

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de
Blendas de PVDF/PANI”**

SIMONE DO CARMO LANGIANO

Orientador: Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP
maio/2007

FICHA CATALOGRÁFICA

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

L281e	<p>Langiano, Simone do Carmo Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de blendas de PVDF/PANI / Simone do Carmo Langiano. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2007 58 p. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2007</p> <p>Orientador: Luiz Francisco Malmonge Bibliografia: p. 53-58</p> <p>1. Polianilina. 2. Poli (fluoreto de vinilideno). 3. Blendas. 4. Tensão-deformação.</p>
-------	---

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

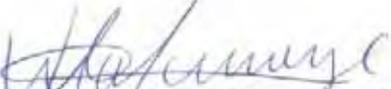
TÍTULO: Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Blendas de PVDF/PANI

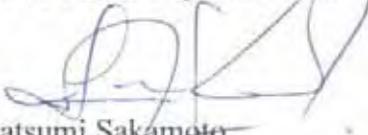
AUTOR: SIMONE DO CARMO LANGIANO

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ FRANCISCO MALMONGE

DATA DA REALIZAÇÃO: 18 DE MAIO DE 2007

Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


Dr. Luiz Francisco Malmonge - Orientador
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Dr. Walter Katsumi Sakamoto
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Dr. Dante Luiz Chinaglia
Departamento de Física / Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Com amor à minha família, que sempre me apoiou,
em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, João e Alderi,
Pelo amor e compreensão...

Às minhas irmãs, Beatriz e Vivian
Apesar da distância estão sempre presentes...

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me concedido saúde e força para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pelo incentivo, paciência, amizade, orientação e dedicação, não medindo esforços para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge pelas discussões, apoio e amizade.

Aos Profs. Drs. Walter Katsumi Sakamoto, Haroldo N. Nagashima, Hermes A. de. Aquino e Darcy Hiroe Fuji Kanda pelo incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. João Manuel Marques Cordeiro pelas discussões e ajuda para que pudesse terminar este trabalho.

Ao Willian pela ajuda na realização das medidas de Análise- Dinâmico-Mecânica na EMBRAPA em São Carlos.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e a técnica Madalena pela realização das medidas de Análise Termogravimétrica e Raios X, na UFSCar.

À Prof^a. Dra. Sônia Maria Malmonge pelas análises de ensaios de tensão-deformação.

Aos meus pais e às minhas irmãs pelo amor incondicional, incentivo, conselhos e apoio psicológico. Amo vocês.

Ao meu namorado Leonardo pela paciência, carinho, compreensão e amor dedicado em todos os momentos. Obrigada por você existir.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros: Cícero, Gilberto, Elen Poliani, Eliza, Giuliano, Alberto e Marcos pela convivência, apoio, amizade e discussões.

À Lívia pela amizade, convivência, companheirismo e incentivo, principalmente nos momentos mais difíceis, sempre me apoiando para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus amigos Leonardo, Cristiano, Augusto, Beavis, Elton, Lea, Rafael, Fabrícia, Salmo, Rude e Wilson pela amizade, apoio e companheirismo.

Aos professores do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira pela atenção e amizade.

Ao pessoal da secretaria (Mary e Mário) e da oficina (Gilberto e Mário) pelos serviços eficientes prestados durante todo trabalho e pela amizade.

Aos órgãos de apoio financeiro CAPES e FAPESP.

RESUMO

Atualmente um dos principais objetivos nas pesquisas de polímeros condutores é a produção de blendas poliméricas, que combinam as propriedades de processamento dos polímeros convencionais com as características elétricas do polímero condutor. Neste trabalho, blendas de poli (fluoreto de vinilideno) com polianilina – PVDF/PANI, em diferentes composições, foram preparadas pela polimerização química do monômero anilina em solução de PVDF dissolvido em N,N-dimetilformamida-DMF. Filmes flexíveis e homogêneos das blendas foram obtidos por prensagem a quente a uma temperatura de 180°C e 30 MPa de pressão e caracterizados por ensaios térmicos (TGA, DSC e DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de Raios X e ensaios de tensão-deformação. As análises de DMA mostraram que a presença da PANI na blenda não alterou a temperatura da transição vítrea do PVDF (-40°C), e que a PANI provocou um aumento no módulo de armazenamento das blendas para temperaturas acima da transição vítrea devido à presença das cadeias rígidas da polianilina. Análises termogravimétricas mostraram que as blendas são termicamente estáveis até uma temperatura de 300°C, com perda de massa de 5%. Estudos por difratometria de raios X e calorimetria diferencial de varredura mostraram que a fase cristalina do PVDF foi preservada nas blendas. Observou-se também que o dopante (HCl) promoveu a formação de PANI semicristalina. Os resultados obtidos por MEV mostraram que o PVDF apresentou uma estrutura esferulítica, que também foi conferida para a blenda PVDF/PANI desdopada e com pequena quantidade de PANI. Ensaio de tensão-deformação mostraram que a presença do polímero condutor diminuiu a deformação na ruptura das blendas em relação ao PVDF puro e ocasionou um aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade. Verificou-se que apesar da presença do dopante ter influência significativa na condutividade, não interferiu na elasticidade das blendas, entretanto as tornaram mais frágeis e isso causou uma diminuição da deformação na ruptura das amostras.

ABSTRACT

One of the main current objectives in the researches of conducting polymer is the production of blends, which combine the processing properties of common polymers with the conductivity of conducting polymers. In this work, blends made of poly(vinylidene fluoride) and polyaniline – PVDF/PANI, in different compositions, were prepared by chemical polymerization of the aniline monomer in PVDF/dimethylformamide (DMF) solution. Flexible and homogeneous films of the blends were obtained using a hot press at 180°C under an applied pressure of the 30MPa and characterized by thermal analysis (TGA, DSC e DMA), scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffractometry and mechanical properties (stress-strain). The DMA analysis showed that the presence of PANI in the blend did not change the glass transition temperature (T_g) of PVDF and that PANI provokes an increase in the storage modulus of the blends for temperatures above of the T_g due to the presence of the rigid chains of the conducting polymer. The thermal gravimetric analysis indicated that the blends are thermally stable until temperature of 300°C, with 5% mass loss. Studies for X-rays diffraction and differential scanning calorimetry showed that the crystalline phase of PVDF was preserved in the blends. Furthermore, the dopant (HCl) had promoted the formation of semi-crystalline PANI. The results obtained by MEV showed that the PVDF presented a spherulites structure that was also observed for blend PVDF/PANI undoped with small amount of PANI. Stress-strain tests indicated that the incorporation of conducting polymer decrease the elongation at break point of the blends in relation to pure PVDF and it caused an increase in the tensile strenght and in the Young's modulus. It was verified that in spite of the presence of the dopant has significant influence in the conductivity, it did not change elasticity of the blends, however they became more brittle which causes a reduction of the elongation at break point of the samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas dos polímeros condutores mais estudados.....	17
Figura 2 - Classificação de diversos materiais segundo seus valores de condutividade elétrica ⁽⁹⁾	17
Figura 3 - Estrutura química da polianilina não dopada: (a) unidades reduzidas e (b) unidades oxidadas.	18
Figura 4 - Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação em meio ácido HCl 1M.....	19
Figura 5 - PVDF semicristalino mostrando cristais lamelares com segmento normal a lamela ⁽²³⁾	21
Figura 6 - (a) Rede elementar do PVDF fase α ; (b) projeção da rede na conformação tg^+tg^-	22
Figura 7 - (a) Rede elementar do PVDF na fase β ; (b) cadeia na conformação zig-zague planar.....	23
Figura 8 - Diagrama esquemático da síntese da blenda PVDF/PANI.	30
Figura 9 - Curvas termogravimétricas de PVDF puro, PANI-HCl e das blendas PVDF/PANI(88/12) e PVDF/PANI(77,6/22,4) redopadas com HCl 1,0M.	34
Figura 10 - Curvas termogravimétricas das amostras das blendas PVDF/PANI(77,6/22,4) desdopada e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M.	35
Figura 11 - Curvas termogravimétricas das amostras das blendas PVDF/PANI(88/12) desdopada e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M.	35
Figura 12 – Termogramas de DSC dos filmes de: a) PANI-BE; b) PANI-HCl; c) PVDF.....	36
Figura 13 - Termogramas de DSC de filmes de: a) PVDF; b) PVDF/PANI (88/12); c) PVDF/PANI (77,6/22,4); d) PVDF/PANI (70/30); e) PANI. As blendas e a PANI estão desdopadas.....	37

Figura 14 - Termogramas de DSC de filmes : a) PVDF; b) PVDF/PANI (88/12); c) PVDF/PANI (77,6/22,4); d) PVDF/PANI (70/30); e) PANI. A PANI e as blendas estão redopadas com HCl 1,0 M.....	37
Figura 15 - Módulo de armazenamento e $\tan \delta$ em função da temperatura para o PVDF puro.....	38
Figura 16 - Módulo de armazenamento e $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas desdopadas de PVDF/PANI com 22,4 e 30% em massa de PANI.	39
Figura 17 - Difratomogramas de raios X da PANI: a) desdopada; b) redopada com HCl 1,0M.	40
Figura 18 - Difratomogramas de raios X de filmes do PVDF e das blendas PVDF/PANI desdopadas: a) PVDF; b) 88/12; c) 77,6/22,4.	40
Figura 19 - Difratomogramas de raios X de filmes do PVDF e das blendas PVDF/PANI redopadas com HCl 1,0M: a) PVDF; b) 88/12; c) 77,6/22,4.	41
Figura 20 - Micrografias das superfícies dos filmes de PVDF: a) 3000x e b) 10000x.	42
Figura 21 - Micrografias das superfícies dos filmes de PANI –TSA: a) 3000x e b) 10000x.	42
Figura 22 - Micrografias das superfícies dos filmes de PANI –BE: a) 3000x e b) 10000x.	42
Figura 23 - Micrografias das superfícies dos filmes da blenda de PVDF/PANI (77,6/22,4): a) dopada com TSA; b) desdopada. Aumento 10000x.	43
Figura 24 - Micrografias das superfícies dos filmes da blenda de PVDF/PANI desdopada: a) 12% de PANI; b) 22,4 % de PANI. Aumento 3000x.	44
Figura 25 - Micrografias das superfícies dos filmes da blenda de PVDF/PANI (77,6/22,4): a) desdopada; b) redopada com HCl 1,0M. Aumento 5000x.	44
Figura 26 - Micrografia da superfície do filme de PVDF. Aumento 5000x.....	45
Figura 27 - Micrografias das superfícies dos filmes das blendas de PVDF/PANI atacadas com m-cresol: a) 12 % de PANI; b) 22,4 % de PANI. Aumento 5000x.	45

Figura 28 - Curvas de tensão-deformação para o PVDF puro e para as blendas de PVDF/PANI- desdopadas.....	46
Figura 29 - Curvas de tensão-deformação para o PVDF puro e para as blendas de PVDF/PANI (88/12) e PVDF/PANI (77,6/22,4) redopadas com HCl 0,05M.	47
Figura 30 - Curvas de tensão-deformação para o PVDF puro e para as blendas de PVDF/PANI (88/12) e PVDF/PANI (77,6/22,4) redopadas com HCl 1,0M.	48
Figura 31 - Curvas de tensão-deformação para as blendas de PVDF/PANI (88/12) desdopada e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M.	49
Figura 32 - Curvas de tensão-deformação para as blendas de PVDF/PANI (77,6/22,4) desdopada e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M.....	49

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de tensão-deformação e de condutividade elétrica para o PVDF puro e para as blendas PVDF/PANI com 12 e 22,4 % de PANI desdopadas e redopadas.....	50
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

PANI - Polianilina
PVDF - Poli (fluoreto de vinilideno)
PMMA - Poli (metacrilato de metila)
PS - Poliestireno
PC - Policarbonato
PVA - Poli(acetato de vinila)
SBS - Estireno-butadieno-estireno
BE - Base de esmeraldina
SE - Sal de esmeraldina
DMF - N, N – Dimetilformamida
DMA - N, N - Dimetilacetamida
NMP - N – Metilpirrolidona
CHCl₃ - Clorofórmio
TSA - Ácido p-tolueno-sulfônico
HCl - Ácido clorídrico
DBSA - Ácido dodecilbenzeno sulfônico
NH₄OH - Hidróxido de amônio
(NH₄)₂S₂O₈ - Persulfato de amônio
DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
DMA - Análise Dinâmico- Mecânica
TGA - Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1. INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. POLÍMEROS CONDUTORES.....	16
2.2. POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) – PVDF.....	19
2.3. COMPÓSITOS E BLENDS COM POLIANILINA	23
CAPÍTULO 3	28
3. MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1. MATERIAL	28
3.1.1. PREPARAÇÃO DAS BLENDS PVDF/PANI.....	28
3.1.2. OBTENÇÃO DOS FILMES	30
3.2 MÉTODOS	31
3.2.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	31
3.2.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	31
3.2.3. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	31
3.2.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	32
3.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	32
3.2.6. ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO	32
CAPÍTULO 4	33
4. RESULTADOS.....	33
4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	33
4.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	36
4.3. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA.....	37

4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	39
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	41
4.6. ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO	45
CAPÍTULO 5	51
5. CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS	53

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Há aproximadamente três décadas uma “nova classe de polímeros” vem sendo estudada: os polímeros condutores intrínsecos. Desde que, em 1977, Chiang et al⁽¹⁾ observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um aumento de várias ordens de grandeza na sua condutividade elétrica (de 10^{-5} para 10^2 Scm^{-1}), estes materiais passaram a ocupar um espaço valioso na pesquisa multidisciplinar no mundo inteiro.

Entre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) tem recebido grande atenção nos últimos anos, sendo alvo de muitas pesquisas devido sua estabilidade química no estado dopado em condições ambientais, facilidade na preparação e baixo custo do monômero⁽²⁾. Contudo, existem algumas limitações que dificultam o uso da PANI em larga escala industrial. A insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos comuns e a infusibilidade da PANI são as principais causas de dificuldades no seu processamento. Isto tem sido contornado pela preparação de compósitos e blendas com polímeros convencionais que permite a combinação da condutividade elétrica da PANI com as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros convencionais, aumentando assim o potencial tecnológico destes materiais.

