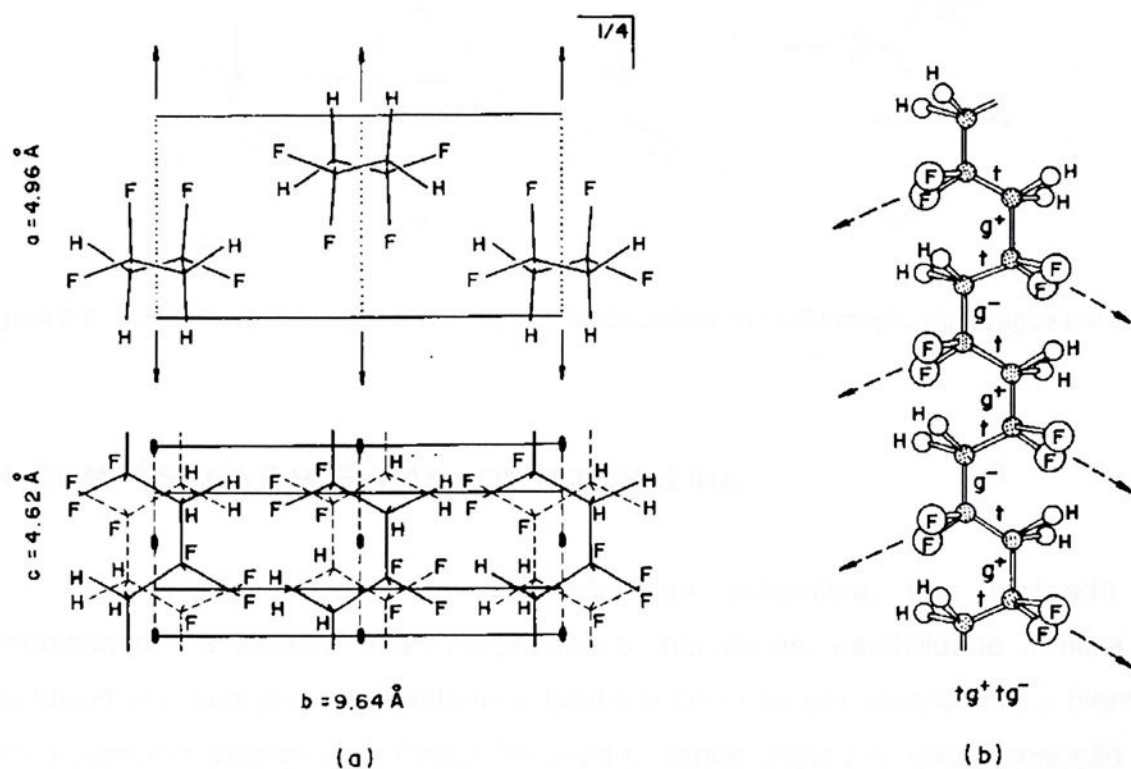


Figura 2.5 - (a) Rede elementar do PVDF fase α ; (b) proje o da rede na conforma o $tg^+ tg^-$.

As linhas contínuas e tracejadas na Figura 2.6a, ilustram a disposi o das cadeias numa célula unitária da rede na fase β .

Na fase β a cadeia apresenta uma conformação zigzague planar⁽²⁾, como pode ser observado na Figura 2.6b. Esta conformação confere ao PVDF momentos de dipolo elevados, normais à cadeia, que valem $7,0 \times 10^{-28}$ C.cm, por monômero.

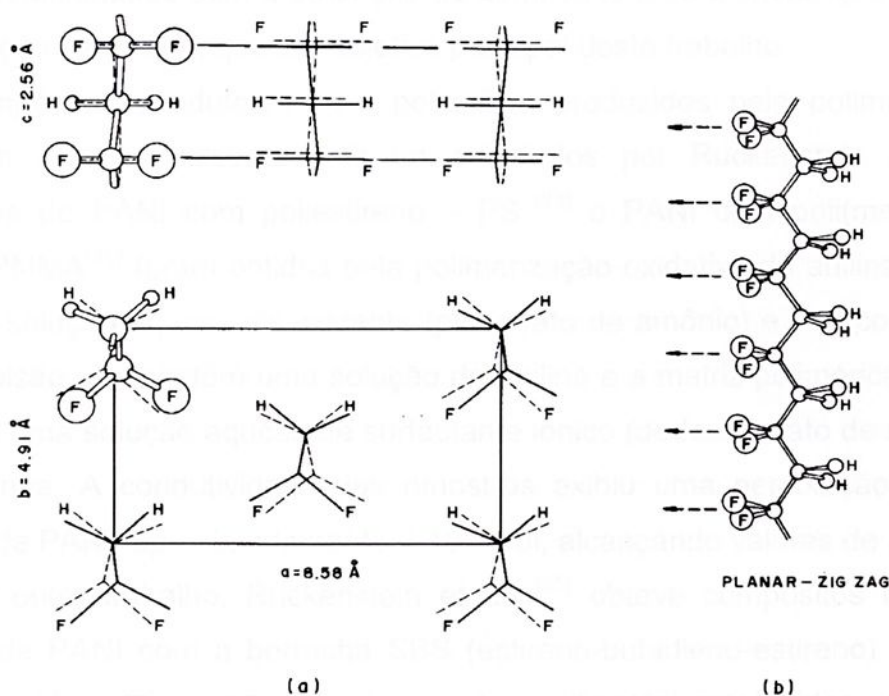


Figura 2.6 - (a) Rede elementar do PVDF na fase β ; (b) cadeia na conformação zigzague planar.

2.4. COMPÓSITOS E BLENDS COM POLIANILINA

O grande interesse em aplicações da polianilina, tem motivado os pesquisadores a estudar suas propriedades mecânicas, estabilidade térmica da condutividade, sua processabilidade e também seu uso em compósitos e blends com polímeros comerciais. Como resultado, vários métodos para produção de compósitos/blends contendo PANI têm sido desenvolvidos. Esses métodos podem essencialmente ser divididos em dois grupos distintos: (1) Método baseado na polimerização da anilina na presença ou no interior de uma matriz polimérica onde podemos citar: emulsão (polimerização da anilina em sistemas dispersos), polimerização eletroquímica da anilina na matriz, polimerização *in situ* da anilina na matriz ou na solução polimérica da matriz; (2) Método baseado na mistura da PANI,

previamente preparada, com uma matriz polimérica que são basicamente, por solução e processamento por fusão.

Na literatura são encontrados inúmeros trabalhos envolvendo os diferentes métodos citados acima, no entanto, nossa revisão bibliográfica será direcionada em trabalhos relacionados com a obtenção de compósito e/ou blendas que envolvem a polimerização da anilina, que é o objetivo principal deste trabalho.

Compósitos condutores com polianilina produzidos pela polimerização da anilina em sistemas dispersos foram estudados por Ruckenstein et al.⁽²³⁻²⁵⁾. Compósitos de PANI com poliestireno – PS⁽²³⁾ e PANI com poli(metacrilato de metila) – PMMA⁽²⁵⁾ foram obtidos pela polimerização oxidativa da anilina através da adição da solução aquosa de oxidante (persulfato de amônio) e HCl como dopante numa emulsão que contém uma solução de anilina e a matriz polimérica como fase dispersa e uma solução aquosa de surfactante iônico (dodecilsulfato de sódio) como fase contínua. A condutividade das amostras exibiu uma percolação com baixo conteúdo de PANI, aproximadamente 2-10 %vol, alcançando valores de 3-5 S/cm.

Em outro trabalho, Ruckenstein et al.⁽²⁵⁾ obteve compósitos também por emulsão, de PANI com a borracha SBS (estireno-butadieno-estireno), com vários ácidos e diferentes razões molares de anilina/dopante(ácidos sulfonados), oxidante/anilina, quantidade de surfactante e natureza dos solventes da fase contínua. Estas mudanças afetaram a condutividade e as propriedades mecânicas dos compósitos. A condutividade apresentou uma percolação em ~6,9% em massa de PANI. No caso do TSA (ácido p-tolueno sulfônico) como dopante, o compósito com 24,6% em massa de PANI atingiu uma condutividade de 2,5 S/cm.

Gospodinova et al.⁽²⁶⁾ prepararam compósitos de PANI com poli(vinil álcool)-PVAL e estireno vinil acetato- EVA por polimerização por dispersão em presença do ácido dodecilbenzeno sulfônico - DBSA. Os compósitos apresentaram alta condutividade com baixo conteúdo de PANI (10% de massa) e alta transparência.

Compósitos condutores de PANI-DBSA/Polycarbonato (PC), obtido pela polimerização da anilina em emulsão na presença do PC e DBSA atuando como surfactante e dopante foram estudados por Jeon et al.⁽²⁷⁾ No compósito PANI-DBSA/PC, a percolação foi de 13% em massa de PANI, apresentando uma condutividade da ordem de 10^{-2} S/cm.

Rao et al.⁽²⁸⁾ estudaram blendas de PANI/PC obtidas por emulsão com dois diferentes agentes oxidantes, o persulfato de amônio e o peróxido benzoila. A

polimerização ocorreu em clorofórmio como solvente da fase dispersa e HCl como dopante. Compósitos com 50% em massa de PANI apresentaram valores de condutividade de 0,5 e 1,4 S/cm para os oxidantes peróxido de benzoila e persulfato de amônio, respectivamente.

Em outro trabalho, Rao et al.⁽²⁹⁾ pesquisaram sobre a síntese da PANI no estado sal de esmeraldina produzida pelo processo de polimerização por emulsão utilizando vários tipos de ácidos protônicos como dopante, peróxido de benzoila como oxidante, solvente não polar e emulsificante. Os valores obtidos das condutividades do sal de PANI com cada um dos quatro diferentes tipos de dopantes (H₂SO₄, CSA, TSA e SSA) estavam entre 0,3 a 0,9 S/cm.

Blendas de PANI/PS obtidos pela polimerização *in situ* da anilina (método I) e por solução (método II), foram estudados por Bae et al.⁽³⁰⁾. A blenda PANI/PS obtidas pela polimerização forneceu maior valor de condutividade. A condutividade apresentou percolação de 20 e 25% em massa de PANI para o método I e método II, respectivamente. O maior valor de condutividade obtido no método I foi atribuído a melhor homogeneidade e maior cristalinidade da PANI.

