

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

o
d

1210001337



1337

Ilha Solteira - SP

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE POLIANILINA
COM POLIURETANA DERIVADA DO ÓLEO DE MAMONA.

1210001337



MARIA DO CARMO LOPES DE SOUZA

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

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Ilha Solteira – SP
2002

Sua-186155
Sua-54781

10601074 POLÍMEROS E COLÓIDES

Doc. 053/2003 - NPD 02/03

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA <i>20.02.03</i>	DATA DE TOMBO <i>31.03.03</i>
<i>Alza</i> AQUISIÇÃO	<i>Te. 1337</i> CLASSIFICAÇÃO
<i>Isaac</i> <i>Antor</i> <i>11.10.00</i>	<i>5729p</i>



FICHA CATALOGRÁFICA

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

S729p Souza, Maria do Carmo Lopes de
Preparação e caracterização de compósitos de polianilina com poliuretana derivada do óleo de mamona / Maria do Carmo Lopes Souza. – Ilha Solteira : [s.n.], 2002
vii, , 66 p. il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2002

Orientador: José Antonio Malmonge
Bibliografia: p. 62-66

1. Compositos polimericos. 2. Polianilina. 3. Poliuretana. 4 Redes semi- interpenetrantes.

“Reconheça a experiência dos mais experientes. Há momentos em que é sensato pedir orientação a alguém mais sábio “.

Dedico este trabalho

Às minhas filhas, pela compreensão durante a minha ausência, tentando suprir minhas falhas. Pelo, amor, carinho e apoio.

Agradecimentos

Ao meu orientador , professor Dr. José Antonio Malmonge pela sua compreensão, carinho e dedicação, pois sabia as palavras certas, a hora certa de intervir e incentivar a prosseguir no meu trabalho.

Aos professores doutores. Darcy, Edinilton, Jean, João Manoel, Joca, Keizo, Washington os quais tive a oportunidade de ser aluna.

Aos amigos Francisco e Mônica pelo incentivo e amizade.

Ao professor Dr. Luiz Francisco Malmonge, pelo auxílio, quando solicitado.

As amigas Silvia, Daniela e Alcione pelo carinho e atenção.

Aos amigos Maria Rita, Leandro e Norberto, pelas horas de estudos compartilhadas.

As amigas Meri e Nancy pelo sorriso, alegria e momentos de descontração que foram muito importantes.

A Dona Elza pela amizade e dedicação que lhe foi sempre peculiar.

Aos demais professores do departamento de Física e Química.

Aos demais colegas do curso de pós- graduação.

A FAPESP pelo apoio financeiro.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii

CAPÍTULO 1 1

1-INTRODUÇÃO 1

1.1 – COMPÓSITOS COM POLÍMEROS CONDUTORES	1
---	---

CAPÍTULO 2 3

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1 – POLIURETANA	3
2.1.1 - POLIOL	5
2.2 – POLÍMEROS CONDUTORES	6
2.2.1 - Polianilina	8
2.2.1.1 - DOPAGEM	9
2.3 - TRANSPORTE DE MASSA EM FILMES POLIMÉRICOS	11
2.4 – COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	12
2.4.1 - REDES INTERPENETRANTES	13
2.5 – APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	13

CAPÍTULO 3 15

3 - SISTEMAS DE MEDIDAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 15

3.1 – MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	15
3.1.1 – Método de quatro pontas	15
3.1.2 – Método de duas pontas	17
3.2 – MEDIDAS DE RESISTIVIDADE SUPERFICIAL	19
3.3 – METALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	20
3.4 - MEDIDAS DE ADESÃO	20
3.5 – ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	21
3.6 – ESPECTROSCOPIA NO FTIR	21
3.7 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	21
3.8 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	22

CAPÍTULO 4 23

4- FILMES DE POLIURETANA 23

4.1 – OBTENÇÃO DOS FILMES DE POLIURETANA	23
--	----

4.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	24
4.3 – TEMPO DE CURA DA POLIURETANA	25
4.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	26
 CAPÍTULO 5	 28
5- COMPÓSITOS POR DEPOSIÇÃO DA PANI – “IN SITU”	28
5.1 – EXPERIMENTAL	28
5.1.1 – Obtenção dos compósitos	28
5.2 – RESULTADOS	30
5.2.2 – Adesão	32
5.2.3 – Caracterização elétrica	33
5.2.3.1 – Espessura da camada condutora	33
5.2.3.2 – Condutividade elétrica	34
5.2.3.3 – Estabilidade da condutividade elétrica	36
5.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
 CAPÍTULO 6	 41
6 – COMPÓSITOS COM REDES SEMI-INTERPENETRANTES	41
6.1 – OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	41
6.2 – COMPÓSITO OBTIDO EM ANILINA PURA	43
6.2.1 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.2.1.1 – Absorção da anilina pura	43
6.2.1.2 – Caracterização elétrica	44
6.3 – COMPÓSITOS OBTIDOS DE SOLUÇÃO DE ANILINA, ÁGUA DESTILADA E DMF	46
6.3.1 – Resultados e discussões	46
6.3.1.1 – Absorção de anilina e preparação do compósito	46
6.3.1.2 – Caracterização elétrica	47
6.4 – COMPÓSITOS OBTIDOS DE SOLUÇÃO AQUOSA DE ANILINA	49
6.4.1 – Resultados e discussões	49
6.4.1.1 – Absorção da anilina e preparação dos compósitos	49
6.4.1.2 – Caracterização elétrica	50
6.4.1.3 – Tratamento térmico	55
6.4.1.4 – Microscopia eletrônica de varredura	56
6.4.1.5 – Análise espectroscópica na faixa da espectroscopia UV-Vis-NIR	57
6.4.1.6 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	58
 CAPÍTULO 7	 60
7 – CONCLUSÕES	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação química para obtenção da uretana.	3
Figura 2.2- Reação química para formação do pré-polímero.	4
Figura 2.3- Fórmula estrutural do poliol poliéter e poliol poliéster.	5
Figura 2.4 – Fórmula estrutural da molécula do triglicéride do ácido ricinoleico.	5
Figura 2.5 - Comparação de diversos materiais segundo seus valores de Condutividade elétrica ⁽¹⁾ .	7
Figura 2.6 - Fórmula Estrutural.Geral da Polianilina	8
Figura 2.7 – Esquema genérico da protonação da Pani em HCl 1,0M ⁽¹⁾	9
Figura 2.8 - Relação entre a condutividade elétrica e o pH de equilíbrio da solução dopante de HCl para a base esmeraldina(EB) ⁽¹⁾	10
Figura 2.9 - a) Espectros de absorção nas regiões UV-Vis-NIR da polianilina (base esmeraldina) dissolvida em NMP e b) da polianilina dissolvida em NMP dopada com TSA ⁽²⁵⁾ .	11
Figura 2.10 - Redes Semi- Interpenetrantes e Redes Penetrantes ⁽²⁷⁾ .	13
Figura 2.11 - Valores da resistividade de termoplásticos na faixa de plásticos inalterados e metais ⁽¹⁰⁾ .	14
Figura 3.1 - Método de quatro pontas, s é a distância entre as pontas, a é o comprimento e d a largura da amostra ^(29,30) .	16
Figura 3.2 - (a) Técnica de medida da condutividade elétrica volumétrica e (b) Técnica de medida da resistividade elétrica superficial. Onde A representa a amostra, E o eletrodo, EG o eletrodo de guarda, AG anel de guarda e g o gap de banda (distância entre os eletrodos de guarda e o anel de guarda).	17
Figura 3.3 - Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução ⁽²⁹⁾ .	18
Figura 3.4 - Amostra metalizada com anel de guarda demonstrando D_0 .	19
Figura 3.5 - Amostra metalizada: a) face com anel de guarda e b) face sem anel de guarda e c) perfil da amostra.	20
Figura 4.1 - Diagrama esquemático do método de preparação dos filmes de PU.	24
Figura 4.2 - Espectro de infravermelho de um filme da poliuretana com 16 μ m de espessura.	25
Figura 4.3 - Espectros de infravermelho de filmes de PU obtidos após 1, 3, 14 e 16 dias de misturados com poliol e pré- polímero.	26
Figura 4.4 – Micrografia de um filme de PU obtido pelo processo de prépolimerização. (a) superfície plana do filme e (b) filme de perfil.	27
Figura 5.1 – Diagrama do método de preparação para obtenção do compósito PU/Pani pelo processo de polimerização “in situ”.	29
Figura 5.2 – Espectros de absorbância na região UV-Vis-NIR do compósito para diferentes tempos de imersão do substrato (PU) na síntese química da PANI. na temperatura de 0°C.	30