Alguns exemplos na literatura de polímeros convencionais utilizados na obtenção de blendas e compósitos condutores com polianilina são: poli(metacrilato de metila) - PMMA⁽³⁾, poliestireno - PS⁽⁴⁾ e policarbonato - PC^(5, 6). Um outro polímero de grande importância científica e tecnológica é o Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF que tem despertado grande interesse pela facilidade de processamento na forma de filmes altamente flexíveis, com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas além de apresentar excelente resistência a produtos químicos⁽⁷⁾. Com isso, o sistema PVDF/PANI apresenta boas perspectivas na preparação de blendas para aplicações tecnológicas.

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades mecânicas e térmicas de blendas de poli (fluoreto de vinilideno) com polianilina obtidas através da polimerização química da anilina em solução de PVDF/DMF.

No Capítulo 2 são apresentados os fundamentos básicos sobre polímeros condutores, em destaque a PANI, o polímero convencional – PVDF, assim como uma revisão bibliográfica sobre blendas de polianilina com polímeros convencionais.

No Capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais, bem como os métodos utilizados para a caracterização das blendas. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das propriedades térmicas e mecânicas das blendas de PVDF/PANI estudadas por Análise Termogravimétrica, Calorimetria Diferencial de Varredura, Análise Dinâmico-Mecânica, Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Ensaio de tensão-deformação. As conclusões do trabalho e as referências utilizadas se encontram no capítulo 5.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores intrínsecos 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. Além de serem chamados de polímeros condutores, estes materiais são também conhecidos por "metais sintéticos" por possuírem propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhante às dos metais e semicondutores⁽⁸⁾. Estes polímeros possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas, isto é, os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados, por agentes de transferência de cargas (agentes dopantes) através de reações de oxidação/redução, formando assim um íon polimérico e convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor.

O primeiro polímero condutor foi descoberto por Chiang et al.⁽¹⁾, em 1977, 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). Porém devido a sua instabilidade térmica e ambiental, além da má processabilidade do mesmo, decorrente da sua insolubilidade e infusibilidade, outros polímeros têm sido extensivamente investigados com o intuito de superar tais dificuldades.

Dentre os polímeros condutores mais estudados citamos: polianilina, polipirrol e politiofeno, cujas estruturas, nas formas reduzidas e não dopadas estão representadas na Figura 1.

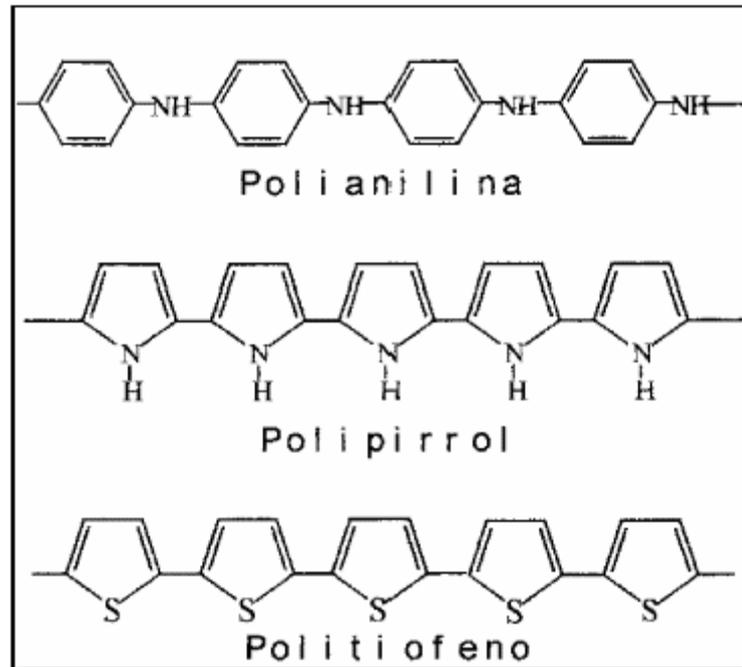


Figura 1 - Estruturas dos polímeros condutores mais estudados.

Dependendo do grau de dopagem, estes polímeros podem apresentar condutividades que vão desde isolantes até condutores. A Figura 2 ilustra uma classificação dos diversos tipos de materiais segundo seus valores de condutividade elétrica.

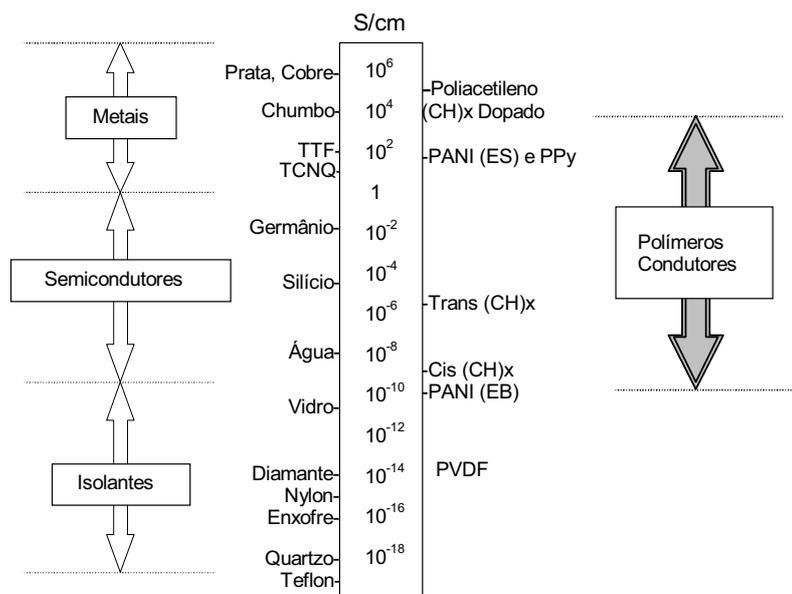


Figura 2 - Classificação de diversos materiais segundo seus valores de condutividade elétrica⁽⁹⁾.

A polianilina e os polímeros derivados da anilina são, sem dúvida, os polímeros condutores que têm recebido maior atenção nos últimos anos devido principalmente, a sua fácil dopagem por ácidos protônicos, estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais e facilidade de polimerização.

O grande interesse no estudo desses polímeros condutores vem das diversas aplicações tecnológicas que estes materiais podem ter, dentre as quais se destacam: baterias recarregáveis^(10,11), dispositivos electrocrômicos⁽¹²⁾, sensores⁽¹³⁾, diodos emissores de luz^(14,15), eliminação de carga estática⁽¹⁶⁾, proteção contra corrosão^(17,18), etc.

A polianilina pode ser sintetizada por polimerização química e eletroquímica do monômero anilina em meio ácido. O baixo custo do monômero, aliado à facilidade de síntese e da dopagem da PANI, fazem com que este polímero seja economicamente, atraente. Independentemente do método de síntese, sua composição química na forma de base (não dopada) é representada por uma estrutura geral^(19,20) formada por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzida e oxidada, respectivamente (Figura 3).

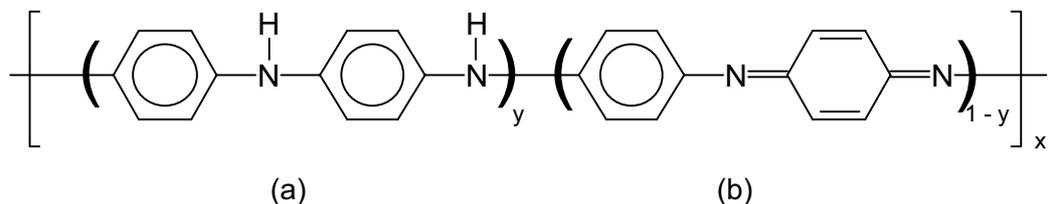


Figura 3 - Estrutura química da polianilina não dopada: (a) unidades reduzidas e (b) unidades oxidadas.

O valor de y pode variar entre 0 e 1. Quando $y = 1$, tem-se o polímero completamente reduzido (leucoesmeraldina), contendo apenas nitrogênios amina (-NH-) e quando $y = 0$, tem-se o polímero totalmente oxidado (pernigranilina), apresentando apenas nitrogênios imina (-N=). Outros diferentes graus de oxidação da polianilina são denominados protoesmeraldina ($y = 0,75$), esmeraldina ($y = 0,5$) e nigranilina ($y = 0,25$). O estado mais estável e que apresenta maior condutividade elétrica (após dopagem) ocorre quando $y = 0,5$, que é conhecido como base de esmeraldina (BE)⁽²¹⁾.

A dopagem química da PANI é um processo reversível e ocorre por protonação em solução ácida aquosa, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Este processo de dopagem consiste na adição de prótons à cadeia por um agente dopante provocando deslocamento de elétrons do sistema π . Assim, a formação do sal de esmeraldina (SE) resulta da protonação dos nitrogênios imina ($-N=$) da base de esmeraldina (BE) por um ácido protônico. A protonação leva a um aumento na condutividade de 9 a 10 ordens de grandeza, dependendo do pH e dos processos realizados para a obtenção do polímero. A PANI apresenta cor azul escura quando na forma não dopada (BE) e a cor verde escura quando dopada (SE). A PANI no estado dopado pode permanecer por longos períodos de exposição ao ar; a desprotonação ocorre reversivelmente por um tratamento semelhante em solução aquosa básica de NH_4OH $0,1M^{(9)}$.

A Figura 4 ilustra o processo de dopagem da polianilina por protonação, usando ácido clorídrico (HCl), como dopante.

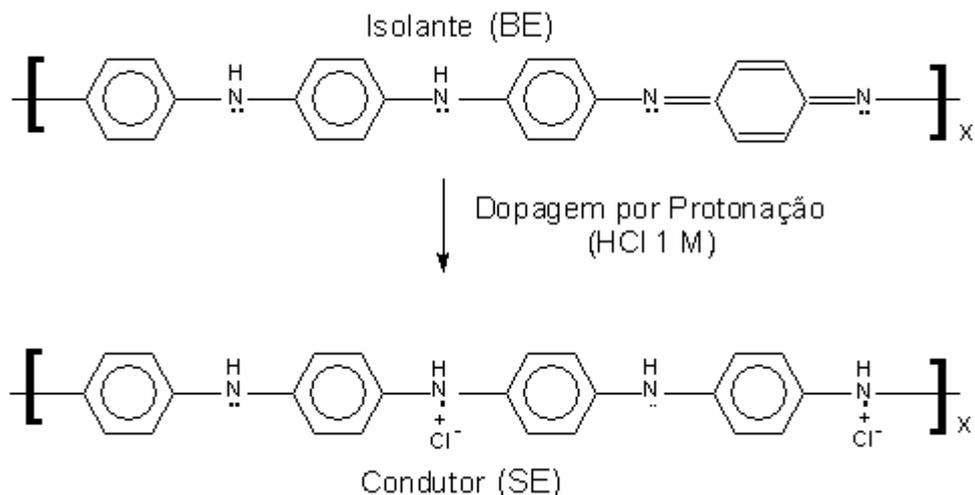


Figura 4 - Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação em meio ácido HCl 1M.

2.2. POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) – PVDF

O poli (fluoreto de vinilideno) - PVDF é um polímero formado por unidades repetitivas $(-H_2C-CF_2-)_n$ apresentando um peso molecular da ordem de 10^5 g/mol

constituído por cadeias que possuem em média 2000 unidades de repetição. O monômero fluoreto de vinilideno, $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$, é um gás nas condições normais de temperatura e pressão, tendo o ponto de ebulição de -85°C .

O PVDF é um polímero termoplástico de grande importância científica e tecnológica, pois suas aplicações são favorecidas por ele 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⁽⁷⁾. O PVDF é um polímero semicristalino podendo apresentar quatro fases estruturais distintas, α , β , γ e δ , que podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica⁽⁷⁾. A cristalinidade do PVDF pode variar de 45% a 60%⁽²²⁾ dependendo do método de preparação da amostra e da sua história térmica. O PVDF apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -34°C e temperatura de fusão (T_m) na faixa de 165 a 179°C , pois depende da fase cristalina presente.

Vários métodos de preparação de filmes de PVDF têm sido estudados. Em laboratórios de pesquisa os filmes são geralmente obtidos por prensagem a quente ou por solução. Gregório Jr e Cestari⁽²⁴⁾ observaram que as condições de processamento, como tipo de solvente, taxa de resfriamento, temperatura, etc., determinam as fases cristalinas do PVDF.

O PVDF apresenta morfologia de cristalização esferulítica, onde os esferulitos são formados por regiões cristalinas lamelares que crescem do centro para as extremidades do esferulito na direção radial, e por regiões amorfas localizadas entre as lamelas cristalinas dos esferulitos⁽²³⁾, Figura 5.

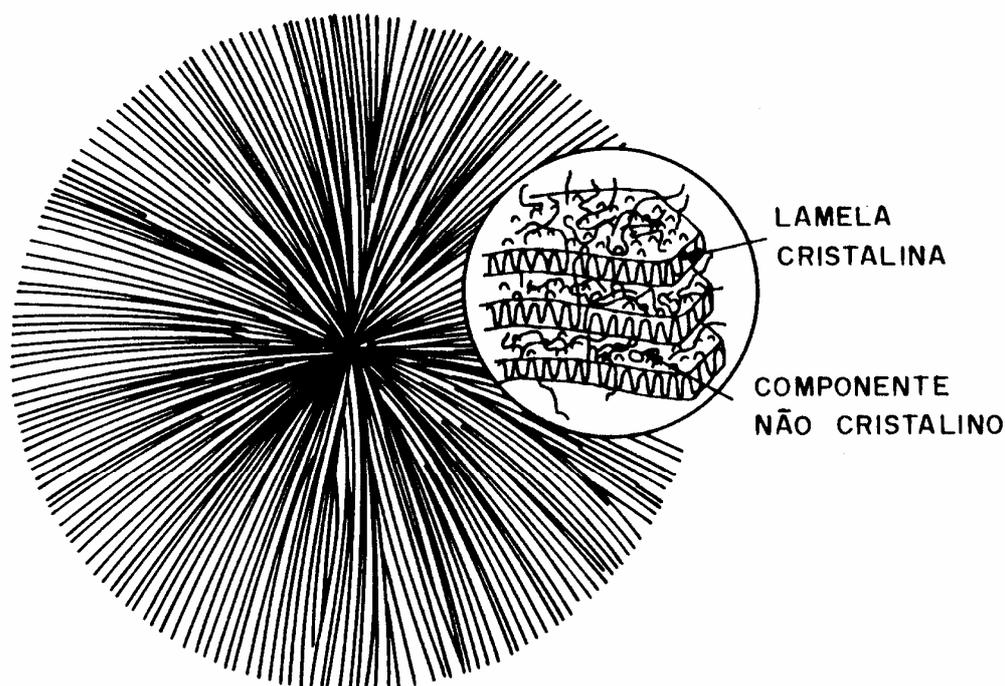


Figura 5 - PVDF semicristalino mostrando cristais lamelares com segmento normal a lamela⁽²³⁾.