Xie et al.⁽³¹⁾ estudaram compósitos condutores de PANI-SBS obtidos pela polimerização da anilina em emulsão na presença da SBS e do DBSA atuando como surfactante e dopante da PANI. Pesquisaram as condições de preparo e a redopagem com m-cresol destes compósitos, mostrando que os métodos de processamento afetam a condutividade e as propriedades mecânicas dos compósitos contendo PANI-DBSA. A dopagem secundária aumentou 2 ordens de grandeza a condutividade destes compósitos.

Terlemezyan et al.⁽³²⁾ estudaram a compatibilidade de blendas de PANI com poliestireno-PS, poli(metacrilato de metila)-PMMA, e o copolímero poli(metacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno)-MBS, através da variação de temperatura de transição vítrea (T_g) determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A obtenção das blendas foi por polimerização oxidativa *in situ*, da anilina, mistura mecânica e dispersão aquosa do termoplástico em solução ácida. Os resultados mostraram que as interações entre as macromoléculas de PANI e PMMA, nas blendas preparadas *in situ*, são maiores que a interação nas blendas PANI/PS obtendo melhor compatibilidade e maior condutividade elétrica (10⁻² S/cm PANI/PMMA e 10⁻³ S/cm PANI/PS) para 30% em massa de PANI, nas blendas.

Laska et al. ⁽³³⁾ estudaram a condutividade de blendas de PANI com os polímeros: poli(vinil clorídrico), poliestireno, PMMA e derivados de celulose. A PANI foi dopada com ácidos diésteres fosfóricos (DiOHP). Os valores de condutividade variam entre 10^{-2} S/cm e 10 S/cm.

Blendas poliméricas preparadas com o complexo PANI-DBSA obtido por dispersão aquosa ⁽³⁴⁾ alcançaram valores de condutividade da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} S/cm para baixas composições (1-2% em massa) de complexo condutor.

Barra et al. ⁽³⁵⁾ analisaram o comportamento elétrico e a morfologia das blendas etileno-vinil acetato (EVA) em diferentes proporções de vinil acetato com o complexo PANI-DBSA obtido por três métodos diferentes (redopagem, *in situ*, emulsão). Os resultados mostraram melhor comportamento elétrico em blendas com PANI-DBSA obtido pelo processo de redopagem.

O compósito PVDF/PANI estudado neste trabalho foi obtido através da polimerização química da anilina em um meio não aquoso, ou seja, em um meio contendo com solvente DMF, diferentemente da grande maioria dos trabalhos citados nesta revisão, os quais são basicamente obtidos pela polimerização da anilina em meio aquoso.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

O PVDF SOLEF 1008/1001 (solvay fluoropolymers) na forma de pó foi usado conforme recebido. O monômero anilina ($C_6H_5NH_2$) foi comprado da Sigma-Aldrich, e utilizado na síntese após destilação sob vácuo. Todos os reagentes e solventes (grau para análise) das marcas: ácido p-tolueno sulfônico da SIGMA, anilina da ALDRICH, persulfato de amônio, N,N – dimetilformamida e N-Metilpirrolidona da MERCK e clorofórmio da SYNTH foram utilizados como recebido.

3.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O maior problema em se obter blendas condutoras de PANI com polímeros convencionais, em particular o PVDF, é a dificuldade de solubilização da PANI e também a incompatibilidade entre esses dois polímeros, como verificado por Malmonge ⁽²¹⁾. Uma alternativa encontrada para contornar estes problemas, já bastante estudado na literatura com outros polímeros convencionais, é a polimerização da PANI na presença da matriz polimérica. No entanto, a obtenção de compósitos de PVDF/PANI, por este método apresentou algumas dificuldades, as quais serão discutidas resumidamente a seguir:

Inicialmente, tentou-se obter o compósito adicionando o PVDF, na forma de pó, na síntese química convencional da PANI ⁽¹⁶⁾, onde é utilizado o monômero (em excesso), e persulfato de amônio em HCl 1,0 M à 0°C. O produto obtido foi os grânulos do PVDF recobertos com PANI, ou seja, a polianilina foi polimerizada na superfície dos grânulos do PVDF. Filmes deste material, obtidos por prensagem a 180°C, eram não homogêneos, com regiões mais transparentes e regiões mais escuras, apresentando valor de condutividade próximo da matriz isolante (PVDF) em



torno de 10^{-11} S/cm. A figura 3.1 ilustra uma fotografia do filme obtido, pode ser visto a não homogeneidade do filme.

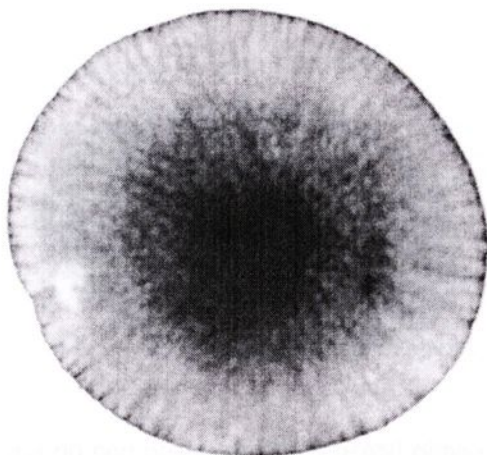


Figura 3.1 – Fotografia do filme do compósito de PVDF/PANI obtido pela polimerização da PANI na presença do PVDF na forma de pó.

Sendo o resultado obtido não satisfatório, tentou-se adicionar o PVDF na síntese, não na forma de pó, mas sim em solução (por exemplo, dissolvido em DMF), no entanto, quando se adicionou a solução de PVDF no meio reacionário (meio aquoso), ocorreu a precipitação do PVDF. Este fato é devido ao solvente ter mais afinidade com a água do que com o PVDF. Este procedimento foi realizado com outros dois solventes o DMA e o NMP, obtendo-se o mesmo resultado.

Diante destes resultados, tentou-se mudar o meio reacionário, ou seja, ao invés de ser um meio aquoso, realizamos a síntese num meio utilizando o próprio solvente do PVDF. Com este procedimento obtivemos um material que proporcionou a confecção de filmes, por prensagem a quente, bastante homogêneos e com excelentes propriedades mecânicas, como flexibilidade e resistência. No entanto, a condutividade dos mesmos era da ordem de 10^{-5} S/cm para o compósito de PVDF/PANI com aproximadamente 23% de PANI em massa no compósito. Um aumento na condutividade dos filmes do compósito PVDF/PANI foi verificado quando adicionamos clorofórmio no meio reacionário. Este teste foi realizado com base em um trabalho desenvolvido por Ruckenstein⁽²³⁾, que obteve compósitos de PS/PANI por emulsão. Verificamos também que a presença desse solvente, apesar de aumentar a condutividade, as propriedades mecânicas dos filmes são afetadas, como será discutido nos resultados obtidos. Como resultado deste teste, podemos ver na Figura 3.2, uma fotografia de um filme de PVDF/PANI com 23% em massa.

Nota-se que o filme é bastante homogêneo, diferentemente do apresentado na Figura 3.1.



Figura 3.2 – Fotografia do filme do compósito de PVDF/PANI obtido pela polimerização da PANI na presença do PVDF dissolvido em DMF e também com clorofórmio no meio reacionário.

Diante desse resultado, passamos a estudar as melhores condições de preparação do compósito, com o intuito de obter compósitos com melhores propriedades físicas. Estas condições referem-se as razões molares ácido/anilina, oxidante/anilina e quantidade de clorofórmio. Os resultados desses estudos estão apresentados no capítulo 4 (resultados e discussão). A seguir é apresentado o procedimento detalhado de obtenção do compósito.

3.1.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PVDF/PANI.

Os compósitos foram obtidos pela síntese da polianilina em uma solução de PVDF dissolvido em dimetilformamida. Primeiramente o PVDF foi dissolvido em dimetilformamida – DMF (10%) sob agitação e aquecimento à 70°C, a solução foi resfriada a temperatura entre 0 e 2°C e acrescentada anilina (destilada). Em um outro béquer foram dissolvidos o ácido p-tolueno sulfônico (TSA) em DMF e depois o agente oxidante persulfato de amônio, e também resfriada entre 0 e 2°C. Nestas duas soluções foi adicionado clorofórmio, e após completa homogeneização das mesmas, a solução contendo oxidante foi adicionada lentamente à solução que continha o PVDF mantendo sob agitação constante. Após 2 horas de reação à temperatura ambiente, adicionou-se água destilada para que ocorresse a precipitação do produto. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada e depois com solução aquosa de TSA 0,1 M, até que o resíduo da lavagem ficasse

incolor. Este produto foi colocado para secar sob vácuo dinâmico por 24 horas e depois em estufa a 70 °C também por 24 horas. O produto obtido apresentou uma cor verde escura, que é característico da PANI na forma condutora. Um diagrama esquemático do processo de obtenção do compósito é apresentado na Figura 3.3.

Para a obtenção de compósitos no estado não dopado, após a filtragem o material passa por um processo de desdopagem que consiste em deixar o produto por 16 horas em uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1M, sob agitação, a temperatura ambiente. Após este tempo o produto foi filtrado e lavado com (NH_4OH) 0,1M e colocado para secar sob vácuo dinâmico por 24 horas e depois em estufa a 70°C também por 24 horas.

Para a obtenção da PANI pura dopada e não dopada, foi feito o mesmo processo utilizado para o compósito, mas com a ausência do PVDF.

OBS: O volume de DMF da solução contendo o oxidante foi determinado através do volume mínimo necessário para dissolver o oxidante, e a concentração mínima obtida foi de 6,2 % em massa.