Figura 5.3 – Espectro de transmitância na região UV-Vis-NIR do compósito para diferentes tempos de imersão do substrato (PU) na síntese química da PANI na temperatura de 0°C.	31
Figura 5.4 – Espectro de absorbância na região UV-Vis-NIR do compósito para diferentes tempos de imersão do substrato (PU) na síntese química da PANI na temperatura de 25°C.	32
Figura 5.5 - Absorção a 847nm em função da espessura.	34
Figura 5.6 - Influência da temperatura na estabilidade da condutividade elétrica dos compósitos de PU/PANI em função do tempo.	36
Figura 5.7- Espectros de absorção “in situ” de um compósito de PU/PANI obtido pelo método de deposição da camada de PANI na síntese química 0°C, quando tratado termicamente a 70°C para diferentes tempos.	37
Figura 5.8 - Espectros de absorção “in situ” de um compósito de PU/PANI obtido pelo método de deposição da camada de PANI na síntese química 0°C, quando tratado termicamente a 90°C para diferente tempos.	38
Figura 5.9 - Espectros de absorção “in situ” de um compósito de PU/PANI obtido pelo método de deposição da camada de PANI na síntese química 0°C, quando tratado termicamente a 120°C para diferentes tempos.	39
Figura 5.10 – Micrografia de compósitos de PU/PANI obtidas pela deposição da PANI em substrato de PU para 30 minutos de deposição, (a) perfil do compósito (b) superfície planar do compósito.	40
Figura 6.1 - Representação esquemática da preparação dos compósitos SIPN.	42
Figura 6.2 - Absorção da anilina pura em função do tempo para um filme de PU com 70µm de espessura.	43
Figura 6.3 - Condutividade elétrica volumétrica de Compósitos de PU/PANI, com 250µm de espessura, em função do tempo de polimerização.	44
Figura 6.4 – Micrografia de um compósito de PU/PANI com 70µm de espessura.. a) compósito de perfil b) superfície do compósito.	45
Figura 6.5 – Resistividade superficial elétrica dos compósitos PU/PANI pura, com 250µm de espessura, em função do tempo de polimerização.	46
Figura 6.6 – Variação da massa normalizada da solução composta de água, DMF e anilina absorvida pelos filmes de PU.	47
Figura 6.7 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para compósitos de PU/PANI em solução de 25% de DMF e água destilada.	48
Figura 6.8 – Variação da massa normalizada da solução aquosa de anilina para filmes de PU.	49
Figura 6.9 - Condutividade volumétrica dos compósitos para diferentes tempos de polimerização.	50
Figura 6.10 – Resistividade elétrica superficial dos compósitos para diferentes tempos de polimerização	51
Figura 6.11 - Condutividade elétrica volumétrica em função da variação percentual da massa de solução de anilina + água destilada absorvida pela matriz polimérica (PU).	52
Figura 6.12 – Resistividade elétrica superficial em função da variação percentual da massa de solução de anilina + água destilada absorvida pela matriz polimérica (PU).	52
Figura 6.13 - Condutividade elétrica dos compósitos de PU/Pani em função da espessura..	54
Figura 6.14 - Estabilidade da condutividade elétrica volumétrica dos compósitos em diferentes temperaturas. σ_0 é o valor da condutividade no tempo zero (valor inicial) e σ_t é o valor da condutividade no tempo t.	56

Figura 6.15 – Micrografia de compósito de PU/PANI obtidos da solução de anilina em água destilada. (a) perfil do compósito e (b) superfície do compósito (planar). _____ 57

Figura 6.16 – Espectro de absorção nas regiões UV-Vis-NIR para o compósito de PU/PANI _____ 58

Figura 6.17 – Termogramas de DSC de filmes de poliuretano e compósitos obtidos em diferentes tempos de absorção do monômero pela matriz(PU). _____ 59



LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Condutividade elétrica para diferentes tempos de deposição da polianilina e espessura da camada de pani depositada. _____ 35

TABELA 2 – Valores de Condutividade volumétrica elétrica e resistividade superficial elétrica para compósitos com concentração de 5% e 45% de DMF. _____ 48



LISTA DE ABREVIATURAS

EB -	Base de esmeraldina
DMF -	N,N-Dimetilformamida
EMS -	Blindagem Eletromagnética
ESD -	Dissipadores Eletrostáticos
FTIR -	Infra Vermelho com Transformada de Fourier
HCl -	Ácido clorídrico
IPN -	Redes interpenetrantes
MEV -	Microscopia eletrônica de varredura
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -	Persulfato de amônio
$\text{NH}_4 \text{OH}$ -	Hidróxido de amônio
Pani -	Polianilina
PU -	Poliuretana
SE -	Sal de esmeraldina
SIPN -	Redes semi interpenetrantes
UV-Vis-NIR -	Ultravioleta – visível - infravermelho próximo



RESUMO

Compósitos condutores flexíveis de poliuretana derivada do óleo de mamona (PU) e polianilina (PANI) foram obtidos por dois métodos. O primeiro, polimerização "in situ", consistiu na deposição da PANI na superfície do filme de PU, imergindo o substrato na síntese química da PANI. O segundo método, compósitos com redes semi-interpenetrantes (sIPN), consistiu na absorção de anilina por filmes de PU, e posterior polimerização do monômero dentro da matriz polimérica em solução aquosa de HCl (1M), contendo o oxidante persulfato de amônio. No primeiro método verificou-se que a espessura da camada de PANI varia com o tempo de imersão e com a temperatura de polimerização. A máxima espessura foi encontrada em 1 hora de imersão para polimerização a 0°C e a máxima condutividade alcançada foi da ordem de 10^0 S.cm^{-1} para o compósito com aproximadamente 60% de transparência, em torno de 475-605nm, e com excelente adesão.