Quanto à estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias. Esses dipolos são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e flúor.

A fase mais comum do PVDF é a α (apolar), normalmente obtida pelo resfriamento a partir do fundido. No entanto, a fase β (polar) é a mais importante devido à elevada atividade piro e piezoelétrica que apresenta.

A fase α pode produzir filmes orientados por estiramento a temperaturas superiores a 120°C. A cristalização em solução com DMF (N,N -dimetilformamida) ou DMA (N, N -dimetilacetamida) a temperaturas entre 80 e 120°C também produzem essa fase⁽²⁴⁾. Nesta fase, as cadeias dispõem-se em uma estrutura conformacional do tipo tg^+tg^- , com as moléculas na forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia. Esta fase é apolar devido ao empacotamento das cadeias que resulta em momentos dipolares dispostos paralelamente, porém opostos⁽⁷⁾. A Figura 6a ilustra a projeção da cadeia tg^+tg^- , com seus momentos de dipolos indicados por setas pontilhadas e a

Figura 6b apresenta uma vista da fase α segundo Bachmann e Lando⁽²⁵⁾, onde as cadeias estão representadas por linhas solidas e pontilhadas.

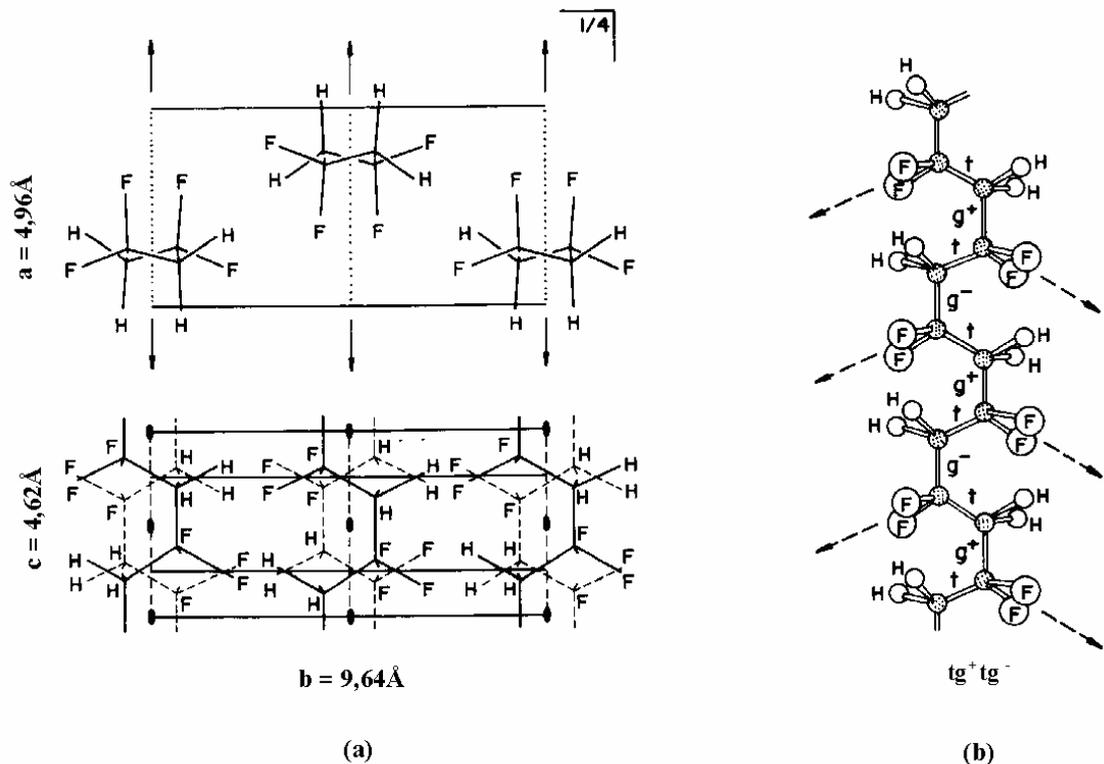


Figura 6 - (a) Rede elementar do PVDF fase α ; (b) projeção da rede na conformação tg^+tg^- .

A fase β e geralmente obtida pelo estiramento mecânico da fase α em condições adequadas de temperaturas⁽²⁶⁾. Song et al.⁽²⁷⁾ obtiveram o PVDF na fase β por cristalização a partir do fundido a uma alta taxa de resfriamento e Gregório et al.⁽²⁴⁾ também obtiveram esta fase a partir da solução com DMF ou DMA a temperaturas inferiores a 70°C . As linhas contínuas e tracejadas na Figura 7a, mostram a disposição das cadeias numa célula unitária da rede na fase β . Nesta fase, as cadeias seguem uma conformação zigue-zague⁽⁷⁾, como ilustra a Figura 7b. Esta conformação confere ao PVDF momentos de dipolos elevados, normais à cadeia, que valem $7,0 \times 10^{-28} \text{ C}\cdot\text{cm}$, por monômero.

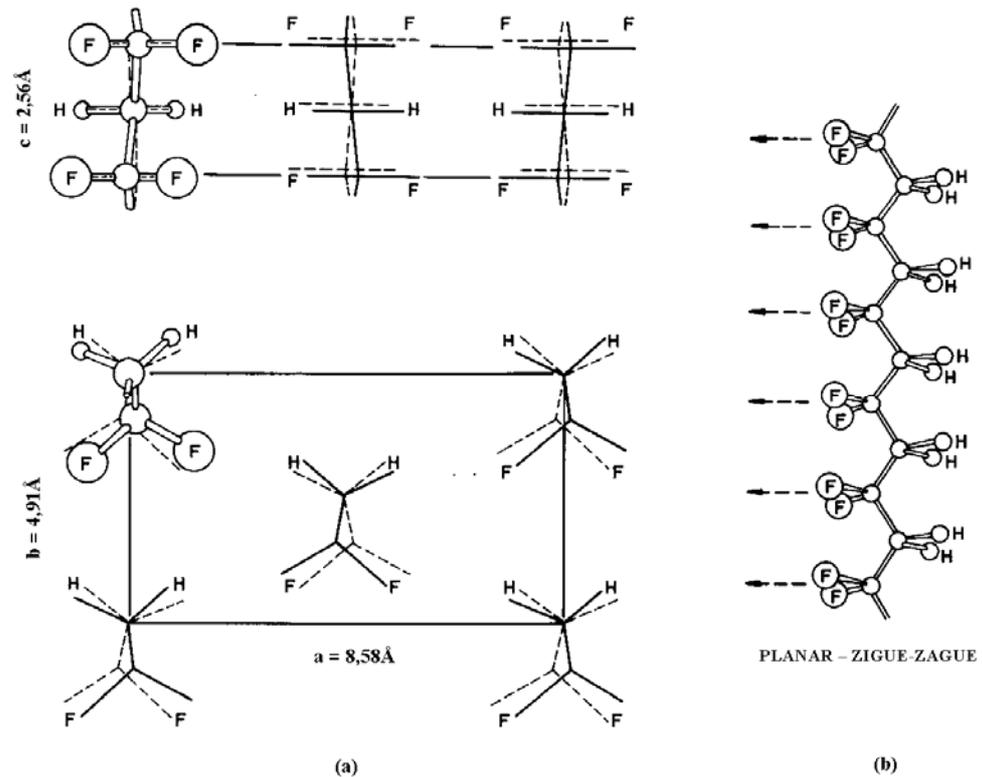


Figura 7 - (a) Rede elementar do PVDF na fase β ; (b) cadeia na conformação zigue-zague planar.

2.3. COMPÓSITOS E BLENDS COM POLIANILINA

Apesar de todas as características já apresentadas anteriormente que coloca a polianilina em uma área especial de pesquisa, ainda é de grande interesse solucionar os problemas concernentes ao processamento (insolubilidade e infusibilidade) deste polímero. Assim, uma alternativa encontrada para melhorar a processabilidade da PANI é através da sua mistura com polímeros convencionais formando-se assim uma blenda ou composto.

Vasta literatura cobre o estudo dessas misturas e a produção de blends tornou-se muito importante na obtenção de novos materiais. O propósito da preparação destas misturas é a produção de materiais que combinem as propriedades dos seus componentes. Vários pesquisadores têm se dedicado à preparação de blends com PANI, visando obter filmes flexíveis e homogêneos com boas propriedades mecânicas. Neste contexto, podemos citar alguns métodos para

produção de blendas/compósitos contendo polianilina que 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; (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 na presença de um oxidante e em meio ácido, bem como serão abordadas referências sobre caracterização térmica e mecânica destas.

Chen⁽²⁸⁾ estudou as características térmicas e a estrutura química da polianilina no estado base de esmeraldina (PANI-BE) preparada através da síntese química em solução aquosa de ácido nítrico (HNO_3). De acordo com a análise da curva de calorimetria diferencial de varredura (DSC), duas transições foram observadas: uma endotérmica em torno de 100°C que foi atribuída a perda de água e uma exotérmica em $180\text{-}340^\circ\text{C}$ devido à formação de ligações cruzadas da polianilina. Os resultados de análise termogravimétrica (TGA) mostraram que a temperatura de degradação da PANI-BE foi em torno de $420\text{-}450^\circ\text{C}$.

Jeon et al.⁽⁵⁾ estudaram compósitos condutores de PANI-DBSA/PC, obtido pela polimerização da anilina em emulsão na presença do PC e do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) atuando como surfactante e dopante. O termograma de DSC do compósito mostrou que a temperatura de transição vítrea (T_g) aumentou com a adição de PANI, ou seja, para 8,5, 13 e 16,7% em massa de PANI no compósito de PANI-DBSA/PC os valores de T_g foram 171, 181 e 187°C , respectivamente. Para o PC puro a T_g foi de 150°C e para a PANI-DBSA esta transição não foi observada devido às cadeias rígidas da PANI. A temperatura de degradação do PC no compósito PANI-DBSA/PC foi maior que a do PC puro, como observou nas análises de TGA. Através das propriedades mecânicas verificou que a resistência à tração do compósito diminuiu com o aumento do conteúdo da PANI, porém a deformação na ruptura aumentou continuamente devido à rigidez das cadeias da PANI.

Blendas de polianilina/poli(acetato de vinila)-(PANI/PVA) obtidas por “casting” usando dimetil sulfóxido (DMSO) foram preparadas por Goh et al.⁽²⁹⁾. A PANI foi sintetizada através da polimerização oxidativa da anilina na presença do oxidante persulfato de amônio e TSA (ácido p-tolueno sulfônico) como dopante. Estudos de DSC mostraram que as blendas de PANI/PVA contendo 50% ou menos em massa de PANI-TSA foram miscíveis, uma vez que o termograma apresentou uma única T_g que alterou para temperaturas maiores com o aumento do conteúdo da PANI-TSA na blenda.

Ruckenstein et al.⁽³⁰⁾ obtiveram compósitos 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 usando o TSA como dopante foi de 2,5 S/cm, com aproximadamente 24,6% em massa de PANI no compósito, apresentando boas propriedades mecânicas (uma resistência à tração de 5,9MPa e uma deformação na ruptura de 78,1%). Através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou a presença da PANI dispersa no compósito.

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 foram estudados por Xie et al.⁽³¹⁾. As condições de preparo e a redopagem destes compósitos foram pesquisadas mostrando que os métodos de processamento afetaram a condutividade, a morfologia, a estrutura e as propriedades mecânicas dos compósitos PANI-DBSA/SBS. As propriedades mecânicas dos compósitos foram influenciadas com a presença da PANI, ou seja, para 8% em massa do polímero condutor, o alongamento máximo do compósito foi de 800%, acima desde conteúdo de PANI, o alongamento diminuiu. Para 12% em massa de PANI, o compósito comportou-se como um elastômero termoplástico com alongamento de aproximadamente 600%. Os resultados de MEV mostraram a formação de “agregados” de PANI no compósito e de acordo com o difratograma de raios X não houve diferença na estrutura da PANI no compósito preparado por diferentes métodos.

Bae et al.⁽³²⁾ estudaram blendas de PANI/PS obtidas pela polimerização “*in situ*” da anilina e por solução. As micrografias de MEV mostraram que a blenda

PANI/PS obtida pela polimerização apresentou-se mais homogênea do que a por solução. Os termogramas de DSC revelaram que a T_g da blenda preparada por polimerização *“in situ”* aumentou com a adição de PANI, indicando assim que o sistema foi parcialmente miscível. Os resultados de difratometria de raios X mostraram que a cristalinidade também aumentou com a adição de PANI na blenda de PANI/PS, o que acarretou um maior valor de condutividade da blenda obtida por polimerização em relação a obtida por solução.

Han et al.⁽³³⁾ estudaram as propriedades físicas e a transição térmica da polianilina em filme. A PANI foi obtida pela polimerização oxidativa da anilina em solução aquosa de HCl com o oxidante (persulfato de amônio). Os filmes de PANI-BE foram preparados por *“casting”* utilizando o solvente N-metil pirrolidona (NMP). Os resultados de análise dinâmico-mecânica (DMA) mostraram que a polianilina apresentou formação de ligações cruzadas por volta de 250°C e a evaporação do solvente ocorreu entre 100 e 220°C, como verificado também pela análise termogravimétrica.