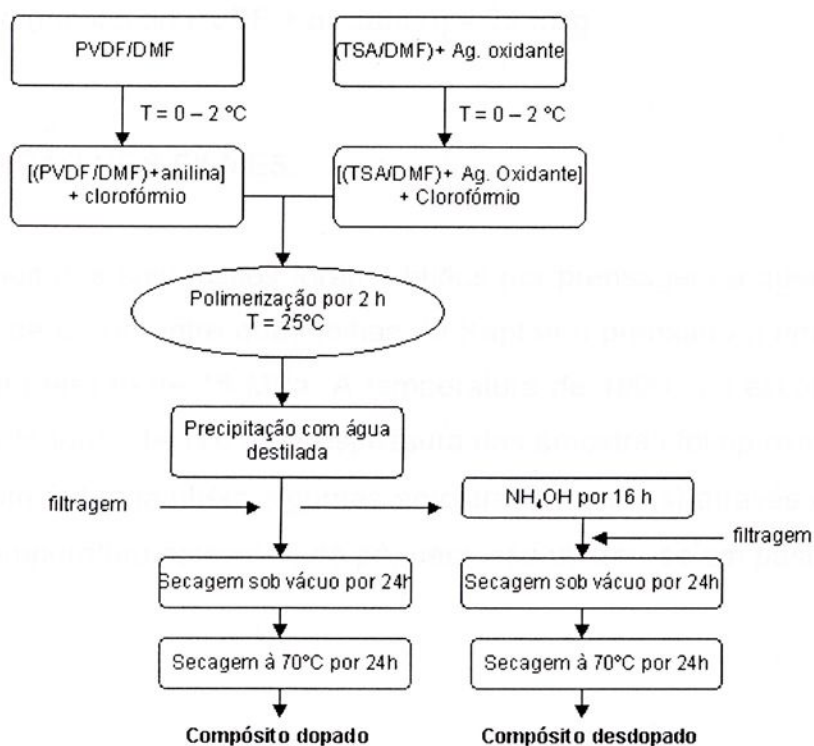


Figura 3.3 – Diagrama esquemático da obtenção do compósito PVDF/PANI.

O produto final foi submetido à secagem em estufa por 70°C para garantir a saída de resíduos do solvente DMF. Isso foi verificado através de análises de FTIR

do pó, onde não foi constatada a presença das bandas de absorção características do DMF, como ilustrado nas Figuras 4.4 e 4.5 do Capítulo 4.

Apresentamos a seguir o procedimento com as quantidades que foram utilizadas na obtenção do compósito PVDF/PANI com razão em massa de PVDF/anilina = 2

Em um béquer dissolveu-se 1 g de PVDF em 10 ml de DMF, depois adicionou-se 0,5 g de anilina. Em outro béquer contendo 4,28 g de TSA em 20 ml de DMF foi dissolvido 1,22 g de agente oxidante. Após as duas soluções estarem à temperatura entre 0 e 2°C colocou-se um total de 44,5 ml de clorofórmio nas soluções e verteu-se a solução contendo oxidante na solução de PVDF. Após polimerizar por 2 horas precipitou-se esta solução com aproximadamente 40 ml de água destilada e filtrou-se lavando com 40 ml de água destilada e 40 ml de solução de TSA 0,1 M. Estas quantidades foram utilizadas para a obtenção do compósito nas seguintes condições: razão em massa de PVDF/anilina = 2; razão molar oxidante/anilina = 1; razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio (ϕ) [volume de clorofórmio/(massa de PVDF + oxidante)] = 20 ml/g.

3.1.3. OBTENÇÃO DOS FILMES.

Os filmes dos compósitos foram obtidos por prensagem a quente, colocando uma quantidade de pó entre duas folhas de Kapton e prensado a uma temperatura de 180°C sob pressão de 15 MPa. A temperatura de 180°C foi escolhida porque o PVDF funde em torno de 170°C. A espessura das amostras foi aproximadamente de 100 μm . Foram feitas também algumas amostras (pastilhas) através da prensagem (15 MPa) a temperatura ambiente, do pó, para isso utilizou-se um pastilhador.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas pelo método de quatro pontas ⁽³⁶⁾, método este amplamente utilizado na literatura e que será descrito a seguir. A amostra de filme ou pastilha é colocada em um sistema que possui quatro contatos elétricos eqüidistantes, os quais são mantidos sob pressão na superfície da amostra como ilustrado na Figura 3.4.

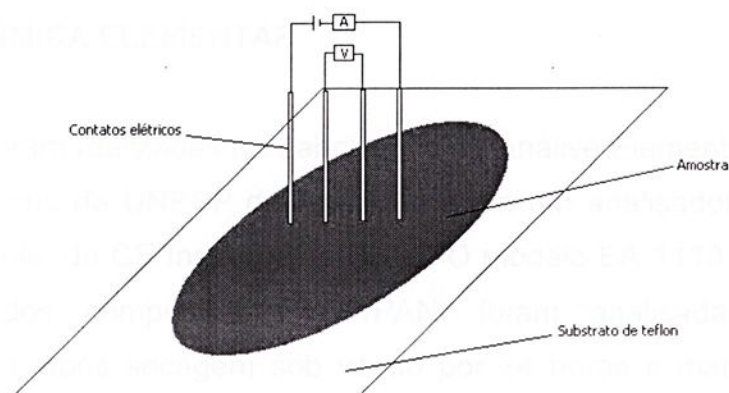


Figura 3.4 - Método de quatro pontas para medição da condutividade elétrica dos filmes

Uma corrente elétrica (da ordem de nano e microampères) é aplicada nos terminais externos e uma voltagem (da ordem de milivolts) é medida entre os dois terminais internos. A condutividade elétrica σ é calculada pela equação:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{C}{d} \quad (1)$$

sendo I a corrente elétrica aplicada, V a diferença de potencial medida, d é a espessura da amostra e C uma constante calculada em função da largura, comprimento e espessura da amostra e da distância entre os contatos elétricos ⁽³⁶⁾. Para as medidas realizadas neste trabalho, foram utilizados uma fonte de corrente

programável da KIETHLEY modelo 236 e um multímetro digital da PROMAX modelo PD 697.

3.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os espectros de ultravioleta-Visível-Infravermelho-Próximo (UV-Vis-NIR) foram obtidos através de um espectrofotômetro marca VARIAN CARY modelo 50. As medidas das análises foram feitas em solução, para isso utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

3.2.3. ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar do Instituto de Química do campus da UNESP de Araraquara em um analisador de carbono, hidrogênio e nitrogênio, da CE Instruments CHNS-O modelo EA 1110. As amostras de polianilina e dos compósitos PVDF/PANI foram analisadas na forma desprotonada (base), após secagem sob vácuo por 24 horas e mais 12 horas a 70 °C. Estas amostras foram mantidas sob vácuo e abertas ao ar, instantes antes da pesagem para a análise.

Para se checar a reprodutibilidade dos resultados, uma amostra padrão de polianilina (Aldrich) pura no estado de base de esmeraldina foi também utilizada.

Devido à combustão incompleta da polianilina neste tipo de teste, a análise química elementar é usualmente complicada. Segundo Mattoso ⁽¹⁶⁾ este problema é resolvido fazendo-se a análise de duas amostras uma não tratada e outra tratada com HCl 6,0 M por 2 minutos. Este tratamento facilita o processo de combustão. A análise da amostra tratada fornece os valores de C e N, já a análise da amostra não tratada fornece o valor de H.



3.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation. As amostras analisadas foram na forma de filme e pó.

3.2.5. DIFRATOMETRIA 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 $K\alpha$ -Cu igual a 1,54 Å. As amostras analisadas estavam na forma de filmes e os difratogramas varreram um ângulo 2θ de 5 a 35°.

3.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises foram realizadas nas amostras em forma de filme. As micrografias das amostras foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo DSM 960, com feixe de elétron de 10 e 20 KV. As amostras foram colocadas sobre suporte de alumínio e fixadas nas bordas com tinta prata. Sobre as amostras foi depositada uma fina camada de ouro (15 nm) usando um Sputter Coater (plasma argônio) da BALZERS modelo SCD 50.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A verificação da formação de polianilina na preparação do compósito, bem como sua dopagem, pode ser verificada através de análises de espectroscopia no UV-Vis-NIR. As análises foram feitas em solução de NMP. A Figura 4.1 ilustra os espectros de absorção da PANI pura não dopada e dopada com TSA. Nota-se que o espectro da PANI no estado não dopado apresenta duas bandas de absorção, uma a 325 e outra em 625 nm. A primeira é atribuída a transição $\pi-\pi^*$ devido aos anéis benzenóides da cadeia polimérica, e a segunda é atribuída à transição excitônica do anel quinóide^(37,38). Para a PANI no estado dopado observam-se três bandas 340, 430 e 790 nm. A primeira atribuída à transição $\pi-\pi^*$ devido aos anéis benzenóides. As outras duas são atribuídas a transições polarônicas^(38,39). Estas duas últimas bandas estão relacionadas com a condutividade devido ao processo de dopagem.

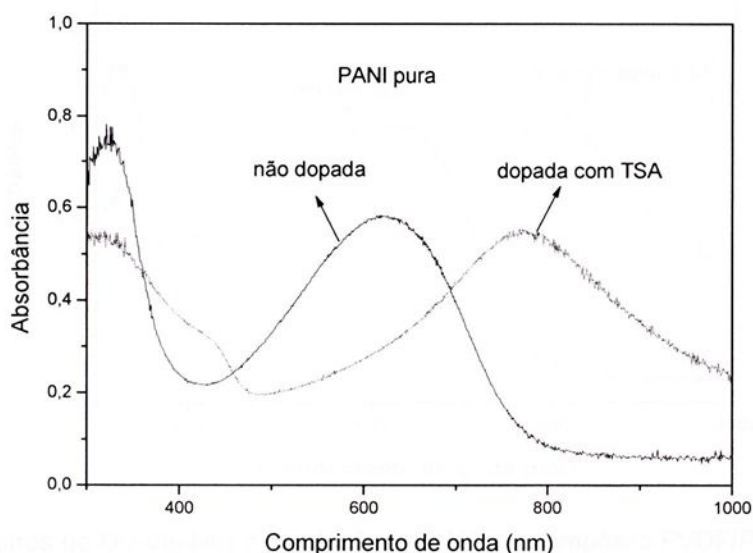


Figura 4.1 – Espectros de UV-Vis-NIR da PANI em solução de NMP, não dopada e dopada com TSA.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 encontram-se os espectros do compósito PVDF/PANI, [com razão em massa de PVDF/anilina = 1 (Fig. 4.2) e PVDF/anilina = 2 (Fig.4.3)]

dopado com TSA e não dopado. Verifica-se o aparecimento das mesmas bandas da Figura 4.1, indicando com isso a formação de PANI no compósito. Essa afirmação também foi verificada em análises espectroscópicas de infravermelho, que serão apresentados no item 4.2 deste capítulo.