No segundo método, compósitos com boa propriedade mecânica e condutividade elétrica da ordem de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e resistividade elétrica da ordem de $10^5 \Omega/\square$, foram obtidos. Esses compósitos, termicamente estável abaixo de 90°C, apresentaram morfologia globular sendo os glóbulos formados pela PANI. Análise de DSC mostrou que a temperatura de transição vítrea (T_g) desloca $\sim 15^\circ\text{C}$ para mais alta temperatura e os espectros de UV-Vis-NIR apresentaram-se característicos da polianilina no estado dopado.



ABSTRACT

Composite of castor oil-based polyurethane (PU) and polyaniline were obtained by two methods. In the first one the composite were prepared by chemical polymerization of polyaniline in situ onto PU surface and the second one, the composite called semi interpenetrating network (sIPN), were prepared by swelling the polyurethane sheets with aniline followed by immersing the specimen in an aqueous solution of HCl containing ammonium persulfate as oxidant. A typical coating layer with electrical conductive around 10^0 S/cm, with excellent adhesion and transparency among 50 – 60 % in the range of 475 – 605 nm were obtained. The maximum thickness was reached in one hour of immersion for the polymerization at 0°C . The layer thickness showed to be dependent of time immersion and the aniline polymerization temperature. The bulk conductivity and surface resistivity were found around 10^{-4} S/cm e 10^5 $\Omega/\square$, respectively, for the composite obtained by swollen method. These composites are thermally stable up to 90°C and showed a globular morphology for cryofractured (cross-section) sample and also on the surface. The DSC spectra showed a shift around 15°C to higher temperature of glass transition for the sIPN composite and the UV-vis-NIR spectra showed a typical spectrum of polyaniline doped .



CAPÍTULO 1

1-INTRODUÇÃO

1.1 – Compósitos com polímeros condutores

Compósitos poliméricos têm atraído a atenção de inúmeros pesquisadores, tanto pela importância científica em se entender os novos fenômenos desses materiais mistos como pelo potencial em aplicações tecnológicas, onde pode se combinar as propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas⁽¹⁾. Compósitos, em geral, são obtidos pela combinação de dois ou mais materiais apresentando fases distintas e combinados de forma a adquirir estruturas que possam manter as propriedades de cada componente. Os constituintes podem ser orgânicos, inorgânicos ou metálicos (sintético ou natural)⁽¹⁾, em forma de partículas, fibras, filmes, espumas, etc.

Torna-se interessante a preparação de compósitos, onde um dos componentes seja um polímero condutor (como a Polianilina) e o outro um termoplástico, termorrígido ou elastômero, adequando assim suas propriedades elétricas e mecânicas⁽²⁻⁴⁾. Uma forma de se combinar estas propriedades é utilizando o método de deposição, pois apresenta entre tantas outras, a vantagem de que o polímero condutor estando espalhado sobre a superfície do substrato aumenta a sua superfície de contato, aumentando assim a sua capacidade de troca iônica, por exemplo, com outros meios⁽⁵⁾.

Uma outra maneira é através da polimerização por oxidação química ou eletroquímica de um monômero dentro de uma matriz polimérica. A obtenção do compósito através da polimerização por emulsão^(6,7) e da mistura de soluções de polímero condutor e convencional^(2,4) é também bastante utilizada.

A aplicabilidade destes compósitos é de grande interesse, principalmente em embalagens antiestáticas, proteção contra interferência eletromagnética (EMI), dissipadores eletrostáticos (ESD) e sensores de gases⁽⁸⁻¹²⁾.



O objetivo deste trabalho foi obter compósitos condutores com boa propriedade mecânica pelo método de deposição "in situ" de um polímero condutor, usando como substratos filmes de poliuretana e também através da polimerização oxidativa da anilina dentro de filmes de poliuretana (redes semiinterpenetrantes), visando aplicações, principalmente, como dissipadores eletrostáticos, blindagem eletromagnética e sensores de gás.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica dos conceitos teóricos necessários para realização deste trabalho, bem como a sua aplicabilidade. No capítulo 3 apresenta-se algumas técnicas de medidas utilizadas na caracterização dos compósitos obtidos. A metodologia utilizada para obtenção dos filmes de PU e a caracterização por espectroscopia na região do infravermelho é relatada no capítulo 4, onde detalhou-se a análise espectrofométrica FTIR e morfologia do filme através da microscopia eletrônica varredura (MEV). O capítulo 5 relata a obtenção de compósitos pelo método de deposição "in situ", e no capítulo 6, por polimerização oxidativa da PANI dentro da matriz polimérica (PU), redes semi-interpenetrantes (SIPN) e os resultados da análise UV-Vis-NIR, caracterização elétrica e morfológica dos compósitos. Finalmente, no capítulo 7 apresenta-se as conclusões do trabalho.



CAPÍTULO 2

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na sequência apresenta-se uma revisão da literatura sobre os materiais que compõem os compósitos poliméricos estudados neste trabalho. A nomenclatura, polimerização e morfologia da uretana e anilina serão mostrados.

2.1 – Poliuretana

Os filmes de poliuretana podem ser preparados por dois processos:

1º.- PROCESSO ONE- SHOT; onde os reagentes são misturados de uma só vez e a polimerização ocorre em apenas uma etapa.

2º.- PROCESSO PRÉ- POLÍMERO, onde a síntese é dividida em 2 etapas :

A primeira etapa consiste na pré-polimerização, ou seja, mistura-se uma pequena quantidade de poliol com um produto contendo excesso de isocianato; obtendo assim pré-polímeros com grupos isocianatos terminais. Na segunda etapa, o pré-polímero é curado por aquecimento ou pela adição de compostos que contenham hidrogênios ativos, como polióis⁽¹³⁾.

É conhecido como uretano (ou uretana), o produto da reação química entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila, como mostra a figura 2.1.

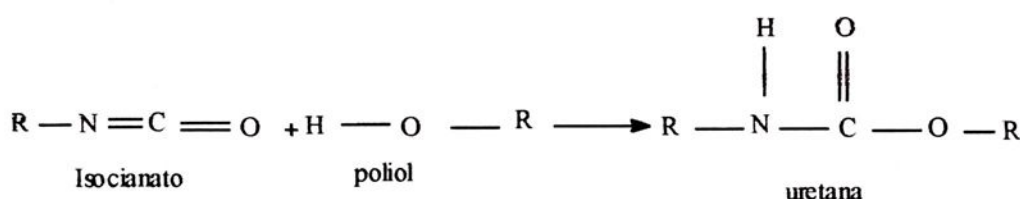


Figura 2.1 – Reação química para obtenção da uretana.