Blendas de PANI/PC obtidas por emulsão com dois diferentes agentes oxidantes (o persulfato de amônio e o peróxido benzoíla) foram estudadas por Rao et al.⁽⁶⁾. A polimerização ocorreu em clorofórmio como solvente da fase dispersa e HCl como dopante. O conteúdo de PANI na blenda, a natureza do polímero convencional, o oxidante empregado e o método de síntese determinaram as propriedades das blendas. De acordo com os resultados de TGA, as blendas obtidas com peróxido de amônio apresentaram maior estabilidade do que as com o peróxido de benzoíla, bem como o tamanho de suas partículas foi menor, como observado por MEV. As blendas PANI/PC apresentaram maior resistência mecânica do que a PANI-HCl. A resistência aumentou com o conteúdo de PC na blenda.

Haba et al.⁽³⁴⁾ estudaram blendas de PANI com polímeros (PS, PMMA ou látex acrílico comercial) preparadas com o complexo PANI-DBSA obtido por dispersão aquosa. Os resultados de MEV mostraram pequenas camadas de PANI indicando assim a formação de PANI-DBSA na blenda. O tamanho médio das partículas de PANI-DBSA foram 18,7nm e estas formaram agregados de aproximadamente 50µm. A condutividade elétrica da blenda aumentou com o conteúdo de PANI-DBSA, ou seja, a condutividade variou dependendo do conteúdo de PANI e foi praticamente independente da natureza da matriz polimérica. A blenda

PANI-DBSA/PS exibiu condutividade de 10^{-5} S/cm com baixo conteúdo de PANI-DBSA (0,5% em massa).

Compósitos de polianilina/poliácido (2-acrilamida-2-metil-1-propano sulfônico)-(PANI/PAMPS) e de polianilina/poliácido (p-estireno sulfônico)-(PANI/PSSA) foram obtidos pela polimerização oxidativa da anilina usando como oxidante o persulfato de amônio em solução aquosa de HCl⁽³⁵⁾. Os difratogramas de raios X mostraram picos de difração em $2\theta = 8$ e 14° para o PAMPS puro. Porém, para o compósito PANI/PAMPS o pico em $2\theta = 14^\circ$ não foi observado, indicando assim uma forte interação entre os dois polímeros. O difratograma da PANI não dopada exibiu um padrão característico de um polímero amorfo, apresentando somente um pico em $2\theta = 19^\circ$, enquanto que a blenda PSSA/PANI apresentou picos de difração em $2\theta = 10$ e 26° , sendo estes característicos da cristalinidade da PANI-HCl.

Blendas de PANI/SBS dopadas com DBSA (PANI-DBSA) e desdopadas com hidróxido de amônio foram obtidas por mistura mecânica⁽³⁶⁾. As análises de DMA mostraram que a PANI-DBSA exibiu diferentes graus de interação com as duas fases do copolímero SBS: PS (poliestireno) e PB (polibutadieno). Notou-se também que o máximo do pico da curva de fator de perda ($\tan \delta = E''/E'$, onde E'' é o módulo de perda e E' é o módulo de armazenamento), que corresponde a T_g do PB, não variou com a adição de PANI-DBSA, porém houve uma diminuição da altura do pico com o aumento da concentração do polímero condutor, provavelmente devido à rigidez das cadeias da PANI.

Rodrigues et al.⁽³⁷⁾ prepararam blendas de polianilina/poliuretano (PANI/PU) através da mistura dos polímeros em NMP. As análises de TGA mostraram que as regiões de perda de massa foram: em 25-120°C devido à remoção de moléculas de água, em 120-250°C ocorreu a evaporação do azeótropo H₂O/NMP e em 250-360°C houve a perda do solvente. Os resultados de DMA revelaram uma certa miscibilidade no sistema com boas propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

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

3.1.1. PREPARAÇÃO DAS BLENDA PVDF/PANI

Como verificado por Malmonge⁽³⁸⁾, o maior problema em se obter blendas condutoras de polianilina com polímeros convencionais, em particular o poli(fluoreto de vinilideno), é a dificuldade de solubilização da PANI e também a incompatibilidade entre esses dois polímeros. Uma alternativa encontrada para contornar estes problemas foi a preparação de blendas de PVDF/PANI através da polimerização da anilina na presença da matriz polimérica. A preparação destas blendas em função das condições de síntese, bem como o estudo de suas propriedades elétricas foram realizadas por Lopes^(39,40) no seu trabalho de mestrado.

O procedimento utilizado na obtenção das blendas está descrito a seguir. As blendas foram obtidas através da síntese da anilina em uma solução de PVDF dissolvido em N-N- dimetilformamida - DMF. Primeiramente o PVDF foi dissolvido, sob agitação e aquecimento à 70°C, em DMF (10%). Esta solução foi resfriada a temperatura entre 0 e 2°C, sob agitação, e acrescentou anilina e clorofórmio. Uma outra solução foi preparada através da dissolução do ácido p-tolueno-sulfônico (TSA) em DMF, sob agitação, e em seguida acrescentou o agente oxidante persulfato de

amônio - $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$. Esta solução também foi resfriada entre 0 e 2°C e adicionou-se clorofórmio. Após completa homogeneização das duas soluções, a solução contendo oxidante foi adicionada lentamente à solução que continha o PVDF mantendo sob agitação constante. Em seguida, a solução resultante foi deixada à temperatura ambiente, por 2 horas, para polimerização. Logo após, 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 (em forma de pó) apresentou uma cor verde escura, que é característico da PANI na forma condutora.

Para obtenção de blendas na forma desdopada, o precipitado após filtração e lavagem passou por um processo de desdopagem que consistiu em deixá-lo em uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1M por 16 horas sob agitação, a temperatura ambiente. Em seguida, o produto foi filtrado e lavado com (NH_4OH) 0,1M e colocado para secar sob vácuo dinâmico por 24 horas. O produto obtido, em forma de pó, apresentou uma cor azul escuro, que é característico da PANI na forma não condutora. A PANI pura dopada e desdopada foram obtidas pelo mesmo procedimento, todavia com a ausência do PVDF. Um diagrama esquemático do processo de obtenção da blenda é apresentado na Figura 8.

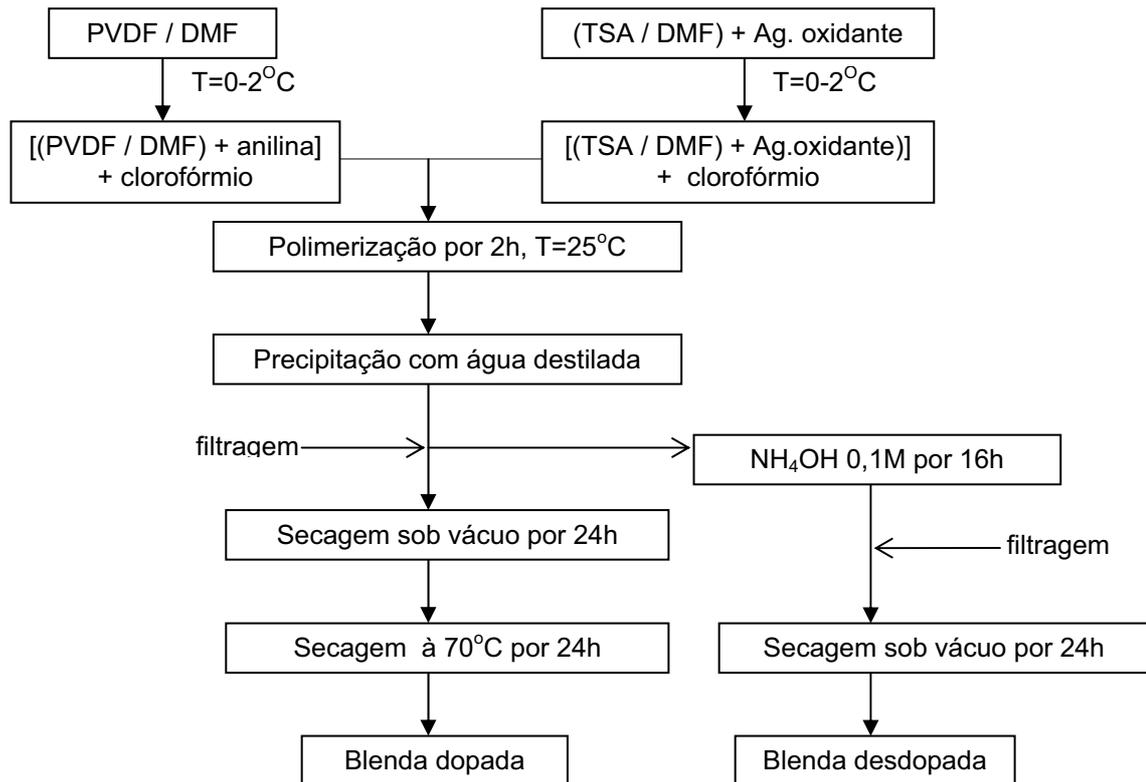


Figura 8 - Diagrama esquemático da síntese da blenda PVDF/PANI.

As blendas PVDF/PANI foram preparadas em diferentes composições de PVDF/PANI como (88/12), (77,6/22,4) e (70/30) na forma dopada, desdopada e redopada. A redopagem consistiu na imersão das blendas e da PANI desdopadas, na forma de pó, em solução aquosa de HCl (0,05 ou 1,0M) por 30 minutos sob agitação constante. Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro e seco sob vácuo dinâmico por 24 horas. As quantidades utilizadas foram: razão molar oxidante/anilina = 1; razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio (ϕ) [volume de clorofórmio / (massa de PVDF + oxidante)] = 20ml/g. Vale ressaltar que estas condições são as mais adequadas na obtenção das blendas, as quais foram estudadas por Lopes^(39,40).

3.1.2. OBTENÇÃO DOS FILMES

Os filmes das blendas 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 uma pressão de 30 MPa. A espessura das amostras foi aproximadamente de 100 µm.

3.2 MÉTODOS

3.2.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da marca NETZSCH STA 409C no intervalo da temperatura ambiente (25°C) até 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

3.2.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises de DSC foram feitas em um sistema da TA Instruments modelo MDSC 2920 na faixa de temperatura de 0°C a 300°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

3.2.3. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

As análises dinâmico-mecânico foram realizadas usando um analisador Dinâmico-Mecânico TA Instruments DMA Q800 V7.0. As medidas foram feitas a uma taxa de aquecimento de 2°C/min de -80 a 80°C, sob atmosfera de nitrogênio, com uma frequência fixa de 1,0 Hz.

3.2.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro da marca RIGAKU-ROTOFLEX 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°.

3.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo DSM 960, com feixe de elétron de 10 e 20 kV. As amostras, na forma de filme, foram colocadas sobre suporte de alumínio e fixadas nas bordas com tinta de prata para se obter um bom contato elétrico. Sobre estes filmes foi depositada uma fina camada de ouro (15nm), usando um Sputter Coater (plasma de argônio) da marca BALZERS modelo SCD 50.

3.2.6. ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados através de um equipamento da marca EMIC DL 3000. As análises foram realizadas no Laboratório de Plásticos no Colégio Técnico de Campinas da Unicamp.

Ensaio mecânicos de tração foram feitos à temperatura ambiente e a uma velocidade de deformação de 13mmmin^{-1} , com uma cela de carga de 100N e uma distância de 23,4mm entre as garras do equipamento. As amostras foram utilizadas sob a forma de gravatas de acordo com o especificado nas normas ASTM e D882-95a. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada amostra.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 9 ilustra os resultados obtidos por termogravimetria para o PVDF puro, PANI redopada com HCl 1,0M (PANI-HCl) e para as blendas com 12 e 22,4% de PANI redopadas com HCl 1,0M.

Uma única perda de massa, ocorrendo em apenas um estágio, foi verificada para o PVDF puro. Esta perda inicia-se por volta de 400°C e apresenta um pico da primeira derivada em 450°C, sendo atribuída a degradação térmica do PVDF^(7, 41). Em relação à PANI-HCl, nota-se que a perda de massa ocorre de uma forma praticamente contínua iniciando por volta de 50°C, apresentando maior intensidade em 100°C de aproximadamente 15% atribuído a perda de água⁽⁴²⁾. No caso das blendas são observados praticamente três estágios de perda de massa. No primeiro, aproximadamente a 100°C, há perda de água (\approx 3 e 5% para as blendas com 12 e 22,4% de PANI, respectivamente). No segundo estágio, a perda de massa (\approx 9 e 15% para as blendas com 12 e 22,4% de PANI, respectivamente) ocorrido na faixa de temperatura de 300-450°C, pode ser devido à saída de dopante na forma de gás volátil como verificado nos trabalhos (43, 44, 45). Em um terceiro estágio a uma faixa de temperatura de 450-500°C, a perda é atribuída a degradação do PVDF, como já mencionado anteriormente.

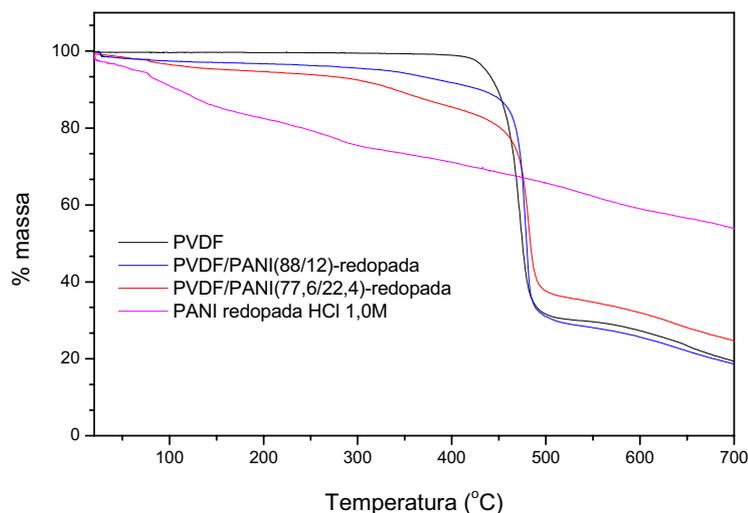


Figura 9 - Curvas termogravimétricas de PVDF puro, PANI-HCl e das blendas PVDF/PANI(88/12) e PVDF/PANI(77,6/22,4) redopadas com HCl 1,0M.