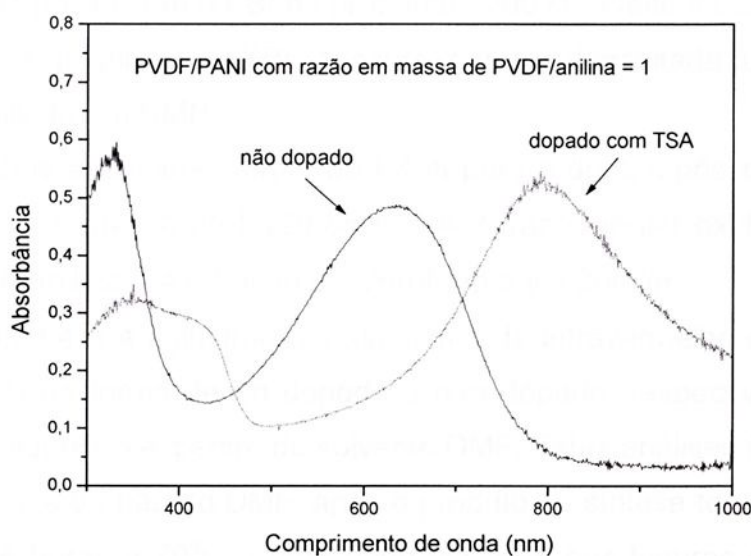


Figura 4.2 – Espectros de UV-Vis-NIR em solução de NMP do compósito PVDF/PANI com razão em massa de PVDF/anilina = 1, razão molar oxidante/anilina = 1, razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio $\phi = 20$ ml/g.

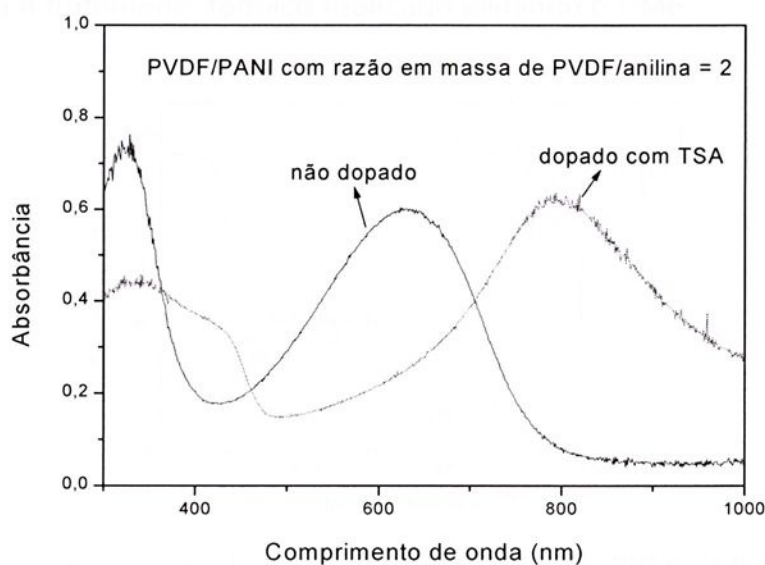


Figura 4.3 – Espectros de UV-Vis-NIR em solução de NMP do compósito PVDF/PANI, com razão em massa de PVDF/anilina = 2, razão molar oxidante/anilina = 1, razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio $\phi = 20$ ml/g.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

As medidas de espectroscopia do infravermelho foram feitas em amostras na forma de pó e filme. Tanto as amostras na forma de pó quanto na forma de filme, foram analisadas em pastilha de KBr. Para as amostras na forma de pó, foi misturado o compósito com o KBr na proporção 200 /1, e feito a pastilha. Já para os filmes foi feita a pastilha de KBr e sobre ela foi depositada uma solução do compósito dissolvido em NMP.

As amostras analisadas foram da PANI pura e do compósito de PVDF/PANI (2/1) com razão em massa de PVDF/anilina = 2, razão molar oxidante/anilina = 1, razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio $\phi = 20\text{ml/g}$.

As figuras 4.4 e 4.5 ilustram os espectros de infravermelho do compósito de PVDF/PANI (2/1) na forma de pó dopado e não dopado, respectivamente. Consta também nestas figuras o espectro do solvente DMF. Estas análises foram feitas para verificar a presença ou não do DMF, após o produto da síntese ter sido submetido à secagem por 24 horas a 70°C . Como pode ser visto nas Figuras 4.4 e 4.5, que a banda de absorção característica do DMF, em 1680 cm^{-1} , referente ao estiramento de ligação $\text{C} = \text{O}$ está ausente nos espectros do compósito dopado e não dopado. Isto mostra que o tratamento térmico realizado eliminou o DMF.

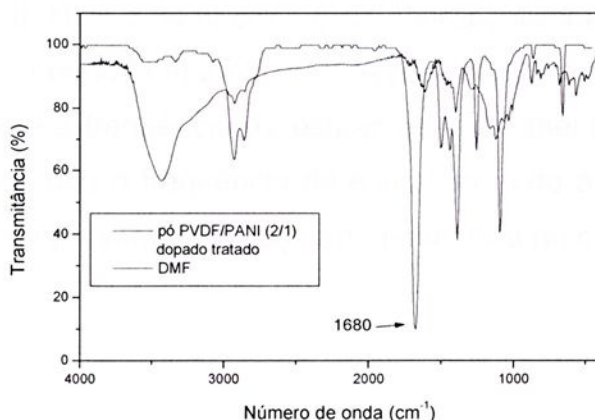


Figura 4.4 – Espectros de absorção de IV do compósito PVDF/PANI (2/1) dopado e do solvente DMF.

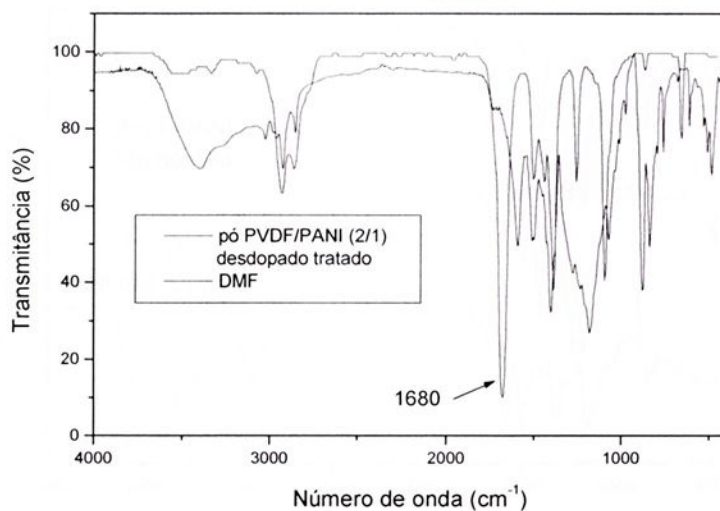


Figura 4.5 – Espectros de absorção de IV do composto PVDF/PANI (2/1) desdopado e do solvente DMF.

A figura 4.6 ilustra os espectros do PVDF puro, PANI pura não dopada, e do composto PVDF/PANI (2/1) não dopado. No espectro do composto as bandas de transição referente ao PVDF puro são observadas a 511 e 840 cm^{-1} características da fase β ⁽¹⁸⁾. Outras duas bandas de transição a 1231 e 1170 cm^{-1} são apresentadas no mesmo espectro e são relacionadas ao estiramento da ligação C–F presente na cadeia do polímero PVDF. Também podem ser verificados, a presença das bandas características da polianilina no espectro do composto com o aparecimento de bandas de estiramento N–H a 3430 cm^{-1} , e do sobreposicionamento do estiramento aromático C–H surge a banda em 2920 cm^{-1} . A banda característica que aparece em 1494 cm^{-1} corresponde a freqüência de estiramento do anel benzenóide e a banda em 1585 cm^{-1} corresponde à freqüência de estiramento do anel quinóide⁽³⁷⁾. Estes resultados também comprovam a formação de polianilina no composto.

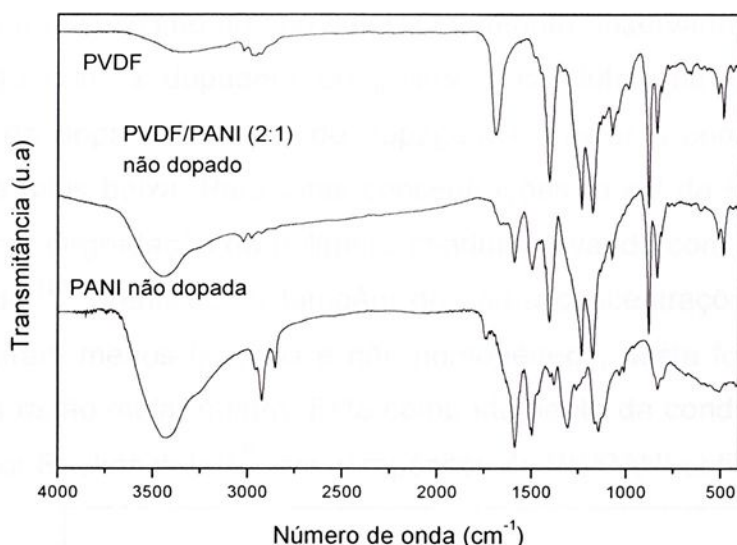


Figura 4.6 – Espectros de absorção de IV da PANI pura não dopada, compósito de PVDF/PANI (2/1) não dopado e do PVDF puro

4.3. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.