A polimerização da uretana ocorre quando reagimos um composto com dois ou mais isocianatos em sua estrutura com um poliol, ou seja, um álcool polifuncional, conforme é representado na figura 2.2.

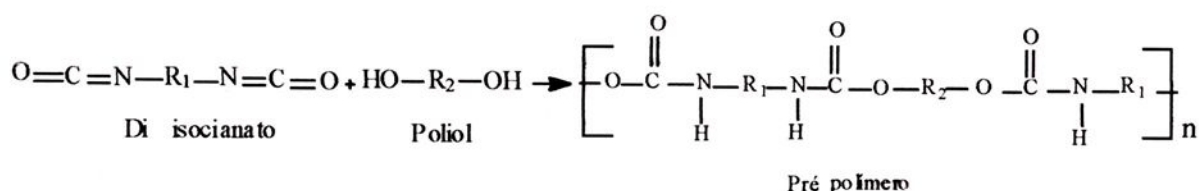


Figura 2.2- Reação química para formação do pré-polímero.

Os compostos contendo grupos isocianatos são encontrados em duas classes distintas: os aromáticos, onde os mais utilizados são o Difenilmetano (MDI) e o Tolueno diisocianato (TDI), e os alifáticos, sendo os mais utilizados: o Hexametileno diisocianato (HDI) e o Isocianato de isofurona (IPDI)⁽¹⁴⁾. A imensa gama de materiais que podem ser utilizados na síntese de poliuretanas, torna esses polímeros altamente versáteis.

Pode-se obter poliuretanas de cadeias lineares ou reticuladas, sendo que o grau de reticulação pode ser variado. Isto é possível devido à infinidade de polióis, com diferentes pesos moleculares e funcionalidades. Além disso, a combinação entre polióis com pesos moleculares diferentes, em diversas proporções, permite variar-se o teor de isocianato no polímero, variando-se portanto a sua flexibilidade. Em consequência das possibilidades expostas acima, pode-se produzir filmes de poliuretana termoplásticos e termorrígidos⁽¹³⁾. As poliuretanas sempre são mencionadas como exemplo de materiais que combinam alta resistência mecânica com elevado grau de estiramento antes de rupturas. Suas principais aplicações são: estofamento de cadeiras, automóveis, calçados, roupas, fitas magnéticas, próteses, isolamentos eletro-eletrônicos (rede de alta tensão, cabos telefônicos, equipamentos eletrônicos, etc.), tintas e adesivos de alta performance, isolamentos acústicos, térmico etc...

Neste trabalho o pré polímero usado foi sintetizado a partir do 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) e do poliálcool derivado do óleo de mamona.

2.2 – Polímeros Condutores

Desde a década de 70 polímeros intrinsecamente condutores (ICP) têm atraído cada vez mais a atenção de novos pesquisadores, devido ao seu potencial de aplicabilidade tecnológica em baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, diodos emissores de luz, biosensores, janelas inteligentes, dissipadores eletrostáticos, blindagem contra interferência eletromagnética, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais, músculos artificiais^(1,15), etc...

Em 1977, Chiang et al, publicam o primeiro trabalho sobre obtenção do primeiro polímero condutor, pela exposição do poliacetileno na forma isolante a agentes do dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ($\sigma = 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$)^(1,16). O polímero neutro isolante é convertido num complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor).

Alan G. Mac Diarmid, Shirakawa e Alan J. Heeger, pesquisam a melhoria das propriedades dos metais sintéticos, como condução elétrica, estabilidade química, boas propriedades mecânicas e ópticas⁽¹⁵⁾. Epstein, afirma que apenas 1% dos portadores de carga disponíveis na polianilina, polímero condutor, participam efetivamente do processo de condução, os outros estão localizados por imperfeições e defeitos do material; estima ainda, que podem ser atingidos níveis de condutividade da ordem de 10^5 S/cm a 10^6 S/cm (próximos ao do cobre), através da otimização das condições de preparação⁽¹⁵⁾.

Polímeros potencialmente condutores possuem elétrons de caráter π , que podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macro molécula. Como exemplo de polímeros condutores podemos citar: polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas. Embora o poliacetileno seja o polímero que tem alcançado o maior valor

de condutividade, o seu uso em aplicações tecnológicas é bastante limitado, devido a sua instabilidade química, em condições ambientais.

A Polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados, devido a sua estabilidade química em condições ambiente, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem. Dependendo do grau de dopagem os polímeros condutores podem assumir valores de condutividade elétrica que vão desde aqueles encontrados nos isolantes até valores de condutividade característicos dos condutores. Na figura 2.5 encontram-se os diversos materiais segundo valores de condutividade elétrica ⁽¹⁾.

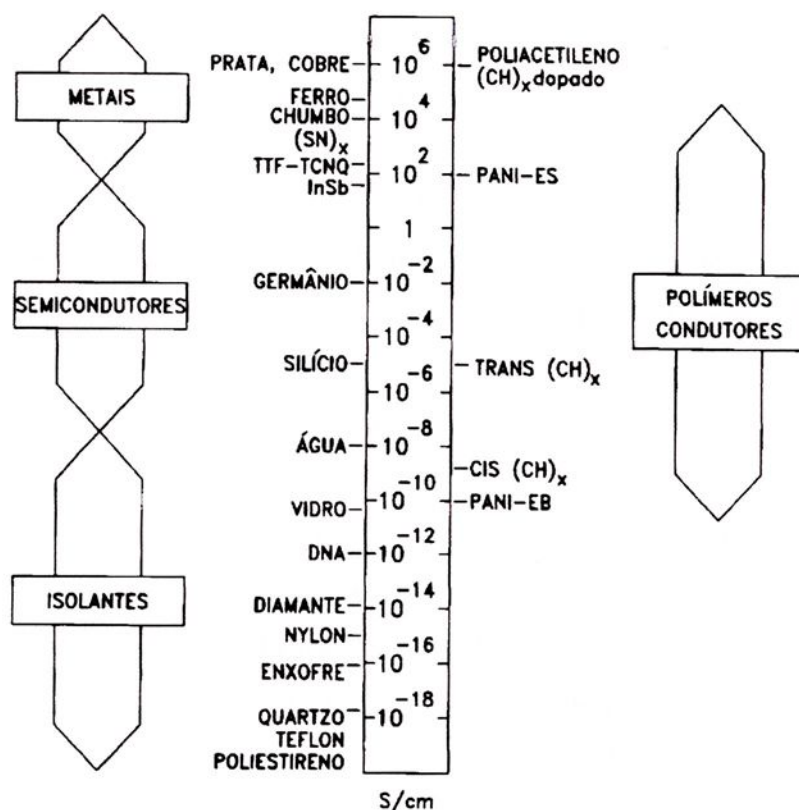


Figura 2.5 - Comparação de diversos materiais segundo seus valores de Condutividade elétrica⁽¹⁾.