Os resultados de perda de massa para as blendas de PVDF/PANI (77,6/22,4) desdopadas e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M, são apresentados na Figura 10. Para as blendas redopadas observa-se uma pequena perda de massa ($\approx 5\%$), em 100°C , devido à saída de água, o que não se verifica para a blenda desdopada. Uma perda mais significativa, em comparação a amostra desdopada, ocorre na faixa de temperatura entre 300 e 450°C , sendo maior para a blenda redopada com HCl 1,0M. Isso ocorre pelo fato de que a amostra redopada com HCl 1,0M possui maior quantidade de dopante em sua estrutura e conseqüentemente sua perda é maior. Comportamento similar é observado para a blenda com 12% de PANI, como pode ser visto na Figura 11.

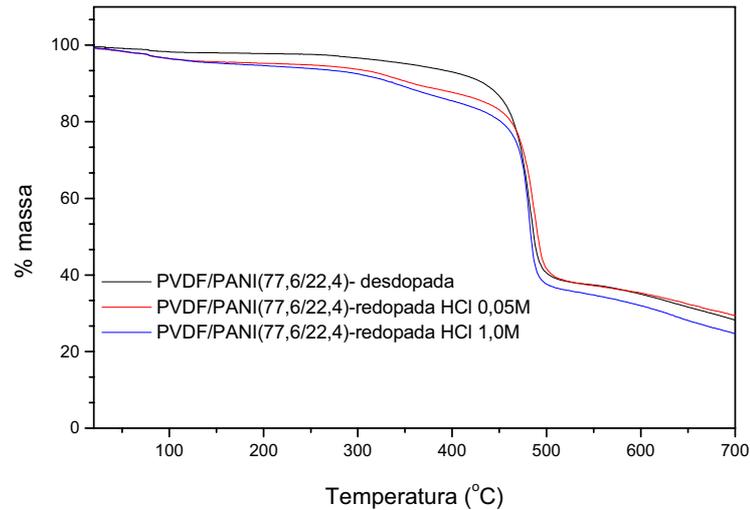


Figura 10 - Curvas termogravimétricas das amostras das blendas PVDF/PANI(77,6/22,4) desdopada e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M.

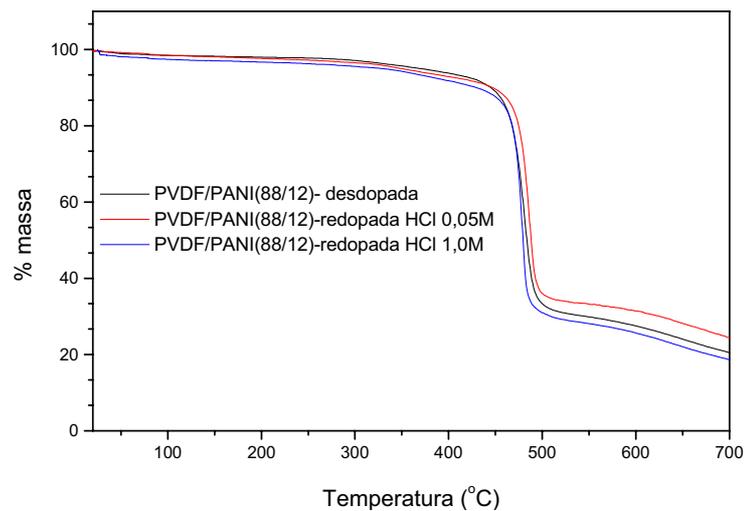


Figura 11 - Curvas termogravimétricas das amostras das blendas PVDF/PANI(88/12) desdopada e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M.

Das análises termogravimétricas, verificou-se que a estabilidade térmica das blendas é considerada muito boa, levando-se em conta que a fusão do PVDF é em torno de 170°C e a estabilidade térmica obtida chegou a 300°C, apresentando perda máxima de 5% para a blenda PVDF/PANI (77,6/22,4).

4.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A Figura 12 ilustra os termogramas de DSC da polianilina desdopada (PANI-BE), redopada com HCl 1,0M (PANI-HCl) e do PVDF. Ambos os termogramas das polianilinas apresentam uma transição endotérmica em torno de 100°C, devido à perda de água, sendo mais intensa para PANI-HCl. Isto também foi verificado nas análises de TGA, mencionadas anteriormente. Para a PANI-BE uma transição exotérmica apareceu em torno de 250°C e atribuiu-se a formação de ligações cruzadas⁽⁴⁶⁾. Esta transição não foi notada para a PANI-HCl, sugerindo assim que o ácido inibe a formação dessas ligações. Para o PVDF o pico endotérmico em 175°C é devido a fusão de suas regiões cristalinas⁽⁴⁷⁾.

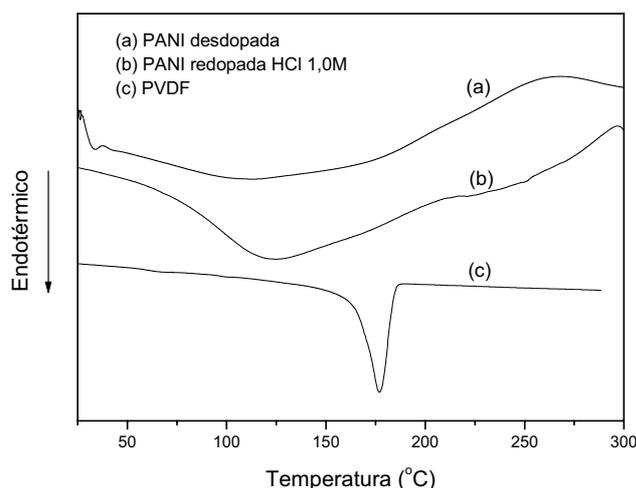


Figura 12 – Termogramas de DSC dos filmes de: a) PANI-BE; b) PANI-HCl; c) PVDF.

Na Figura 13 é mostrado os termogramas do PVDF, da PANI-BE e das blendas PVDF/PANI desdopadas com 12; 22,4 e 30 % em massa de PANI. Nota-se a presença das mesmas transições encontradas nos termogramas da Figura 12, exceto para a blenda com 12% de PANI, provavelmente devido ao baixo conteúdo de PANI. Observa-se também que a posição do pico de fusão do PVDF não se alterou com a presença da PANI na blenda sugerindo a imiscibilidade dos polímeros. Verifica-se também que a intensidade deste pico vai diminuindo para composições com maiores teores de PANI na blenda. Este decréscimo da intensidade do pico está relacionado com a diminuição da quantidade do PVDF.

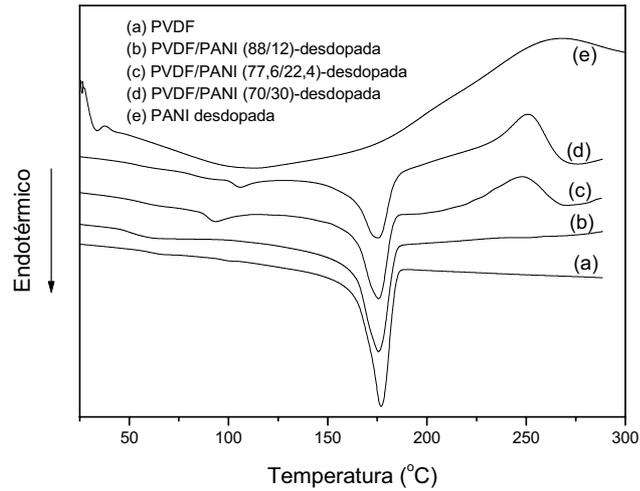


Figura 13 - Termogramas de DSC de filmes de: a) PVDF; b) PVDF/PANI (88/12); c) PVDF/PANI (77,6/22,4); d) PVDF/PANI (70/30); e) PANI. As blendas e a PANI estão desdopadas.

Na Figura 14 são ilustrados os termogramas de DSC do PVDF, PANI-HCl e das blendas PVDF/PANI com 12 e 22,4 e 30% em massa de PANI, redopadas com HCl 1,0M. Como no caso das blendas desdopadas, o pico endotérmico relativo ao PVDF também foi diminuindo de intensidade, sem porém, alterar sua posição.

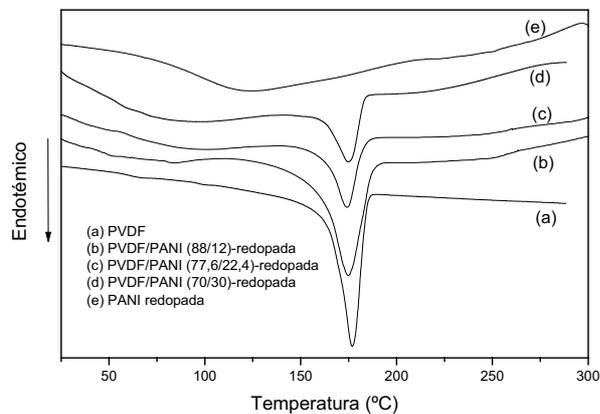


Figura 14 - Termogramas de DSC de filmes : a) PVDF; b) PVDF/PANI (88/12); c) PVDF/PANI (77,6/22,4); d) PVDF/PANI (70/30); e) PANI. A PANI e as blendas estão redopadas com HCl 1,0 M.

4.3. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA

Na Figura 15 é ilustrado o módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan \delta = E''/E'$), em função da temperatura, para a amostra de PVDF puro. A curva de $\tan \delta$ apresenta um pico em torno de -40°C que é atribuído a temperatura de transição vítrea do PVDF⁽⁴⁷⁾ caracterizado por um decréscimo abrupto no módulo de armazenamento nesta região.

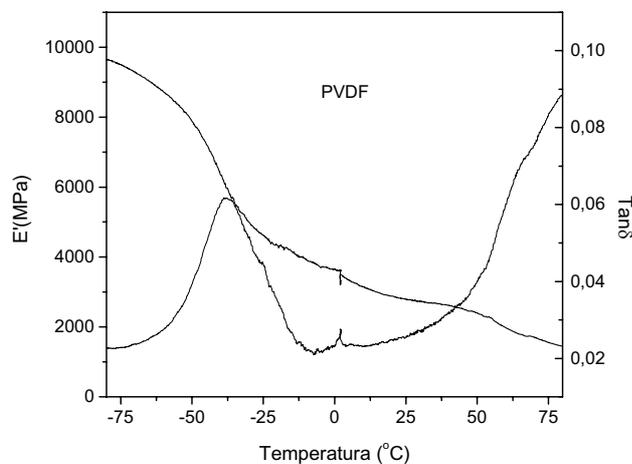


Figura 15 - Módulo de armazenamento e $\tan \delta$ em função da temperatura para o PVDF puro.

Os resultados de DMA para as blendas desdopadas de PVDF/PANI com 22,4 e 30 % (em massa) de PANI, são ilustrados na Figura 16. Nota-se que a presença de PANI nas blendas não alterou a temperatura da transição vítrea, mas na região borrachosa (-25 a 75°C) provocou um acréscimo no módulo de armazenamento provavelmente devido ao aumento da rigidez do sistema, causado pela presença das cadeias rígidas da polianilina⁽³⁶⁾. Verifica-se também, que a adição de PANI resultou em um decréscimo da altura do pico da transição do PVDF, no entanto, a temperatura correspondente a essa transição não foi afetada. Este decréscimo com o aumento do conteúdo de PANI é devido à diminuição da concentração do PVDF na blenda. Este resultado mostra que o sistema é imiscível como fora indicado pelos termogramas de DSC.

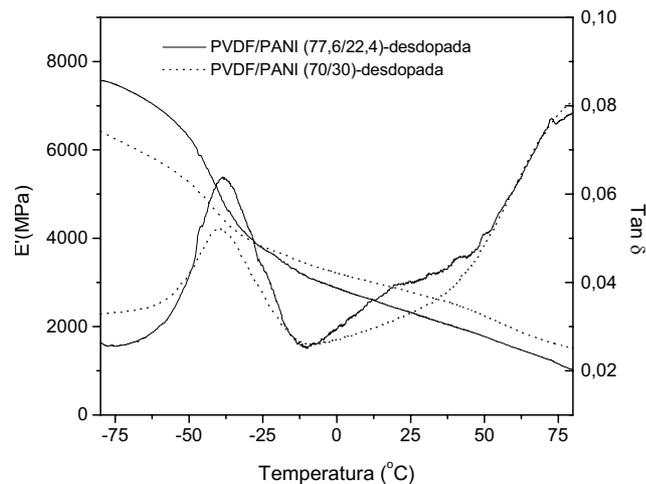


Figura 16 - Módulo de armazenamento e $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas desdopadas de PVDF/PANI com 22,4 e 30% em massa de PANI.

4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na Figura 17 tem-se os difratogramas de raios X da PANI desdopada e redopada com HCl 1,0M. O difratograma da PANI desdopada apresenta um padrão característico de um polímero amorfo; já para a PANI redopada observa-se a presença de quatro ombros localizados em 2θ igual a 9,6, 15, 20,4 e 25,5° (indicados por setas no termograma). A presença destes ombros sugere a formação de PANI dopada com HCl mais cristalina do que a desdopada. Esses ombros também foram observados por Stejskal et al.⁽⁴⁸⁾ e Chaudhari et al.⁽⁴⁹⁾ onde comprovaram um aumento da cristalinidade da PANI quando dopada com HCl. Este padrão de difração obtido para a PANI na forma dopada confere a ela uma cristalinidade e conseqüentemente um maior valor de condutividade em relação à PANI desdopada.