Testes iniciais mostraram que: a razão molar oxidante/anilina, concentração do ácido e de clorofórmio, na obtenção do compósito, tem grande influência no valor da condutividade elétrica e as propriedades mecânicas dos filmes obtidos. Desta forma, foi realizado um estudo da otimização das condições de preparação dos compósitos, visando a obtenção de filmes com boa propriedade mecânica (flexibilidade), homogêneo e alto valor de condutividade. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.3.1. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO.

A concentração do ácido na síntese influencia diretamente a condutividade elétrica e as propriedades dos filmes. Isto foi verificado medindo-se a condutividade elétrica de filmes do compósito PVDF/PANI com razão em massa PVDF/anilina = 2. Para todos os compósitos estudados foram mantidos constantes a razão molar oxidante/anilina = 1 e fração de clorofórmio (ϕ) = 20 ml/g, variando somente a quantidade de ácido TSA. Os resultados são apresentados na Figura 4.7. A quantidade de ácido foi calculada em relação ao número de moles da anilina. Nota-se que a condutividade aumenta significativamente atingindo um patamar entre 3 e

6, seguido de um decréscimo no seu valor. O aumento observado na condutividade está relacionado com a dopagem do polímero condutor, ou seja, para baixas concentrações de dopante, o nível de dopagem é menor e conseqüentemente a condutividade é mais baixa. Para altas concentrações, o pH da solução diminui, e começa a ocorrer degradação do polímero condutor levando com isso a diminuição da condutividade ⁽¹⁶⁾. Verificou-se também que para concentrações acima de 4 os filmes obtidos eram menos flexíveis e não homogêneos, desta forma optou-se em trabalhar com a razão molar quatro. Este comportamento da condutividade também foi observado por Ruckenstein ⁽²³⁾, em compósitos de PS/PANI obtidos por emulsão.

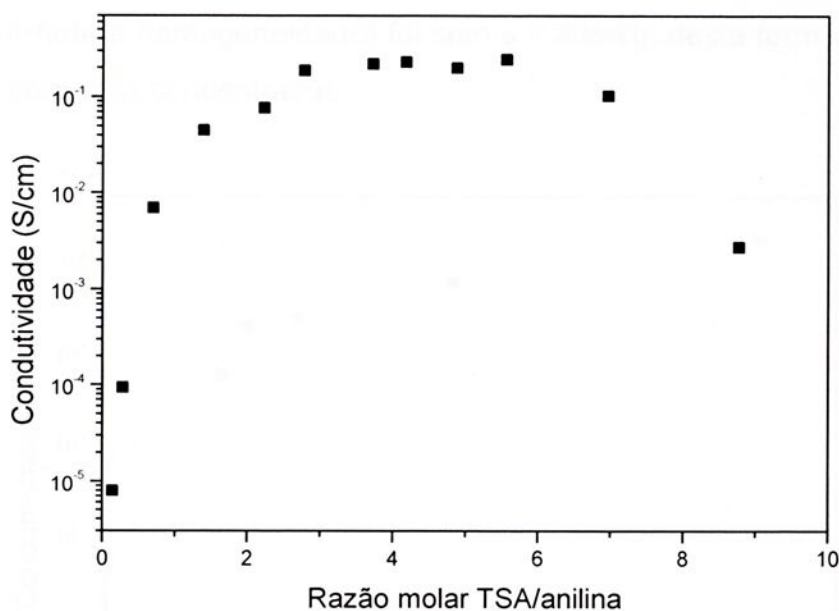


Figura 4.7 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI (com razão em massa de PVDF/anilina = 2) em função da concentração do dopante na síntese. Os compósitos foram preparados nas seguintes condições: razão molar (oxidante/anilina) = 1, ϕ [volume de clorofórmio/(massa de PVDF + oxidante)] = 20 (ml/g).

4.3.2. EFEITO DA QUANTIDADE DE CLOROFÓRMIO NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.

A Figura 4.8 ilustra os resultados obtidos da condutividade elétrica de filmes do compósito PVDF/PANI com razão em massa de PVDF/anilina = 2, em função da quantidade de clorofórmio na síntese. Para todos os compósitos estudados foram mantidas constantes as razões molares (TSA/anilina) = 4 e (oxidante/anilina) = 1. Pode-se ver na Figura 4.8, que a condutividade aumenta 3 ordens de grandeza com o aumento de clorofórmio, de $3,5 \times 10^{-5}$ S/cm para 5×10^{-2} S/cm para $\phi = 0$ e 10 ml/g,

respectivamente. Acima deste valor observa-se um acréscimo no valor da condutividade menos acentuado. O aumento da condutividade pode estar relacionado com a cristalinidade da polianilina no compósito, ou seja, o clorofórmio provavelmente estaria favorecendo a formação de regiões mais ordenadas da polianilina. Este fato pode ser verificado nos difratogramas de raios-X desses filmes (Figura 4.14), onde ocorreu o aparecimento de alguns picos cristalinos característicos da PANI.

Apesar dos resultados mostrarem que o maior valor obtido para a condutividade foi para $\phi = 80$ ml/g, o filme que apresentou melhores propriedades físicas (flexibilidade e homogeneidade) foi com $\phi = 20$ ml/g, desta forma, escolheu-se em trabalhar com esta concentração.

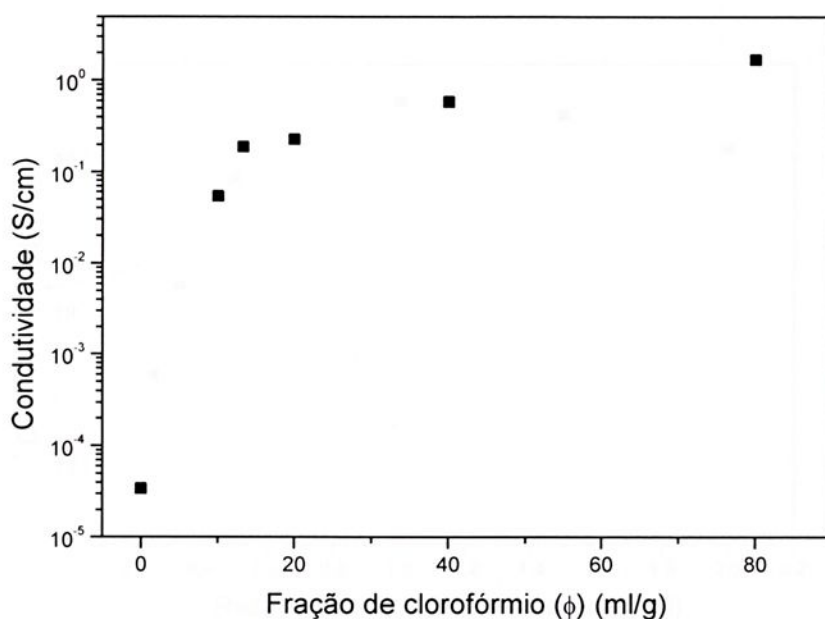


Figura 4.8 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI (razão em massa de PVDF/anilina = 2) em função da fração de clorofórmio. Os compósitos foram preparados nas seguintes condições: razão molar (oxidante/anilina) = 1 e razão molar TSA/anilina = 4.

4.3.3. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO OXIDANTE / ANILINA NA OBTENÇÃO DO COMPÓSITO

A condutividade elétrica de filmes do compósito de PVDF/PANI, foi estudada em função da razão molar oxidante/anilina utilizado na síntese. Mantiveram-se constantes para estes estudos, a composição do compósito (razão em massa do

PVDF/anilina = 2), razão molar de TSA/anilina = 4 e a fração de clorofórmio, $\phi = 20$ ml/g. A Figura 4.9 ilustra a condutividade elétrica do compósito em função da razão molar oxidante/anilina. Nota-se que o melhor valor obtido foi para a razão molar 1. A condutividade elétrica sofre um aumento acentuado abaixo deste valor e tende a decrescer com o aumento da quantidade de oxidante. Este decréscimo na condutividade pode ser atribuído ao baixo grau de polimerização de anilina, produzindo com isso cadeias moleculares de pequenos tamanhos a altas concentrações de oxidante. Em baixa concentração, provavelmente estaria ocorrendo pouca formação de polianilina devido à falta de agente oxidante, diminuindo com isso o número de agentes iniciadores. Resultados similares a estes foram obtidos por Ruckenstein^(23,25) com compósitos de PANI com PMMA, PS e PC, obtidos por emulsão.

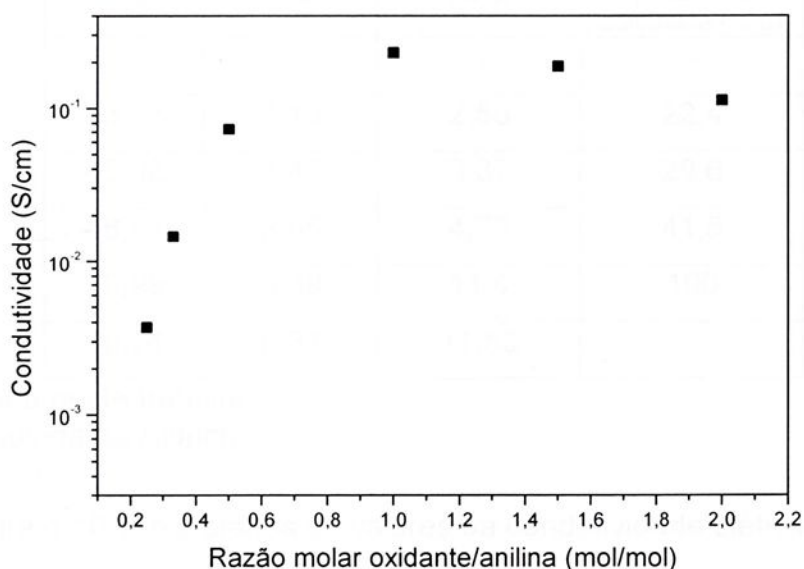


Figura 4.9 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI (razão em massa de PVDF/anilina = 2) em função da razão molar oxidante/anilina. Os compósitos foram preparados nas seguintes condições: razão molar (TSA/anilina) = 4; ϕ [volume de clorofórmio/(massa de PVDF + oxidante)] = 20 (ml/g).