2.2.1 - Polianilina

A polianilina pertence a classe de polímeros condutores que existem no estado dopado e desdopado^(17,18). Sua composição química é dada pela fórmula estrutural representada na figura 2.6.

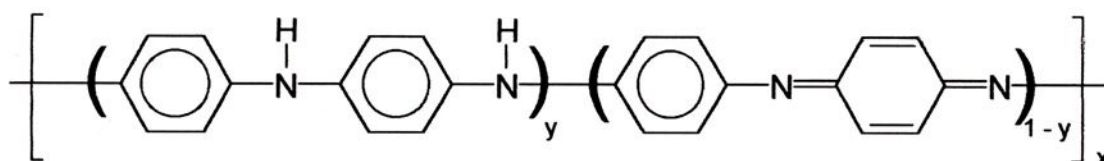


Figura 2.6 - Fórmula Estrutural.Geral da Polianilina

Na fórmula, y e $(1-y)$ correspondem, respectivamente, a unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas. O coeficiente y pode variar de 0 a 1. Quando y assumir o valor 1, tem-se o polímero completamente reduzido (leucoesmeraldina), contendo apenas nitrogênios amina (-N-) e quando y for igual a zero, tem-se o polímero totalmente oxidado (pernigranilina), possuindo apenas nitrogênios imina (-N=)^(19,20). Outros diferentes graus de oxidação da polianilina são designados, respectivamente, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina para os valores 0,75; 0,5; 0,25^(1,18).

O estado de oxidação da PANI está relacionado com a quantidade de elétrons adicionados ou removidos do sistema π da cadeia polimérica. O grau de oxidação é definido pela proporção de anéis quinóides formados no processo de oxidação, ou seja, quando há remoção de hidrogênios dos sítios amins da cadeia polimérica^(17,18). O estado mais estável e que apresenta maior condutividade, depois de protonado, é quando $y = 0,5$. Neste estado, conhecido como base esmeraldina(EB)⁽¹⁸⁾, representado na figura 2.7, a PANI apresenta cor azul escuro, apresentando uma condutividade elétrica em torno de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ ^(1,18,20).

2.2.1.1 - Dopagem

A polianilina pode ser dopada quimicamente por protonação, ou seja, sem alterar o número de elétrons (oxidação ou redução) da cadeia polimérica. Neste caso a polianilina apresenta a cor verde, na forma de sal esmeraldina (ES), onde os nitrogênios iminas podem estar totalmente ou parcialmente protonados^(1,17,18). A dopagem consiste na adição de prótons à cadeia polimérica, por um agente dopante, provocando despovoamento do sistema π (figura 2.7), e induzindo um aumento da condutividade elétrica. Estes agentes dopantes (em geral, ácidos) são usados na proporção de até 50% em relação à massa molecular da PANI.

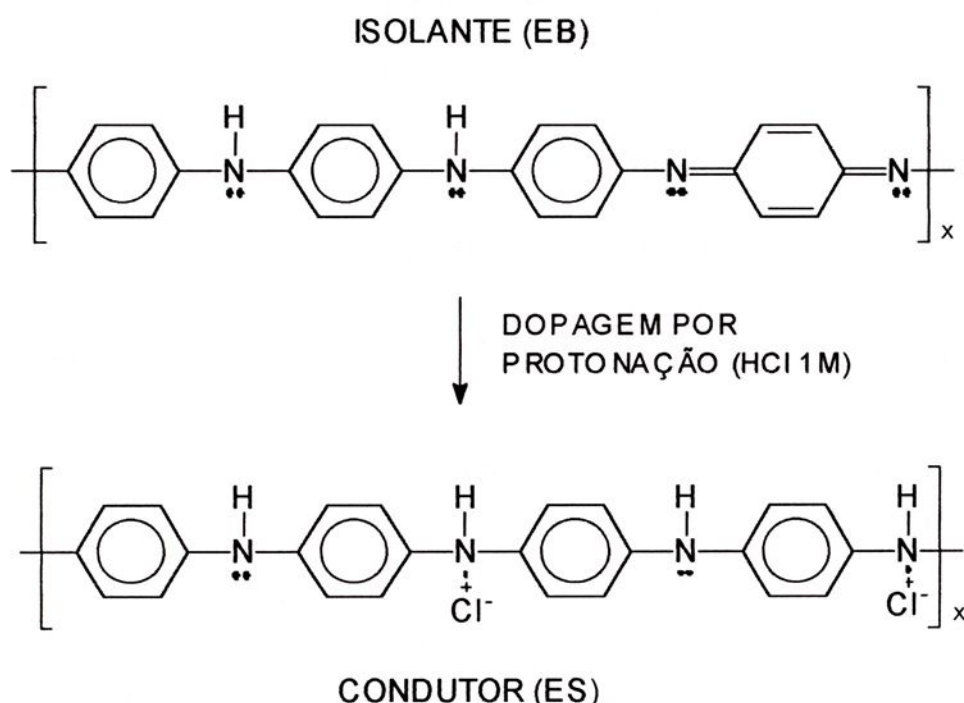


Figura 2.7 – Esquema genérico da protonação da Pani em HCl 1,0M⁽¹⁾

A base esmeraldina (isolante) é protonada por ácidos (concentrados ou diluídos), originando o sal esmeraldina (condutor). A protonação da EB em solução aquosa 1,0 M de HCl (pH~0) produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza levando à formação do sal de esmeraldina (ES)^(1,17,21).

A figura 2.8 apresenta a relação da condutividade da polianilina com o pH final da solução de HCl na qual a base esmeraldina foi equilibrada.