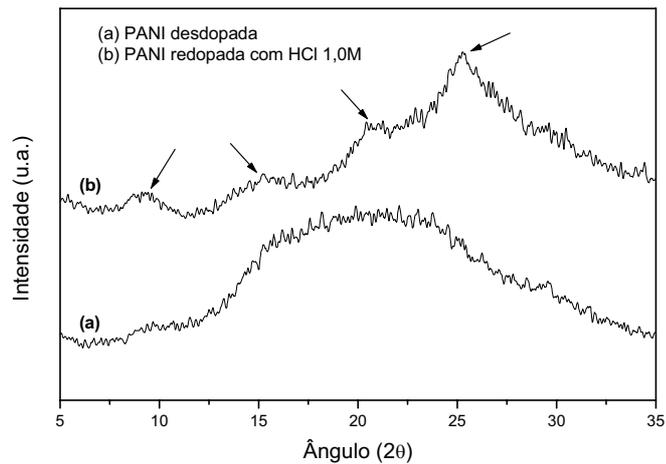


Figura 17 - Difratogramas de raios X da PANI: a) desdopada; b) redopada com HCl 1,0M.

A Figura 18 ilustra os difratogramas de raios X obtidos de filmes de PVDF e das blendas desdopadas de PVDF/PANI com 12 e 22,4 % de PANI. Podemos observar nos difratogramas dos filmes de PVDF e das blendas (curvas b-c) a presença de picos de difração em 2θ igual a 26.5, 19.9, 18.3 e 17.3°; esses picos são característicos da fase α do PVDF⁽⁷⁾.

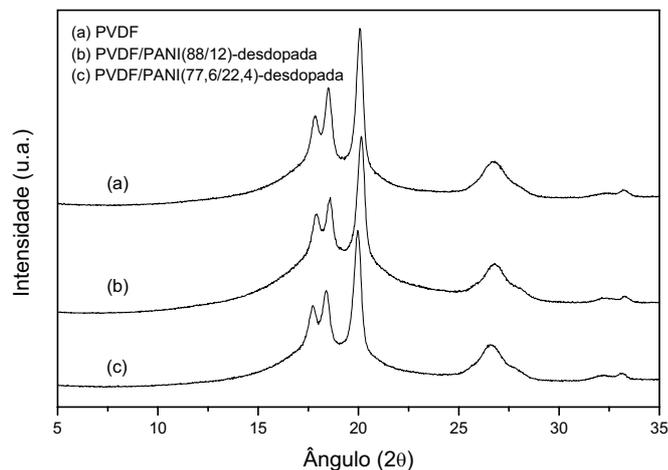


Figura 18 - Difratogramas de raios X de filmes do PVDF e das blendas PVDF/PANI desdopadas: a) PVDF; b) 88/12; c) 77,6/22,4.

A Figura 19 mostram os difratogramas do PVDF e das blendas PVDF/PANI com 12 e 22,4 % de PANI. Estas blendas foram redopadas com HCl 1.0M. Observe-se que os difratogramas das blendas apresentam praticamente o mesmo padrão dos

das blendas desdopadas. Entretanto, nota-se a presença dos ombros observados no difratograma da PANI redopada com HCl (curva b da Figura 17).

Dos difratogramas de raios X, verificou-se que mesmo com a presença da matriz polimérica, a PANI apresentou uma certa cristalinidade, o que contribuiu certamente para a condutividade da blenda e que a fase cristalina do PVDF (no caso a) foi preservada na blenda.

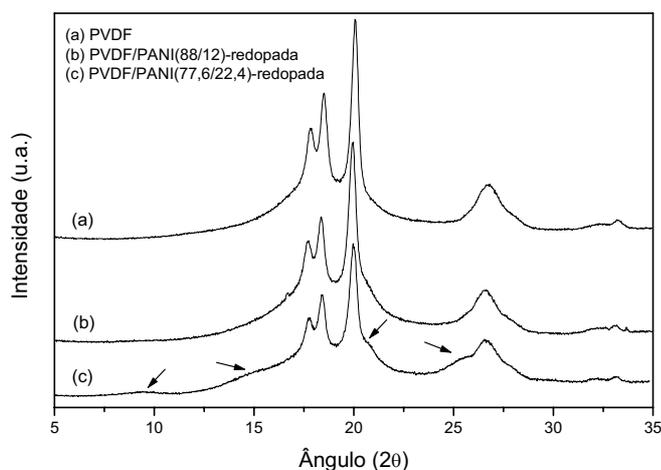


Figura 19 - Difratogramas de raios X de filmes do PVDF e das blendas PVDF/PANI redopadas com HCl 1,0M: a) PVDF; b) 88/12; c) 77,6/22,4.

4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 20, Figura 21 e a Figura 22 ilustram as micrografias das superfícies dos filmes de PVDF, da PANI-TSA e da PANI-BE, respectivamente. Observa-se na Figura 20 que o PVDF apresenta uma estrutura esferulítica com diâmetro do esferulito de aproximadamente 11 μm . Na micrografia da PANI-TSA (Figura 21) nota-se a presença de “grânulos” com tamanho aproximado de 1 μm o que não foi observado na micrografia da PANI-BE (Figura 22). Esse resultado sugere que estes grânulos referem-se à presença do ácido TSA.

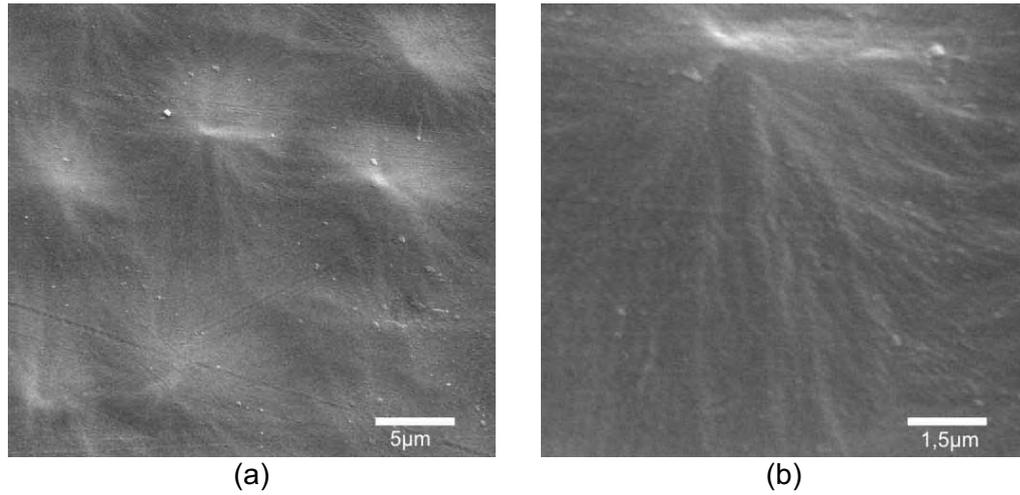


Figura 20 - Micrografias das superfícies dos filmes de PVDF: a) 3000x e b) 10000x.

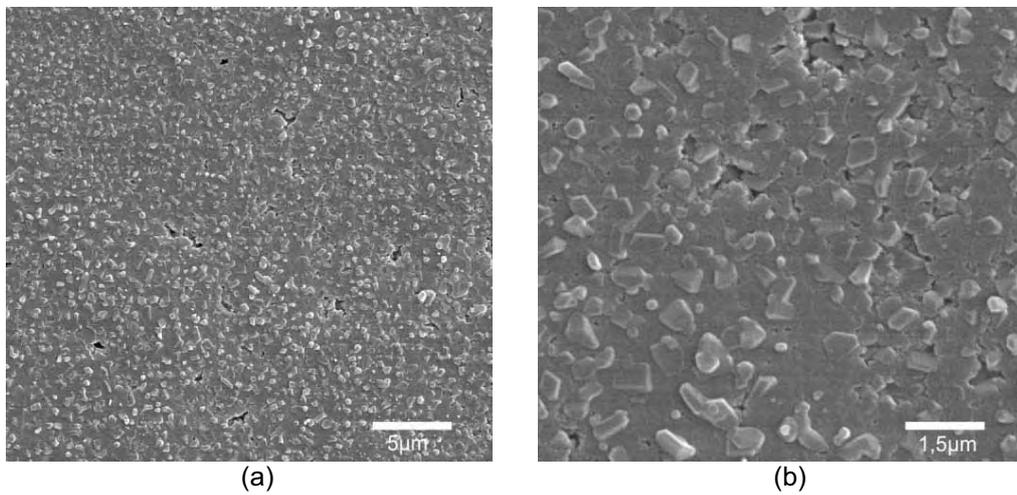


Figura 21 - Micrografias das superfícies dos filmes de PANI -TSA: a) 3000x e b) 10000x.

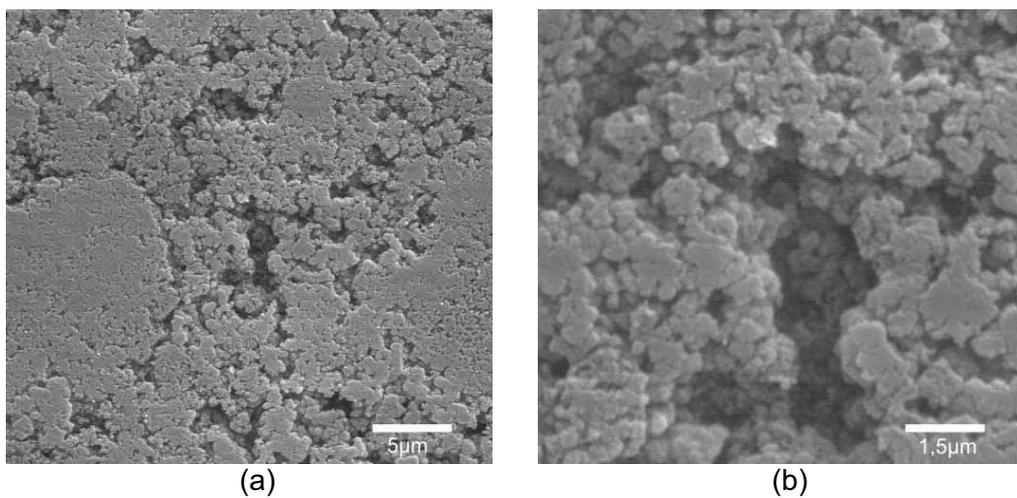


Figura 22 - Micrografias das superfícies dos filmes de PANI -BE: a) 3000x e b) 10000x.

Na Figura 23a e na Figura 23b são mostradas as micrografias dos filmes das blendas de PVDF/PANI (77,6/22,4) dopada com TSA e desdopada, respectivamente. Podemos observar na micrografia da blenda dopada (Figura 23a) a presença dos grânulos, como verificado na micrografia da PANI-TSA (Figura 21), o que não foi constatado na micrografia da blenda desdopada (Figura 23b). Este resultado confirma que os grânulos são devido à presença do ácido TSA.

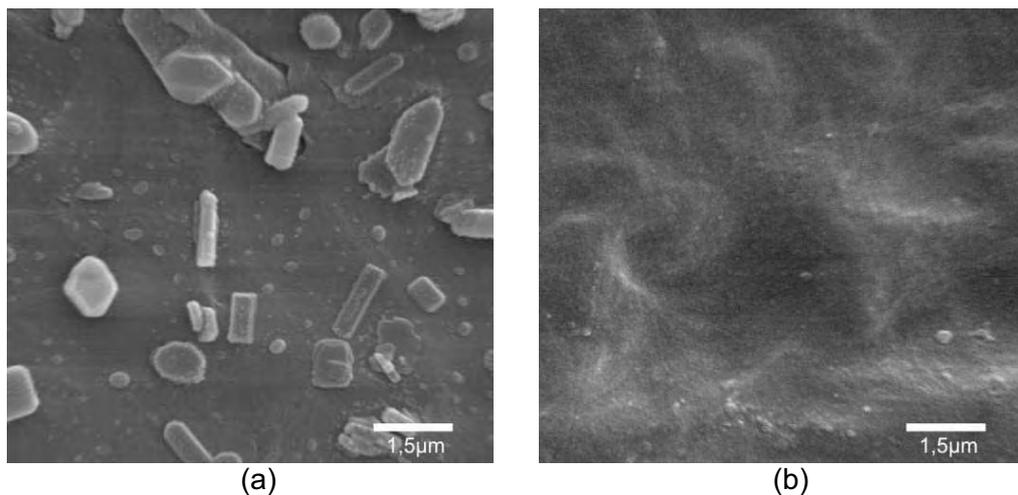


Figura 23 - Micrografias das superfícies dos filmes da blenda de PVDF/PANI (77,6/22,4): a) dopada com TSA; b) desdopada. Aumento 10000x.

A morfologia observada para o PVDF puro pôde ser verificada na blenda com baixo conteúdo de PANI, com esferulitos de diâmetros menores (aproximadamente $7\mu\text{m}$) que o do PVDF puro, como ilustrado na micrografia do filme da blenda desdopada com 12% de PANI (Figura 24a). Nota-se que para blenda com maior conteúdo de PANI (22,4%) a morfologia esferulítica praticamente não foi mais observada (Figura 24b).

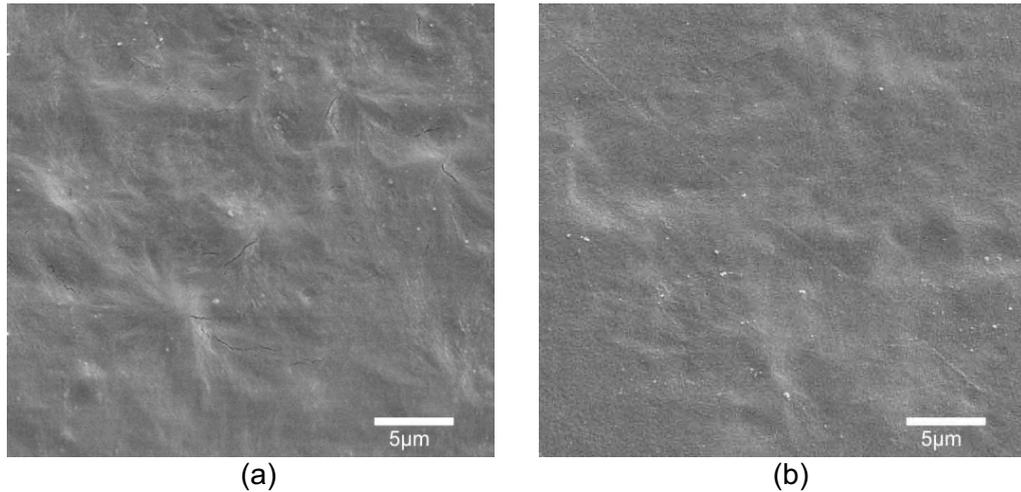


Figura 24 - Micrografias das superfícies dos filmes da blenda de PVDF/PANI desdopada: a) 12% de PANI; b) 22,4 % de PANI. Aumento 3000x.