4.3.4. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO COMPÓSITO

Uma vez determinados os valores adequados das razões molares (TSA/anilina) = 4 e (oxidante/anilina) = 1 e da fração de clorofórmio (20ml/g) passou-

se a estudar a condutividade elétrica dos compósitos em função da composição de PVDF/PANI.

A determinação da composição do compósito, ou seja, o conteúdo de PANI no compósito foi realizado através da análise química elementar. Como o PVDF não contém nitrogênio, o conteúdo de PANI em massa nos compósitos pode ser estimado comparando-se a quantidade de nitrogênio do compósito com a quantidade de nitrogênio da PANI pura. As amostras analisadas estavam na forma não dopada. Na Tabela I, encontram-se os valores obtidos das análises elementares dos compósitos.

Tabela I – Conteúdo de polianilina no compósito obtido por análise química elementar para diferentes razões iniciais de PVDF/anilina.

Razão inicial de PVDF/anilina (g/g)	Carbono (% g)	Hidrogênio (% g)	Nitrogênio (% g)	Conteúdo de polianilina calculada (% g)	Condutividade (S/cm)
PVDF	-	-	-	-	4×10^{-12}
2:1	43,23	3,10	2,55	22,4	0,23
1:1	45,02	3,42	3,37	29,6	0,49
1:2	48,83	3,65	4,73	41,5	0,83
PANI ^a	60,99	5,39	11,4	100	1,90
PANI ^b	60,74	5,37	11,55		

^aPANI obtida neste trabalho

^bPANI adquirida da Aldrich

Na figura 4.10 são plotados os valores da condutividade elétrica em função do conteúdo de PANI no compósito. Pode ser visto que a condutividade aumenta 11 ordens de grandeza, de 10^{-12} para 10^{-1} S/cm, respectivamente para o PVDF puro e para o compósito com 22,4% em massa de PANI no compósito. Esses resultados de condutividade são superiores ao obtido por Malmonge^(40,41) com blendas de PVDF/ Poli(o-metoxianilina) – POMA (um derivado da polianilina) preparadas por solução, onde ele obteve condutividade da ordem de 10^{-3} S/cm para 25% em massa de POMA na blenda. Apesar dos compósitos conterem um elevado conteúdo de PANI, suas propriedades mecânicas, como flexibilidade e resistência mecânica, apresentaram-se bastante satisfatórias em relação ao PVDF puro.

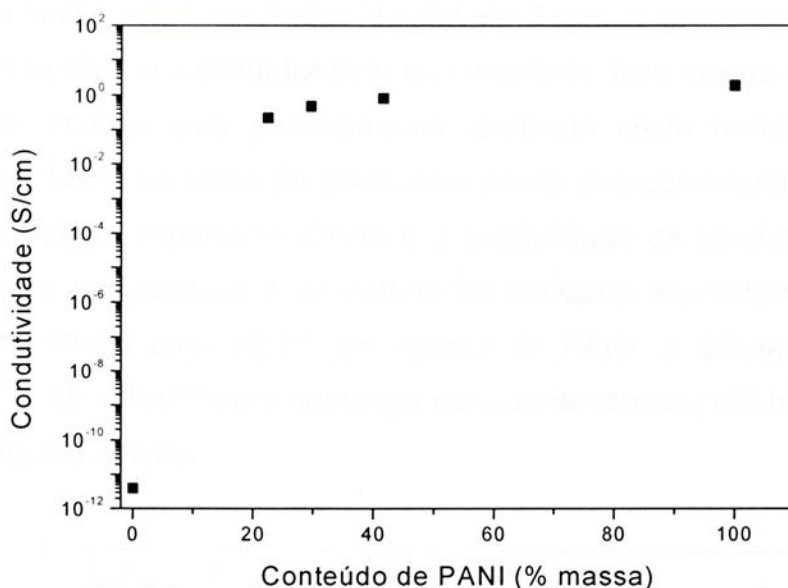


Figura 4.10 - Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI em função do conteúdo de PANI. Os compósitos foram preparados nas seguintes condições: razões molares (TSA/anilina) = 4 e (oxidante/anilina) = 1; ϕ [volume de clorofórmio/(massa de PVDF+oxidante)] = 20 (ml/g).

4.3.5. ESTABILIDADE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica dos compósitos mostrou ser bastante estável em relação à temperatura. O fato de o compósito ser submetido a uma alta temperatura (180°C) durante a confecção dos filmes, praticamente não alterou a sua condutividade. Isto foi verificado, comparando a condutividade dos filmes com a condutividade medida em pastilhas confeccionadas a temperatura ambiente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela II.

Tabela II – Condutividade dos filmes e das pastilhas dos compósitos de PVDF/PANI

Conteúdo de PANI (%g)	Condutividade (S/cm)	
	Filme processado à 180°C	Pastilha processada a temperatura ambiente
0	4×10^{-12}	-
22,4	0,23	0,25
29,6	0,49	0,52
41,5	0,83	0,88
100	1,90	1,96

Pode-se notar pelos resultados da Tabela II que, o processamento do filme praticamente não alterou a condutividade do compósito. Isso mostra que compósitos de PVDF/PANI obtidos pelo procedimento realizado neste trabalho podem ser processados por fusão na forma de filmes sem perder sua condutividade elétrica.

Outro resultado importante obtido é a estabilidade da condutividade elétrica dos filmes com a temperatura. Este estudo foi realizado expondo-se os filmes do compósito PVDF/PANI com 22,4% em massa de PANI, a diferentes valores de temperatura (25, 70 e 100°C) por um longo período de tempo (160 h). A Figura 4.11 ilustra os resultados obtidos.

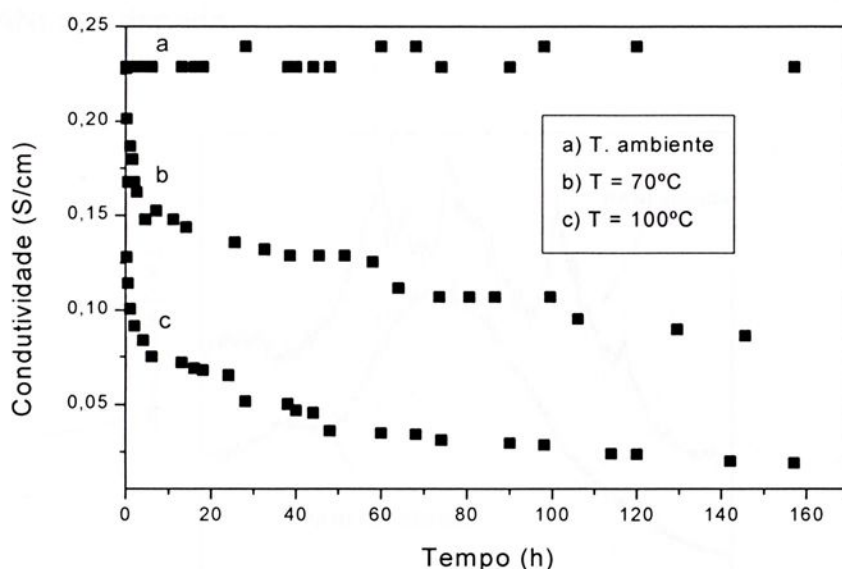


Figura 4.11 – Condutividade elétrica do compósito PVDF/PANI (77,6/22,4) em função do tempo de exposição às diferentes temperaturas: a) 25°C, b) 70°C e c) 100°C.

Como pode ser visto na Figura 4.11, houve pouca variação na condutividade elétrica com o tempo de exposição nas diferentes temperaturas, por exemplo, à 100°C durante 160 h o valor da condutividade decresceu aproximadamente 1 ordem de grandeza. Já a temperatura ambiente (25°C) este compósito é altamente estável. Resultados similares foram obtidos por Malmonge⁽⁴²⁾ com blendas de PVDF/POMA obtidos por solução.

4.3.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Na Figura 4.12 tem-se os difratogramas de raios-X da PANI obtida após síntese no estado dopado e não dopado. O difratograma da PANI não dopada apresenta um padrão característico de um polímero amorfo, já para a PANI dopada, observa-se a presença de vários picos de difração localizados em 2θ igual a 28.8 , 25.2 , 18.8 e 15.2° . Os picos em 25.2 e 15.2° também foram observados por Stejskal et al. ⁽⁴³⁾ e Djurado et al. ⁽⁴⁴⁾ para PANI dopada com HCl e CSA, respectivamente. Este padrão de difração obtido para a PANI no estado dopado confere a ela uma certa cristalinidade e conseqüentemente um maior valor de condutividade em relação a PANI não dopada.

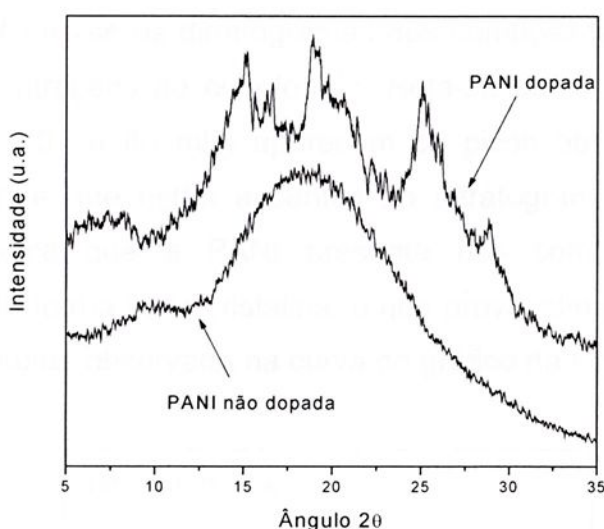


Figura 4.12 – Difratogramas de raios-X da PANI dopada com TSA e não dopada.

A Figura 4.13 ilustra os difratogramas de raios-X obtidos de filmes de PVDF e dos compósitos para diferentes composições. Todos os filmes foram obtidos por prensagem a 180°C . No difratograma referente ao filme de PVDF (curva a) podemos observar a presença de picos de difração característicos da fase α do PVDF⁽²⁾ em 2θ igual a 26.5 , 19.9 , 18.3 e 17.3° . Com o aumento do conteúdo de PANI no compósito os picos de difração correspondente ao PVDF diminuem e surgem alguns picos característicos da PANI. Isso mostra que mesmo com a presença da matriz polimérica a PANI presente no compósito apresenta uma certa cristalinidade o que contribui certamente para a condutividade do compósito.