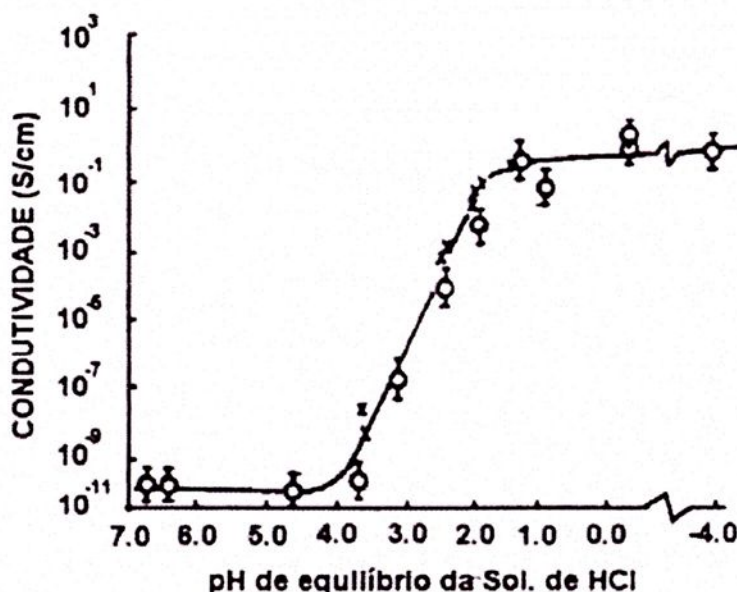
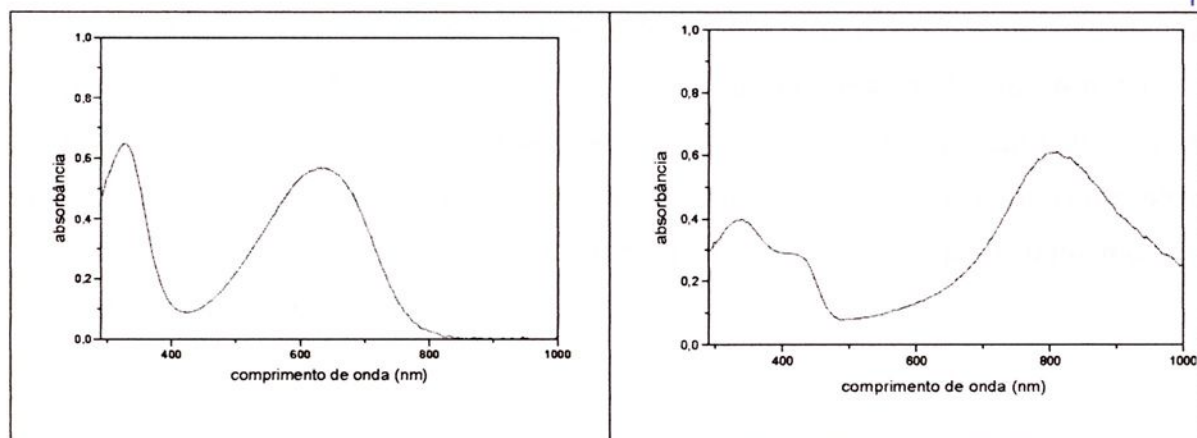


Figura 2.8 - Relação entre a condutividade elétrica e o pH de equilíbrio da solução dopante de HCl para a base esmeraldina(EB)⁽¹⁾

A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante em solução aquosa básica de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1M ^(1,16).

A polianilina na forma base esmeraldina (EB) apresenta duas bandas de absorção na região UV-visível, como mostra a figura 2.9-a, uma em 325nm atribuída a transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides^(22,23) e a segunda em torno de 634nm atribuída a transição do excitron molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides^(18,24).

A polianilina dopada apresenta bandas de absorção em 325 nm atribuído à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides, em 439 nm e em 860 nm, correspondentes as bandas que são interpretadas como excitações, para a banda de polarons formados pela protonação^(19,24-26), mostrado na figura 2.9-b.



a)

b)

Figura 2.9 - a) Espectros de absorção nas regiões UV-Vis-NIR da polianilina (base esmeraldina) dissolvida em NMP e b) da polianilina dissolvida em NMP dopada com TSA⁽²⁵⁾.

2.3 – Transporte de massa em filmes poliméricos

Filmes de PU é o termo utilizado para designar corpos que não ultrapassam algumas centenas de micrometros de espessura⁽¹³⁾. O estudo de transporte de gases, vapores, líquidos e íons através destes sistemas, é de grande interesse tecnológico no que diz respeito à permeabilidade e permeosseletividade. Por outro lado, o transporte de penetrantes através de filmes, também é de interesse científico, como um método para se estudar a morfologia destes sistemas. Isto é possível porque as propriedades de transporte no filme estão diretamente relacionadas com a sua morfologia⁽¹³⁾.

Quando um polímero é processado na forma de filmes, a morfologia destes terá aspectos intrínsecos ao material, e aspectos resultantes do processamento. Exemplificando, estruturas cristalinas e estruturas de domínios são formações intrínsecas do material, ao passo que orientação em cadeias, fases macroscópicas e vazios são resultantes do processamento.

Se um polímero não apresentar vazios reais passantes, ou seja, poros, o transporte de pequenas moléculas através dele ocorrerá por um processo de

difusão ativada. Neste processo, o penetrante deve atravessar o filme através de espaços vazios dinâmicos, os quais são gerados pela agitação térmica de segmentos de cadeias, ou pela restrição ao empacotamento das cadeias, imposta pela geometria das macromoléculas. Estes espaços são considerados como sendo buracos móveis dentro da matriz polimérica; no interior dos quais uma molécula difundente pode alocar-se⁽¹³⁾.

2.4 – Compósitos poliméricos

Compósito é a combinação de dois ou mais materiais com propriedades diferentes dos seus componentes. Blendas, redes semiinterpenetrantes e interpenetrantes são exemplos de compósitos poliméricos⁽²⁷⁾.

Quando dois ou mais dos componentes da mistura forem imiscíveis entre si, o que geralmente ocorre, formam-se fases distintas dentro do material. A segregação de fase leva à formação de estruturas peculiares, conhecidas como estruturas de domínios. O tamanho, forma e distribuição destas estruturas no interior do material varia, dependendo da composição da mistura e dos tipos de polímeros envolvidos. As estruturas produzidas podem ter a forma de esferas, bastões, lamelas, etc. Os domínios podem ser totalmente amorfos, mas em muitos casos, um ou mais componentes pode cristalizar-se, proporcionando uma melhora adicional nas propriedades do material. Assim, formas cristalinas diversas, tais como lamelas, fibrilas e esferulitos, podem ser encontradas nestes materiais⁽¹³⁾.



2.4.1 – Redes Interpenetrantes

Redes interpenetrantes (IPN) se formam quando polímeros com ligações cruzadas (matriz) são interpenetrados com outro polímero, o qual formam as ligações cruzadas dentro da rede do primeiro polímero, reforçando assim a matriz polimérica.

Redes semiinterpenetrantes (SIPN) são usualmente formadas por polimerização de um polímero linear dentro da rede de um polímero com ligações cruzadas (matriz). Estes compósitos apresentam um aumento na resistência mecânica e melhora outras propriedades como a resistência à produtos químicos⁽²⁷⁾.