A Figura 25a e a Figura 25b ilustram as micrografias das blendas PVDF/PANI (77,6/22,4) desdopada e redopada com HCl 1,0 M. Podemos verificar que a morfologia da blenda aparentemente não foi alterada com a presença do ácido.

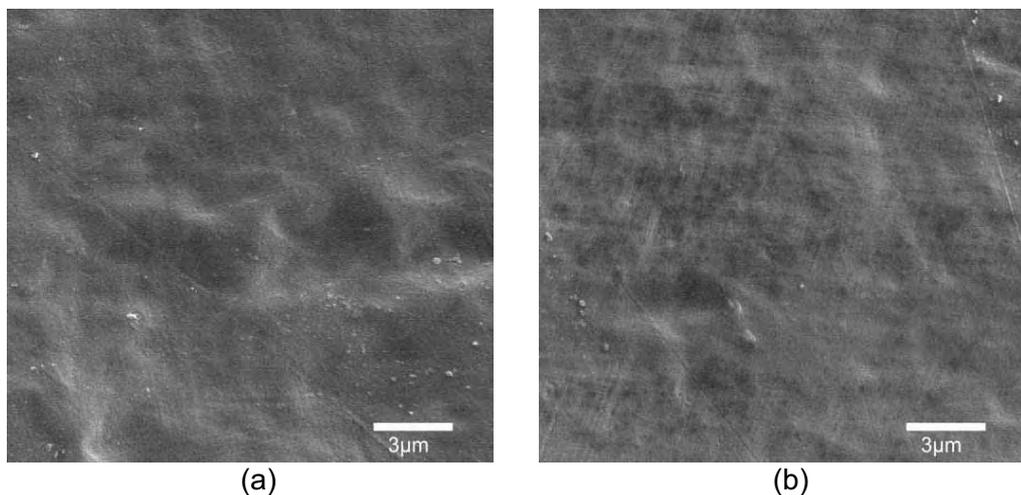


Figura 25 - Micrografias das superfícies dos filmes da blenda de PVDF/PANI (77,6/22,4): a) desdopada; b) redopada com HCl 1,0M. Aumento 5000x.

A Figura 26, Figura 27a e a Figura 27b ilustram as micrografias do PVDF e das blendas PVDF/PANI (88/12) e PVDF/PANI (77,6/22,4) que foram desdopadas e extraída a PANI com m-cresol. Nota-se que a morfologia observada

para as blendas (Figura 27a e Figura 27b) se assemelha com a do PVDF puro (Figura 26). Os diâmetros dos esferulitos são de aproximadamente $7\mu\text{m}$, como verificado para a blenda com 12% de PANI (Figura 24a). Esse resultado sugere que a PANI não interfere na formação da morfologia do PVDF, formando uma nova fase na blenda.

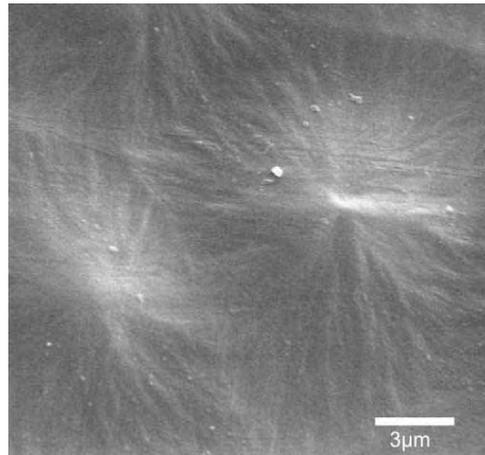


Figura 26 - Micrografia da superfície do filme de PVDF. Aumento 5000x.

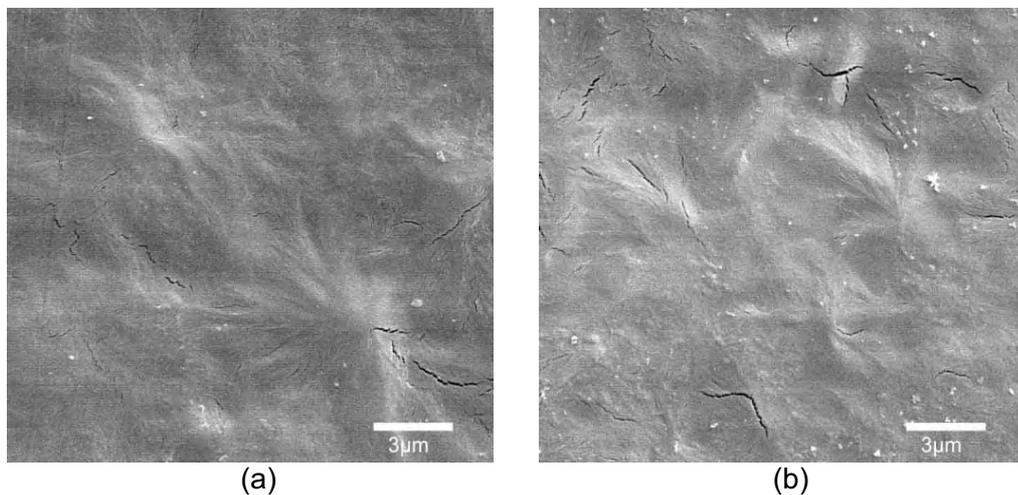


Figura 27 - Micrografias das superfícies dos filmes das blendas de PVDF/PANI atacadas com m-cresol: a) 12 % de PANI; b) 22,4 % de PANI. Aumento 5000x.

4.6. ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

4.6.1. Influência da PANI

A Figura 28 ilustra as curvas de tensão-deformação do PVDF puro e das blendas de PVDF/PANI-desdopada com 12 e 22,4 % de PANI. Observa-se uma diminuição da deformação suportada pelas blendas em relação ao PVDF puro, que se tornou menor à medida que se aumentou o percentual de PANI na blenda. Nota-se também que a incorporação da PANI provocou um aumento na resistência à tração de 40,5MPa do PVDF puro para 50,1 e 55,1 MPa nas blendas com 12 e 22,4% de PANI, respectivamente. A presença da PANI ocasionou um aumento no módulo de Elasticidade (E) que variou de 1,2GPa (PVDF) para 1,5 GPa (blendas com 12 e 22,4% de PANI). Esses valores são obtidos da inclinação da curva na região elástica (ver Figura 28). Um outro ponto a destacar, é que com maior conteúdo de PANI (22,4%) maior é a região elástica da blenda (varia de 2,5 para 4%) sem alterar o valor do E.

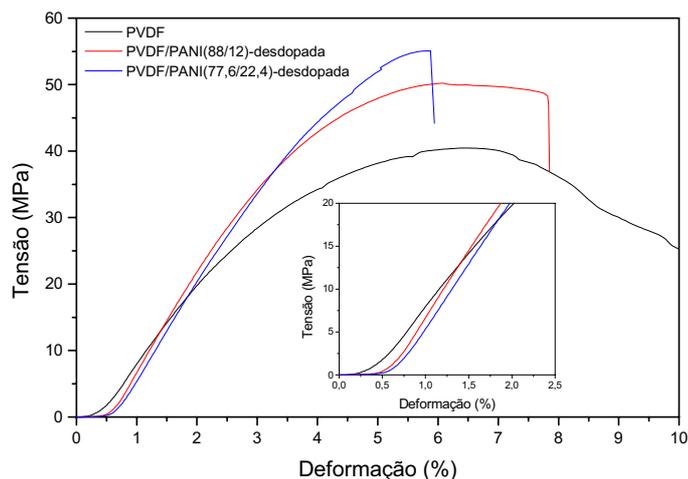


Figura 28 - Curvas de tensão-deformação para o PVDF puro e para as blendas de PVDF/PANI-desdopadas.

Este resultado sugere que a PANI está agindo na matriz (PVDF) como um reforço limitando o movimento das cadeias do PVDF e aumentando a resistência à tração.

4.6.2. Efeito da dopagem da PANI nas blendas

Para verificar o efeito da dopagem nas propriedades mecânicas das blendas, foram realizados ensaios de tensão-deformação em blendas de PVDF/PANI com 12 e 22,4% de PANI redopadas com HCl na concentração de 0,05 e 1,0M.

Nas Figura 29 e Figura 30 são mostradas as curvas de tensão-deformação do PVDF e das blendas de PVDF/PANI com 12 e 22,4% de PANI, redopadas com HCl 0,05 e 1,0M (Figura 29 e Figura 30 respectivamente). De maneira geral percebe-se que a dopagem empobrece as propriedades mecânicas do material à medida que aumenta a concentração do ácido. Na blenda com 22,4 % de PANI, a resistência à tração foi menor que a do PVDF puro. Considerando-se que a PANI pura dopada apresenta baixa resistência mecânica, pode-se concluir que a dopagem da PANI desempenha papel fundamental na interação de suas moléculas com as da matriz. Observa-se nestas curvas que E permanece constante (destaque das Figura 29 e Figura 30), ou seja, o ácido não está interferindo na componente elástica da blenda.

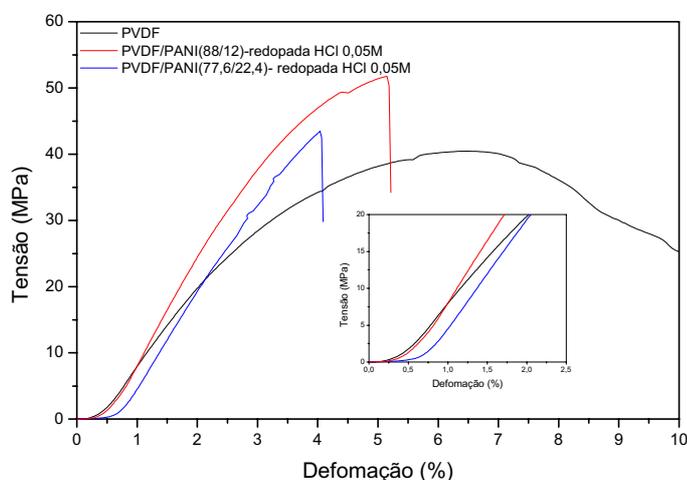


Figura 29 - Curvas de tensão-deformação para o PVDF puro e para as blendas de PVDF/PANI (88/12) e PVDF/PANI (77,6/22,4) redopadas com HCl 0,05M.

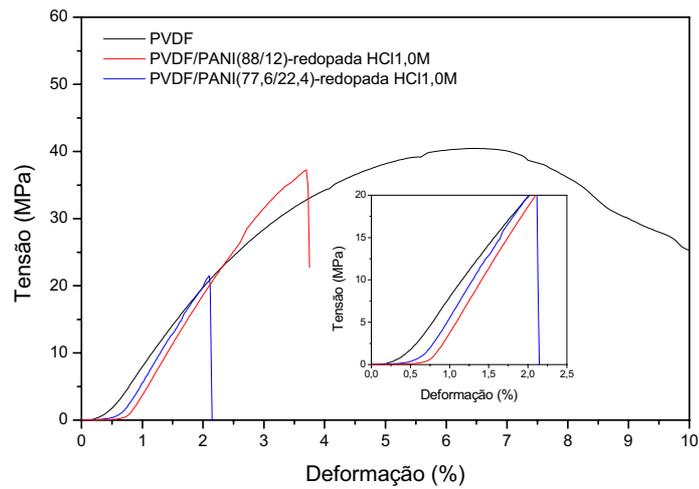


Figura 30 - Curvas de tensão-deformação para o PVDF puro e para as blendas de PVDF/PANI (88/12) e PVDF/PANI (77,6/22,4) redopadas com HCl 1,0M.

A influência da dopagem pode ser melhor visualizada nas curvas apresentadas nas Figura 31 e Figura 32. A Figura 31 ilustra as curvas de tensão-deformação das blendas de PVDF/PANI com 12% de PANI, redopadas com HCl 0,05 e 1,0M e desdopadas. Verifica-se que a presença do ácido causa uma diminuição da deformação na ruptura das amostras, sendo de aproximadamente 34% para a amostra redopada com HCl 0,05M e de 53% para a amostra redopada com HCl1,0M, em relação à blenda desdopada. O que podemos dizer aqui é que a dopagem não interferiu na elasticidade da blenda, no entanto as blendas tornaram-se mais frágeis com o aumento da concentração do ácido. Comportamento semelhante, ocorreu para a blenda contendo 22,4 % de PANI (Figura 32) onde o decréscimo foi de 31 e 64% para 0,05 e 1,0M, respectivamente.

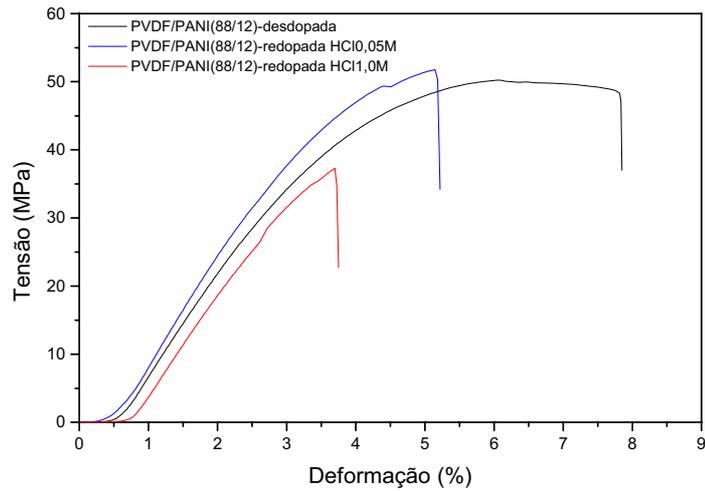


Figura 31 - Curvas de tensão-deformação para as blendas de PVDF/PANI (88/12) desdopada e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M.