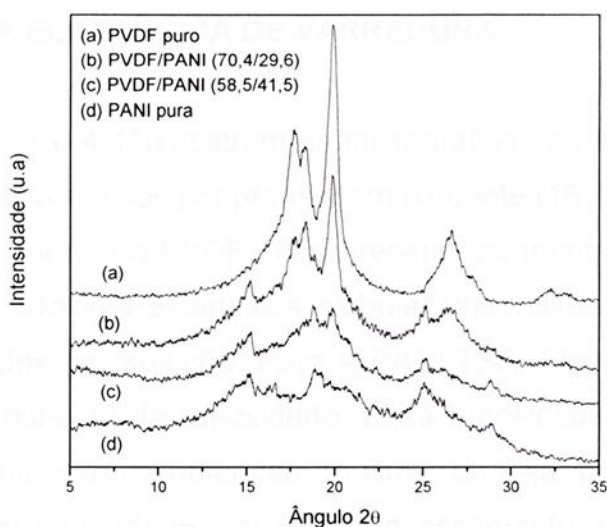


Figura 4.13 – Difratogramas de raios-X de filmes do PVDF e dos compostos PVDF/PANI dopado com TSA: (a) PVDF; (b) 70,4/29,6; (c) 58,5/41,5; (d) PANI-TSA.

Na Figura 4.14 tem-se os difratogramas dos compostos PVDF/PANI obtidos com diferentes concentrações de clorofórmio. Nota-se que nos difratogramas dos compostos com $\Phi = 40$ e 80 ml/g aparecem os picos observados para PANI dopada (Figura 4.12) e que estão ausentes no difratograma do composto sem clorofórmio. Isso indica que a PANI presente nos compostos obtidos com clorofórmio está numa forma mais cristalina, o que provavelmente contribuiu para o aumento da condutividade observada na curva do gráfico da Figura 4.8.

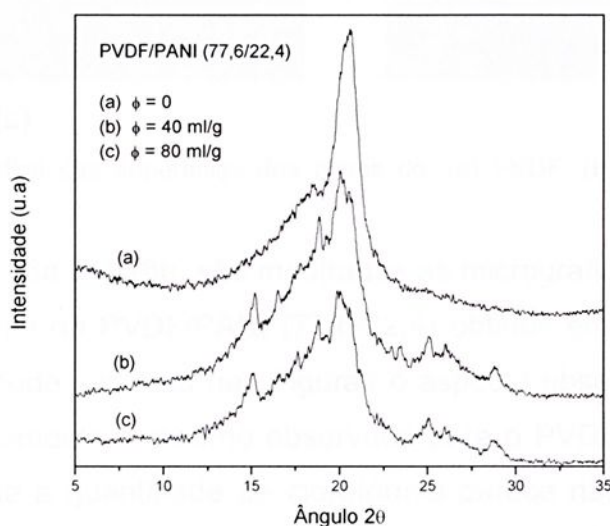


Figura 4.14 – Difratogramas de raios-X de filmes dos compostos PVDF/PANI dopado com TSA: (a) sem clorofórmio ($\Phi = 0$); (b) $\Phi = 40$ ml/g; (c) $\Phi = 80$ ml/g.

4.3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 4.15a e 4.15b ilustram as micrografias das superfícies dos filmes de PVDF e da PANI-TSA obtidos por prensagem a quente (180°C), respectivamente. Nota-se na Figura 4.15a que o PVDF não apresenta nenhuma morfologia definida. Diferentemente da morfologia esferulítica globular observada por Malmonge⁽⁴⁵⁾ de filmes de PVDF obtidos por solução. Para a PANI-TSA, Figura 4.15b, observa-se uma superfície com aspecto de rugosidade. Essa rugosidade provavelmente está relacionada com o processo de obtenção do filme, ou seja, pelo fato da PANI não fundir o que se obtém na verdade, por esse processamento, não é um filme e sim uma compactação do pó.

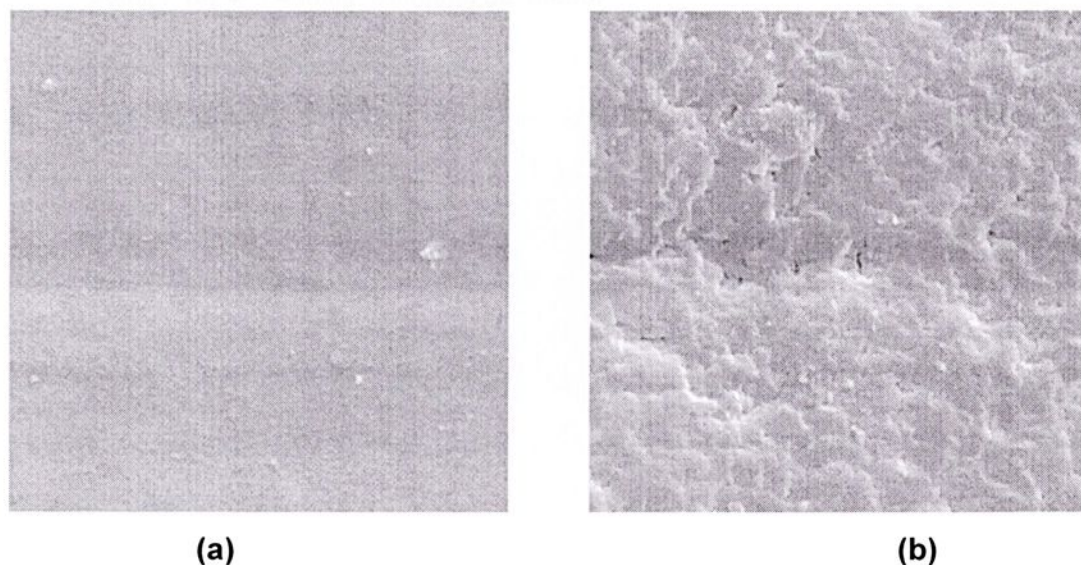


Figura 4.15 – Micrografias das superfícies dos filmes de: (a) PVDF; (b) PANI-TSA. Aumento de 10000x

Nas figuras 4.16a e 4.16b, são mostradas as micrografias das superfícies dos filmes dos compósitos de PVDF/PANI (77,6/22,4) obtidos em função da fração de clorofórmio. Como pode ser visto nas Figuras o aspecto observado das superfícies dos filmes foi praticamente o mesmo observado para o PVDF puro (Figura 4.15a). Nota-se também que a quantidade de clorofórmio parece não alterar a morfologia dos filmes.

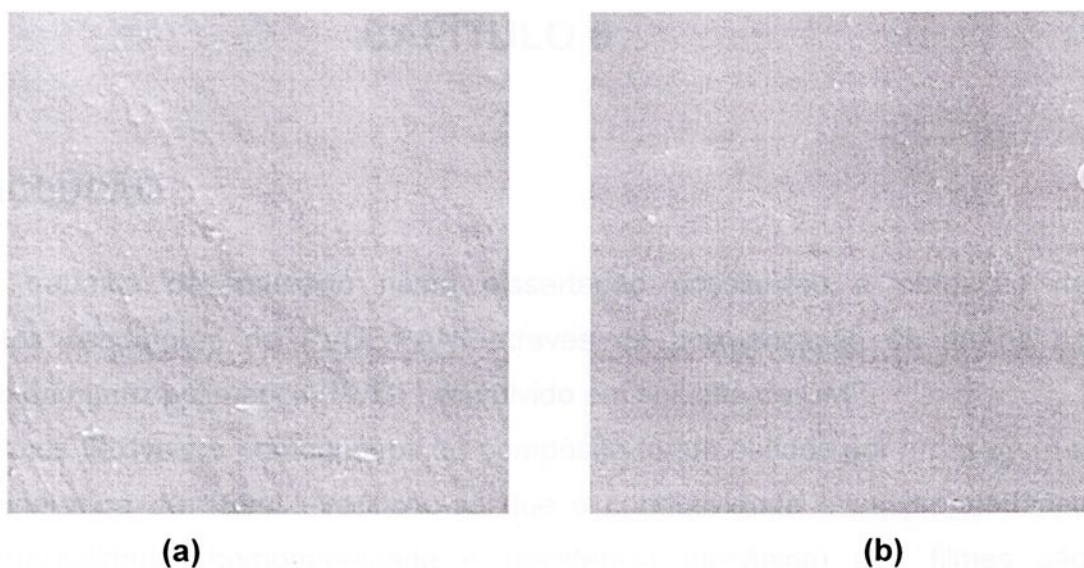


Figura 4.16 – Micrografias das superfícies dos filmes do composto PVDF/PANI (77,6/22,4); (a) $\Phi = 20\text{ml/g}$; (b) $\Phi = 40\text{ml/g}$. Aumento de 10000x.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido nesta dissertação possibilitou a obtenção de compósitos condutores de PVDF/PANI através da polimerização da anilina na presença da matriz polimérica (PVDF) dissolvido em solução de DMF.

Filmes flexíveis e homogêneos do compósito foram obtidos por prensagem a uma temperatura de 180°C. Verificou-se que a condutividade e as propriedades físicas (flexibilidade, homogeneidade e resistência mecânica) dos filmes são afetadas pelas condições de preparação dos compósitos tais como: razão molar TSA/anilina e oxidante/anilina e quantidade de clorofórmio. Os valores que proporcionaram melhor resultado foram: oxidante/anilina=1, TSA/anilina=4 e fração de clorofórmio $\Phi=20\text{ml/g}$. Nestas condições obteve-se valor da condutividade próximo a unidade, usando 40% em massa de PANI.

Os espectros de UV-Vis-NIR dos compósitos 77,6/22,4 e 70,4/29,6 em solução de NMP são similares ao da PANI tanto na forma dopada quanto na forma não dopada, indicando a formação de PANI no compósito. Isto também foi comprovado nos resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho, onde foi verificado as bandas características da PANI em filmes do compósito com 22,4 % em massa da PANI.