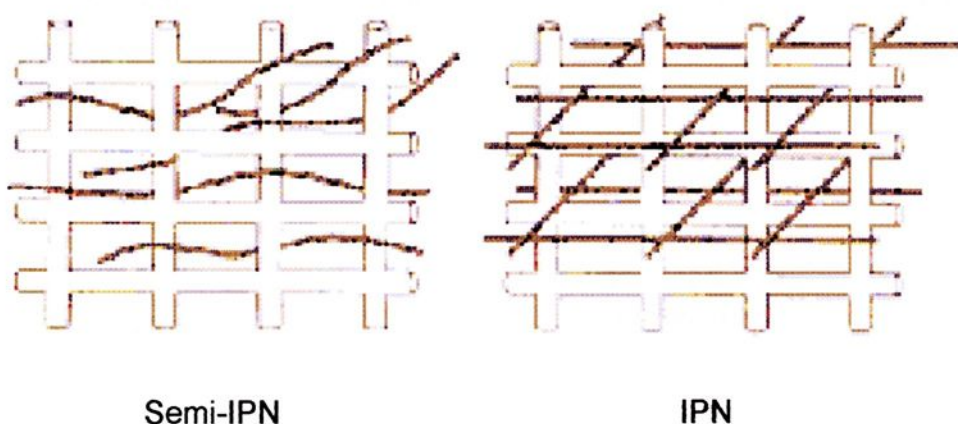


Figura 2.10 - Redes Semi- Interpenetrantes e Redes Penetrantes⁽²⁷⁾.

2.5 – Aplicações Tecnológicas

Cargas eletrostáticas podem se acumular em dispositivos eletrônicos e em ambientes próximos⁽¹⁰⁾, interferindo em operações, podendo provocar explosões. Alguns compósitos condutores podem prevenir este acúmulo de carga elétrica e impedir possível descarga elétrica de altos níveis de perigo por redução de sua resistência elétrica, dissipando lentamente e continuamente possíveis acúmulos de cargas elétricas^(10,28). A faixa de condutividade elétrica exigida para esses

dissipadores eletrostáticos esta entre 10^{-11} e 10^{-2} S.cm⁻¹ ⁽¹¹⁾ e resistividade superficial elétrica entre 10^1 e 10^{12} Ω.□⁻¹ ⁽¹⁰⁾.

É grande a procura, também, por novos materiais que possuam propriedades magnéticas e dielétricas adequadas ao uso em absorvedores de radiação eletromagnética, dentre esses materiais em estudo, os polímeros condutores têm sido aplicados como centros de absorção eletromagnética, devido a possibilidade da variação da sua condutividade com a frequência da radiação das ondas incidentes. Compósitos com condutividade na faixa de 10^{-2} a 10^2 S.cm⁻¹ podem ser aplicados em blindagem de interferência eletromagnética (EMI)⁽¹¹⁾. Podemos citar a sua aplicação em televisores, computadores, telefones celulares, salas de informação, entre outros. A figura 2.11 mostra a faixa dos valores da resistividade superficial elétrica de compostos termoplásticos entre esses plásticos inalterados e metais.

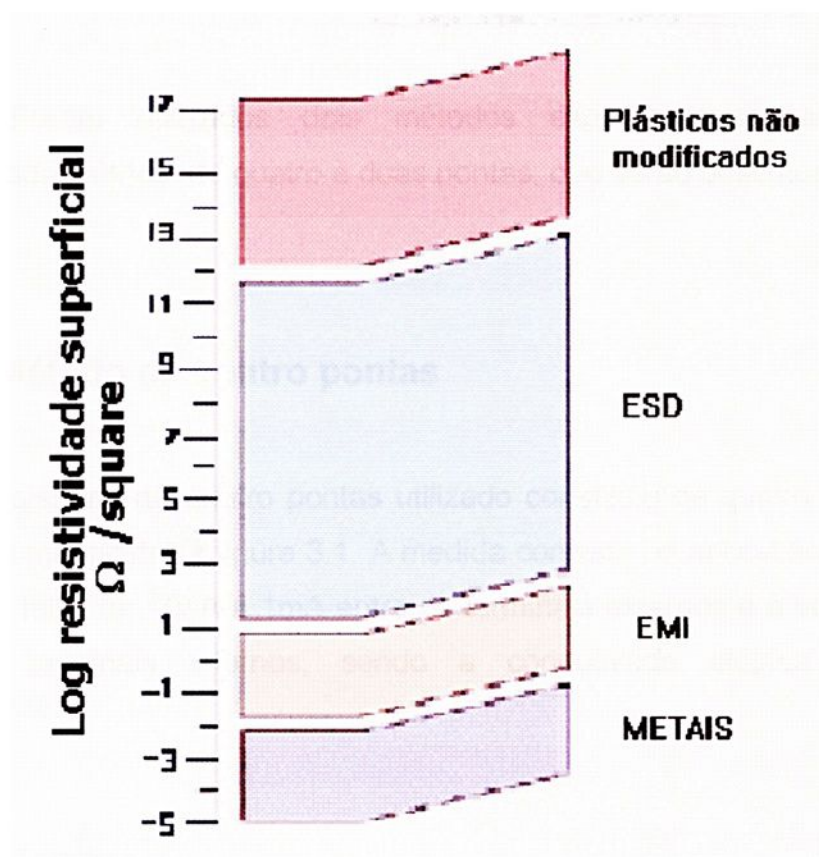


Figura 2.11 - Valores da resistividade de termoplásticos na faixa de plásticos inalterados e metais⁽¹⁰⁾.

CAPÍTULO 3

3 - SISTEMAS DE MEDIDAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo é apresentado os sistemas de medidas, métodos, preparação das amostras bem como os conceitos teóricos envolvidos nos arranjos experimentais, que foram utilizados neste trabalho.

3.1 – Medida de condutividade elétrica

Foram utilizados dois métodos experimentais para medidas de condutividade elétrica: de quatro e duas pontas, que serão descritos a seguir.

3.1.1 – Método de quatro pontas

O sistema de quatro pontas utilizado constituiu de quatro pontas dispostas em linha como mostra a figura 3.1. A medida consiste na aplicação de uma corrente elétrica na faixa de 10nA a 1mA entre os terminais externos e a voltagem é medida entre os terminais internos, sendo a condutividade elétrica calculada pela equação^(29,30):

$$\sigma = \frac{I}{VLCF}$$

3.1

Onde I é a corrente elétrica aplicada, V é a diferença de potencial medida, L a espessura da amostra, C uma constante que depende da geometria da amostra e das suas dimensões: largura (d), comprimento (a) e espessura (L) da amostra e da distância entre os contatos elétricos (s) e F outra constante que depende da espessura ^(29,30). Para o caso de amostras infinitas, isto é, $d/s > 40$ e $a/d > 4$ a constante C é dada por $\pi / \ln 2$. Neste caso a equação 3.1 torna-se:

$$\sigma = \frac{I}{L V} \cdot 0,22$$

3.2

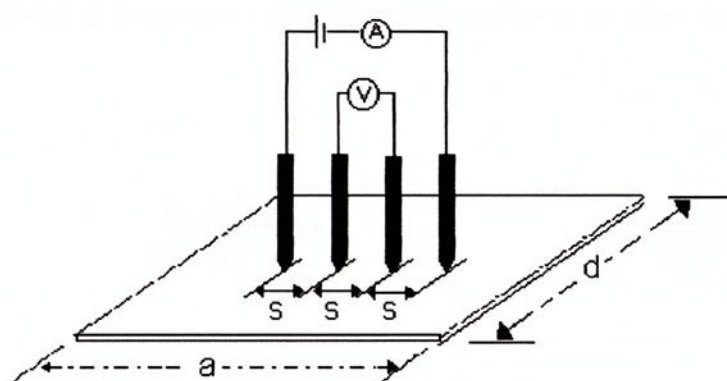


Figura 3.1 - Método de quatro pontas, s é a distância entre as pontas, a é o comprimento e d a largura da amostra ^(29,30).