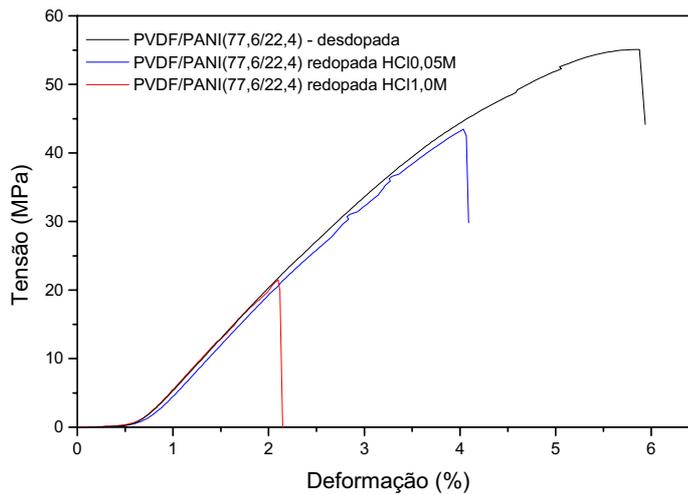


Figura 32 - Curvas de tensão-deformação para as blendas de PVDF/PANI (77,6/22,4) desdopada e redopadas com HCl 0,05 e 1,0M.

A Tabela 1 resume os dados de tensão de deformação e de condutividade elétrica do PVDF puro e das blendas PVDF/PANI com 12 e 22,4 % de PANI desdopadas e redopadas.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de tensão-deformação e de condutividade elétrica para o PVDF puro e para as blendas PVDF/PANI com 12 e 22,4 % de PANI desdopadas e redopadas.

Amostras	σ (MPa) ^a	ε (%) ^a	E (GPa) ^a	Condutividade (S/cm) ^c
PVDF	40,5	10	1,26	$<10^{-13}$
PVDF/PANI(88/12) desdopada	50,1	7,8	1,49	$8,3 \times 10^{-12}$
PVDF/PANI(77,6/22,4) desdopada	55,1	5,8	1,47	$3,4 \times 10^{-11}$
PVDF/PANI(88/12) redopada HCl 0,05M	51,7	5,1	1,50	$6,0 \times 10^{-7}$
PVDF/PANI(77,6/22,4) redopada HCl 0,05M	43,5	4,0	1,45	$1,2 \times 10^{-4}$
PVDF/PANI(88/12) redopada HCl 1,0M	37,3	3,7	1,49	$5,3 \times 10^{-5}$
PVDF/PANI(77,6/22,4) redopada HCl 1,0M	21,5	2,1	1,48	$1,2 \times 10^{-2}$
PVDF/PANI(77,6/22,4) - TSA ^b	7,2	2,3	0,53	$2,3 \times 10^{-1}$

^a σ = resistência à tração, ε = deformação na ruptura e E = módulo de elasticidade (módulo de Young)

^b blenda obtida da síntese antes da desdopagem.

^c Medidas realizadas pelo método de duas pontas ($\sigma < 10^{-7}$ S/cm) e quatro pontas ($\sigma > 10^{-7}$ S/cm)

Os resultados presentes na tabela mostram que os valores de condutividade foram maiores para as blendas PVDF/PANI redopadas com HCl 1,0M e com maior conteúdo do polímero condutor. Entretanto, o aumento na concentração do ácido ocasionou um empobrecimento nas propriedades mecânicas tornando-as mais frágeis e diminuindo a resistência à tração. Sugere-se que este fato esteja relacionado com a mudança conformacional devido à presença do contra-íon, que produz um distanciamento maior entre as cadeias diminuindo assim sua interação.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação possibilitou a obtenção de blendas de PVDF/PANI, em diferentes composições, pela polimerização química da anilina na presença da matriz polimérica (PVDF) dissolvido em DMF.

As análises termogravimétricas mostraram que as blendas são termicamente estáveis, com perda de massa de 5%, até 300°C, acima da temperatura de fusão do PVDF (170°C). Estudos por difratometria de raios X e calorimetria diferencial de varredura mostraram que a fase cristalina do PVDF (no caso α) foi preservada nas blendas. Observou-se também, por difratometria, que o dopante (HCl) promoveu a formação de PANI semicristalina.

Os resultados de DMA mostraram que o PVDF apresentou uma temperatura de transição vítrea $-T_g$ em -40°C, e que a presença da PANI nas blendas não alterou essa temperatura, indicando uma imiscibilidade do sistema. Verificou-se também que a PANI, por ter cadeias mais rígidas, provocou um aumento no módulo de armazenamento (E') das blendas para temperaturas acima da T_g .

Os resultados obtidos por MEV mostraram que o PVDF apresentou uma morfologia esferulítica de esferulitos com diâmetro de aproximadamente 11 μ m. Essa morfologia também pôde ser observada para a blenda com pequena quantidade de PANI (12%), no entanto, os esferulitos foram de diâmetros menores (aproximadamente 7 μ m). Para quantidade maior de PANI (22,4%) na blenda a morfologia esferulítica não foi mais observada.

Resultados de ensaios de tensão-deformação mostraram que a presença da PANI influenciou nas propriedades mecânicas das blendas PVDF/PANI. A incorporação da PANI diminuiu a deformação na ruptura de 10% (PVDF puro) para 5,8% (blenda com 22,4% de PANI-BE). Por outro lado, ocorreu um aumento na resistência à tração de 40,5 para 55,1 MPa, para o PVDF puro e blenda com 22,4% de PANI-BE, respectivamente. Verificou-se também que essas blendas, quando redopadas, tornaram-se mais frágeis à medida que a concentração do ácido

aumentou, causando com isso uma diminuição da deformação na ruptura das amostras (de 5,8 para 2,1%). Sugere-se que este fato esteja relacionado com a mudança conformacional devido à presença do contra-íon, que produz um distanciamento maior entre as cadeias diminuindo assim sua interação.

REFERÊNCIAS

[1] - CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAUS, S. C; MAcDIAMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, New York, v. 39, n.17, p. 1098, 1977.

[2] - ROTH, S.; GRAUPNER, W. Conductive polymers: Evaluation of industrial applications. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 57, n. 1, p. 3623, 1993.

[3] - YANG, S. Y.; RUCKENSTEIN, E. Processable conductive composites of polyaniline/poly(alkilmethacrylate) prepared via an emulsion method. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 59, n. 1, p. 1, 1993.

[4] - RUCKENSTEIN, E.; YANG, S. An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polyestirene composites. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 53, n. 3, p. 283, 1993.

[5] - 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**, Lausanne, v. 104, n. 2, p. 95, 1999.

[6] - RAO, P. S.; SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYAMA, D. N. Polyaniline-polycarbonate blends synthesized by two emulsion pathways. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 143, n. 3, p. 323-330, 2004.

[7] - LOVINGER, A. J. **Developments in Crystalline Polymers-1**, D. C. Basset Ed. London: Applied Science Publishers, p. 195-273, 1982.

[8] - FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P.S.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M.A.D. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 13-18, 2000.

[9] - MATTOSO, L. H. C. **Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados.** 1993. 195f. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

[10] - VENKATACHALAM, S.; PRABHAKARAN, P. V. Oligomeric phthalocyanine modified polyaniline-an electrode material for use in aqueous secondary batteries. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 97, n. 2, p. 141, 1998.

[11] - RYU, K. S.; KIM, K. M.; KANG, S. G.; LEE, G. J.; JOO, J.; CHANG, S. H. Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 110, n. 3, p. 213, 2000.

[12] - PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers, **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 28, n. 12, p. 1701-1753, 2003.

[13] - GAO, J. B.; SANSIÑENA, J. M.; WANG, H. L. Chemical vapor driven polyaniline sensor/actuators. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 135/136, n. 1-3, p. 809-810, 2003.

[14] - AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 28, n. 6, p. 875-962, 2003.

[15] - PARKER, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diode. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 75, n. 3, p. 1656-1666, 1994.

[16] - ROTH, S.; GRAUPNER, W. Conductive polymers: evaluation of industrial applications. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 57, n. 1, p. 3623-3631, 1991.

[17] - WEI, Y.; WANG, I.; JIA, X.; YEH, J. M. Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel. **Polymer**, Oxon, v. 36, n. 23, p. 4535-4537, 1995.

[18] - SATHIYANARAYANAN, S.; BALAKRISHMAN, K.; DHAMAN, S. K.; TRIVED. Prevention of corrosion of iron in acidic media using poly(o- metoxyaniline). **D. C. Electrochemistry Acta**, New York, v. 39, n. 10, p. 831-837, 1994.

[19] - MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

[20] - MACDIARMID, A. G.; HEEGER, A. J. Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, $(CH)_x$, and its derivatives. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 1, n. 2, p. 101, 1979.

[21] - PACHECO, A. P. L.; ARAÚJO, E. S.; AZEVEDO, W. M. Polyaniline/ poly acid acrylic thin film composites: a new gamma radition detector. **Materials Characterization**, New York, v. 50, n. 2-3, p. 245-248, 2003.

[22] - GREGÓRIO, R.; NOCITI, N. C. P. D. Effect of PMMA addiction on the solution crystallization of the alpha-phase and beta-phase of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). **Journal of Physics D: Applied Physics**, England, v. 28, n. 2, p. 432-436, 1995.

[23] - BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T.; McKINNEY, J. E.; COLLINS, R. E. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – A model. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 49, n. 10, p. 4992-4997, 1978.

[24] - GREGÓRIO, R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physical**, New York, v. 32, n. 5, p. 859-870, 1994.

[25] - BACHMANN, M. A.; LANDO, J. B. A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, Washington, v. 14, n. 1, p. 40-46, 1981.

- [26] - MALMONGE, L.F. **Caracterização estrutural e elétrica do poli(fluoreto de vinilideno) para aplicação em transdutores**. 1989. 74f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- [27] - SONG, D. D.; YANG, D. C.; FENG, Z. L. Formation of beta-phase microcrystals from the melt of PVF2-PMMA blends induced by quenching. **Journal of Materials Science**, London, v. 25, n. 1A, p. 57-64, 1990.
- [28] - CHEN, C. H. Thermal and morphological studies of chemically prepared emeraldine - base-form polyaniline powder. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 89, n. 8, p. 2142–2148, 2003.
- [29] - GOH, S. H.; CHAN, H. S. O.; ONG, C. H. Miscibility of polyaniline/poly(vinyl acetate) blends. **Polymer**, Oxon, v. 37, n. 13, p. 2675-2679, 1996.
- [30] - RUCKENSTEIN, E.; SUN, Y. Polyaniline-containing electrical conductive composite prepared by two inverted emulsion pathways. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 74, n. 2, p. 107-113, 1995.
- [31] - XIE, H. Q.; Ma, Y. M.; GUO, J. G. Conductive polyaniline-SBS Composites from in situ emulsion polymerization. **Polymer**, Oxon, v. 40, n. 1, p. 261-265, 1998.
- [32] - 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**, Lausanne, v. 132, n. 3, p. 239-244, 2003.
- [33] - HAN, M. G.; LEE, Y. J.; BYUN, S. W.; IM, S. S. Physical properties and thermal transition of polyaniline film. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 124, n. 2-3, p. 337-343, 2001.

[34] - HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKINS, M., TITELMAN, G.I.; SIEGMANN, A. Polyaniline-DBSA/ Polymer blends prepared via aqueous dispersion. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 110, n. 3, p. 189-193, 2000.

[35] - MOON, H. S., PARK, J. K. Structural effect of polymeric acid dopants on the characteristics of doped polyaniline composites. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 92, n. 3, p. 223-228, 1998.

[36] - LEYVA, M. E.; SOARES, B. G.; KHASTGIR, D. Dynamic-mechanical and dielectrical relaxations of SBS copolymer: polyaniline blends prepared by mechanical mixing. **Polymer**, Oxon, v. 43, n. 26, p. 7505-7513, 2002.

[37] - RODRIGUES, P. C.; AKCELRUD, L. Networks and blends of polyaniline and polyurethane: correlations between composition and thermal, dynamic mechanical and electrical properties. **Polymer**, Oxon, v. 44, n. 22, p. 6891-6899, 2003.

[38] - MALMONGE, L.F. **Preparação e Caracterização de blendas de poli(fluoreto de vinilideno) com polianilinas**. 1996. 80f. Dissertação (Doutorado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

[39] - LOPES, G. A. **Preparação e Caracterização de compósitos condutores de PVDF/PANI**. 2004. 54f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

[40] - MALMONGE, L. F.; LOPES, G. A.; LANGIANO, S. C.; MALMONGE, J. A.; CORDEIRO, J. M. M.; MATTOSO, L. H. C. A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 42, n. 11, p. 3108-3113, 2006.

[41] - ZULFIQAR, S.; ZULFIQAR, M.; MUNIR, A. Study of the thermal-degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 43, n. 3, p. 423-430, 1994.

[42] - LEI, X.; GUO, X.; ZHANG, L.; WANG, Y.; SU, Z. Synthesis and properties of novel conducting polyaniline copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 103, n. 1, p. 140-147, 2007.

[43] - CHEN, S. A.; LEE, H. T. Structure and properties of poly(acrylic acid)-doped polyaniline. **Macromolecules**, Washington, v. 28, n. 8, p. 2858-2866, 1995.

[44] - PALANIAPPAN, S.; NARAYANA, B. H. Conducting polyaniline salts-thermogravimetric and differential thermal analysis. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 237, n. 1, p. 91-97, 1994.

[45] - PALANIAPPAN, S.; NARAYANA, B. H. Temperature effect on conducting polyaniline salts-thermal and spectral studies. **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry**, Karnataka, v. 32, n. 13, p. 2431-2436, 1994.

[46] - PANDEY, S. S.; GERARD, M.; SHARMA, A. L.; MALHOTRA, B. D. Thermal analysis of chemically synthesized polyemeraldine base. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 75, n. 1, p. 149-155, 2000.

[47] - LIU, Z.; MARÉCHAL, P.; JÉRÔME, R. D.m.a. and d.s.c investigations of the β transition of poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, Oxon, v. 38, n. 19, p. 4925-4929, 1997.

[48] - 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**, Lausanne, v. 96, n. 1, p. 55-61, 1998.

[49] - CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. X-ray diffraction study of doped polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 62, n. 1, p. 15-18, 1996.