Condutividade elétrica da ordem de 10^{-1} S/cm foi obtido para o filme com 22,4 % em massa de PANI no compósito, este valor é aproximadamente 11 ordens de grandeza maior que a do PVDF puro. Resultados mostraram que a condutividade elétrica obtida para o compósito é altamente estável com a temperatura de tratamento, e que seu valor praticamente não é afetado durante a confecção dos filmes (180°C).

Resultados de difratometria de raios-X mostraram que o PVDF cristaliza-se na forma α e que a presença do clorofórmio poderia estar promovendo a formação de polianilina mais cristalina no compósito verificado pela presença de alguns picos característicos da PANI nos difratogramas, contribuindo assim para um aumento da condutividade dos filmes. Os resultados obtidos por MEV mostraram que os filmes de PVDF e do compósito não apresentaram uma morfologia definida, e não foi

observadas aparentemente nenhuma mudança na morfologia com a quantidade de do clorofórmio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para continuidade deste trabalho, destacamos os seguintes estudos futuros:

Fazer um estudo mais sistemático sobre a função do clorofórmio no processo de preparação dos compósitos.

Fazer análises de TGA, DSC para podermos estudar os processos de degradação que possam ocorrer nestes materiais com a temperatura.

Estudar as propriedades mecânicas e dinâmicas mecânica (DMA) em função do conteúdo da PANI tanto no estado dopado quanto não dopado.

Análises mais aprofundadas de MEV e raios-X para uma caracterização mais detalhada da estrutura e morfologia destes compósitos.

Estes estudos contribuirão para verificar a viabilidade da produção de filmes em grande escala, por exemplo, por extrusão.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C; MAcDIAMID, A.G. Electrical conductivity in doped polyacetylene, **Phys. Rev. Lett.**, v. 39, p. 1098, 1977.
- [2] LOVINGER, A J. Developments in Crystalline Polymers – 1, Chapter 5, D.C. Basset Ed., **Applied Science Publisher**, Condon (1982).
- [3] KANER, R. B.; MAcDIAMID, A G. Plastics that conduct electricity. **Scient. Am.** v.258, p. 106, 1988.
- [4] ROTH, S.; GRAUPNER, W., Conductive polymers: evaluation of industrial applications, **Synth. Met.**, v. 57, p. 3623-3631, 1991.
- [5] TRINIDAD, F.; MONTEMAYOR, M. C.; FATÁS, E.J. Performance study of Zn/ZnCl₂, NH₄Cl, polyaniline carbon battery. **Electrochem. Soc.**, v.138, p. 3186-3189, 1991.
- [6] WONG, C.P., Polymers for electronic and photonic applications, **Academic Press**, San Diego, 1993.
- [7] BARTLETT, P.N.; PARTRICIA, B.M.A.; SIN, K.L.C., Conducting polymer gas sensors.1. Fabrication and characterization, **Sensors and Actuators**. v.19, p.125-140, 1989.
- [8] FABRIZIO, M.; MENGOLI, G.; MUSSIANI, M.; PAOLUCCI, F., Electrochemical characterization of PANI-NAFION membranes and their electrocatalitic activity, **J. Electroanal. Chem.**, v. 300, p. 23-34, 1991.
- [9] GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G.M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J., Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**, v. 357, p. 477-479, 1992.
- [10] PARKER, I.D., Carrier tunneling and service characteristics in polymer light-emitting diodes, **J. Applied Physics**, v. 75, p. 1656-1666, 1994.
- [11] WEI, Y.; WANG, I.; JIA, X.; YEH, J.M., Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel, **Polymer**, v. 36, p. 4535-4537, 1995.
- [12] SATHIYANARAYANAN, S.; BALAKRISHMAN, K.; DHAMAN, S. K.;TRIVED, Prevention of corrosion of iron in acidic media using poly(o-metoxyaniline). **D.C. Electrochem. Acta**, v. 39, p. 831-837, 1994.
- [13] MATTES, B.R.; ANDERSON, M.R.; CONKLIN, J.A.; REISS, H.; KANER, R. B., Morphological modification of polyaniline films for the separation of gases, **Synth. Met.**, v. 55-57, p. 3655-3660, 1993.
- [14] AGBOR, N.E.; PETTY, M.C.; MONKMAN, A.P., Polyaniline thin films for gas sensing, **Sensors and Actuators**, v. B28, p. 173-179, 1995.

- [15] BALL, I.J.; HUANG, S.C.T.M.; BERGER, A.P.; KANER, R.B., *Polymer Preprints, American Chemical Society*, v. 37, n. 1, p. 672-673, 1996.
- [16] MATTOSO, L.H.C., Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina e seus Derivados, Tese [Doutorado em Ciências e Engenharia de materiais], Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 132 p, 1993.
- [17] CHIANG, J.C.; MACDIARMID, A.G., Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, **Synth. Metals**, v.13, p. 193, 1986.
- [18] GREGÓRIO Jr, R.; NOTOCI, N.C.P.S. Effect of PMMA addiction on the solution crystallization of the alpha-phase and beta-phase of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 28, p. 432-436, 1995
- [19] GREGÓRIO Jr, R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.**, v. 32, p. 859-870, 1994.
- [20] BROADHURST, M.G.; DAVIS, G.T.; McKINNEY, J.E.; COLLINS, R.E., Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – A model. **J. Appl. Phys.**, v.49, p.4992-4997, 1978.
- [21] MALMONGE, L.F., Caracterização estrutural e elétrica do poli(fluoreto de vinilideno) para aplicação em transdutores, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 73p, 1989.
- [22] BACHMANN, M.A.; LANDO, J.B., A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride), **Macromolecules**, v.14, p.40-46, 1981.
- [23] RUCKENSTEIN, E.; YANG, S., An Emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polyestirene composites, **Synthetic Metals**, v.53, p. 283-292, 1993.
- [24] YANG, S.; RUCKENSTEIN, E., Processable conductive composites of polyaniline/poly(alkilmethacrylate) prepared via an emulsion method, **Synthetic Metals**, v. 59, p. 1-12, 1993.
- [25] RUCKENSTEIN, E; SUN, Y., Polyaniline-containing electrical conductive composite prepared by two inverted emulsion pathways, **Synthetic Metals**, v. 74,p. 107-113, 1995.
- [26] GOSPODINOVA, N.; MOKREVA, P.; TSANOV, T.; TERLEMEZYAN, L. A., New route to polyaniline composites, **Polymer**, v. 38, p. 743-746, 1997.
- [27] JEON, B.H.; KIM, S.; CHOI, M.H.; CHUNG, I.J., Synthesis and characterization of polyaniline-carbonate composites prepared by an emulsion polymerization, **Synthetic Metals**, v. 104, p. 95-100, 1999.
- [28] RAO, P.S.; SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYAMA, D.N., Polyaniline-polycarbonate blends synthesized by two emulsion pathway, **Synthetic Metals**, v. 143, p. 323-330, 2004.



- [29] RAO, P.S.; SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYAMA, D.N., Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline, **Synthetic Metals**, v. 128, p. 311-316, 2002.
- [30] BAE, J.W.; JO, H.W.; PARK, H.Y.; Preparation of polystyrene/polyaniline blends by in situ polymerization technique and their morphology and electrical property, **Synthetic Metals**, v. 132, p. 239-244, 2003.
- [31] XIE, H.Q.; Ma, Y.M.; Guo, J.G., Conductive polyaniline-SBS Composites from in situ emulsion polymerization, **Polymer**, v. 40, p. 261-265, 1998.
- [32] TERLEMEZYAN, L.; MIHAILON, M.; IVANOVA, B. Electrycally conductive polymer blends comprising polyaniline. **Polymer Bulletin**, v. 29, p. 283-287, 1992.
- [33] LASKA, J.; ZAK, K.; PRON, A., Conducting Blends of Polyaniline with Conventional Polymers, **Synthetic Metals**, v. 84, p. 117-118, 1997.
- [34] HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKINS, M., TITELMAN, G.I.; SIEGMANN, A., Polyaniline-DBSA/ Polymer blends prepared via aquous dispersion, **Synthetic Metals**, v. 110, p. 189-193, 2000.
- [35] BARRA, G.M.O; LEYVA, M.E.; SOARES, B.G.; SENS, M., Solution-cast Blends of Polyaniline-DBSA with EVA Copolymers, **Synthetic Metals**, v. 130, p. 239-245, 2002.
- [36] SMITS, F.M., Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, **Bell System Tech. Journal**, v. 20, p. 711-718, 1958
- [37] CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J., Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films, **Synthetic Metals**, v. 32, p. 263-281, 1989.
- [38] BHAT, N. V., SESHADRI, D. T., PHADKE, R. S., Simultaneous polymerization and crystallization of aniline, **Synthetic Metals**, v. 130, p. 185-192, 2002.
- [39] POUGET, J. R. ; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MAcDIAMID, A. G., X-ray structure of polyaniline, **Macromolecules**, v. 24, p.779-790, 1991.
- [40] MALMONGE, L.F., Preparação e caracterização de blendas de poli(floureto de vinilideno) com polianilinas, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 78p, 1996.
- [41] MALMONGE, L.F., MATTOSO, L.H.C., Electroactive blends of poly(vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives, **Polymer**, v. 36, p. 245-249, 1995.
- [42] MALMONGE, L.F., MATTOSO, L.H.C., Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline), **Polymer**, v. 41, p. 8387-8391, 2000.
- [43] STEJSKAL, J., RIEDE, A., HLAVATÁ, D., PROKES, J., HELMNSTEDT, M., The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline, **Synthetic Metals**, v. 96, p. 55-61, 1998.

- [44] DJURADO, D., NICOLAU, Y. F., DALSEGG, I., SAMUELSEN, E. J., X-Ray Scattering Study of CSA protonated polyaniline films and powders, **Synthetic Metals**, v. 84, p. 121-122, 1997.
- [45] MATTOSO, L.H.C., MALMONGE, L.F., Morphology variation as a function of composition for blends of PVDF and polyaniline derivative, **Polymer**, v. 40, p. 513 – 518, 1999.





unesp 

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