Foi usado uma fonte de corrente Keithley modelo 236, para fornecer corrente para as pontas externas e um multímetro PROMAX PD- 697, para medir a ddp entre as pontas internas. Nas medidas de condutividade encontradas por este método, as pontas ficam levemente pressionadas sobre a superfície da amostra para garantir um bom contato elétrico.

3.1.2 – Método de duas pontas

A figura 3.2 representa o esquema de um sistema para medida de condutividade volumétrica e resistividade superficial pelo método duas pontas, tornando possível as medidas de condutividade elétrica volumétrica e resistividade elétrica superficial segundo as normas D257-90. As amostras foram metalizadas a ouro, com anel de guarda, que é aterrado durante a medida da condutividade volumétrica, para eliminar possíveis contribuições de correntes superficiais.

Neste método, dois contatos elétricos são pressionados sobre a superfície da amostra, uma d.d.p. de valor constante, geralmente de 0,5 a 5V é aplicada nos contatos metálicos e a corrente elétrica que circula no circuito externo é medida.

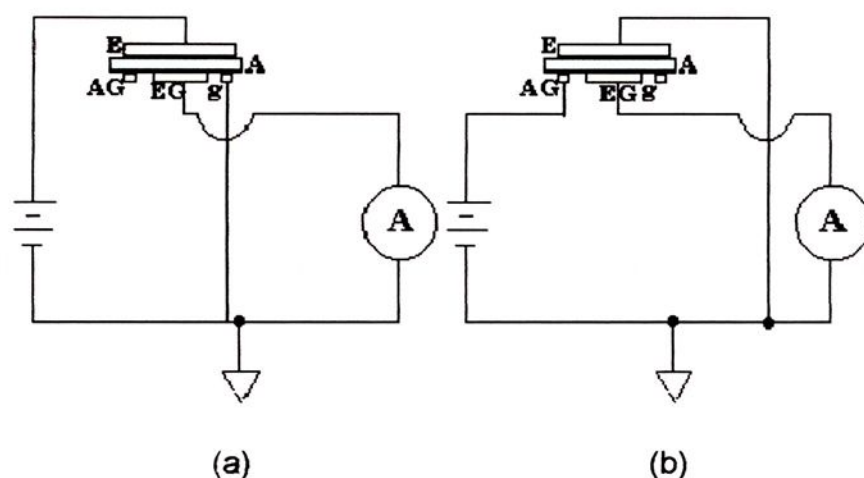


Figura 3.2 - (a) Técnica de medida da condutividade elétrica volumétrica e (b) Técnica de medida da resistividade elétrica superficial. Onde A representa a amostra, E o eletrodo, EG o eletrodo de guarda, AG anel de guarda e g o gap de banda (distância entre os eletrodos de guarda e o anel de guarda).

Para polímeros isolantes, ao aplicar um campo elétrico entre os terminais, a corrente no instante inicial, atinge um valor que decai com o tempo até um valor de V/R , onde R é a resistência da amostra. Essa variação da corrente é devido aos processos de relaxação dielétrica superposto à corrente ôhmica. O tempo necessário para atingir o valor estacionário depende do polímero utilizado. A figura 3.3 apresenta o comportamento da corrente em função do tempo para estes materiais.

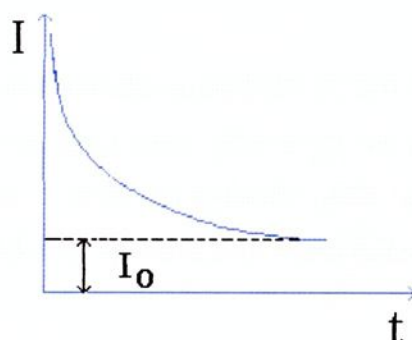


Figura 3..3 - Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução⁽²⁹⁾.

A partir da corrente ôhmica (quando I atinge valor estacionário), a condutividade elétrica pode ser determinada usando a seguinte expressão:

$$\sigma = J_c / E \quad 3.3$$

onde J_c é a densidade de corrente, σ a condutividade e E o campo elétrico. Sendo L a espessura da amostra e V a diferença de potencial aplicada, o campo pode ser escrito como:

$$E = V / L \quad 3.4$$

Sendo A a área do eletrodo, a densidade de corrente pode ser escrita como:

$$\sigma = \frac{IL}{AV} \quad 3.5$$

que é a equação usada para determinar a condutividade elétrica.

Os equipamentos de medidas usados para realizar as medidas de tensão e corrente foram: uma fonte de corrente Keithley modelo 236, usado no modo tensão, e um multímetro PROMAX PD-697.

3.2 – Medidas de resistividade superficial

As medidas de resistividade superficial foram realizadas na face metalizada com anel de guarda, neste caso uma diferença de potencial foi aplicada entre o eletrodo de guarda(EG) e o anel de guarda (AG), e a corrente elétrica medida, conforme esquema ilustrado na figura 3.2-b. Para cálculo da resistividade superficial usou-se a equação:

$$\rho = \frac{P}{g} \cdot R_s \quad 3.6$$

onde: P é o perímetro efetivo do eletrodo de guarda, g corresponde ao gap de banda, R_s é a medida da resistência superficial e ρ é a resistividade superficial.

Para determinar o valor de P usou a equação:

$$P = \pi \cdot D_o \quad 3.7$$

onde D_o é a medida do diâmetro da circunferência construída no ponto médio do anel não metalizado, logo após o eletrodo de guarda, como mostra a figura 3.4.

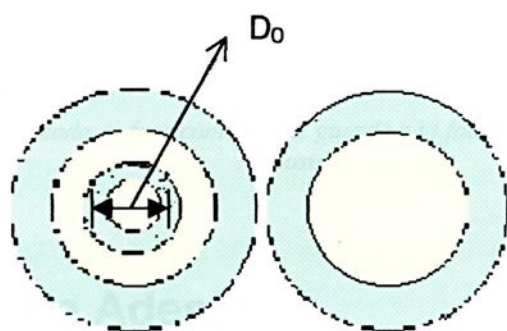


Figura 3.4 - Amostra metalizada com anel de guarda demonstrando D_o .

3.3 – Metalização das amostras

Para realização das medidas com o método duas pontas, as amostras dopadas sempre foram metalizadas, por evaporação, nas duas faces com ouro para evitar oxidação, em um vácuo de aproximadamente 10^{-5} Torr. A evaporadora utilizada foi fabricada pela Cooke vacuum products - modelo CVE 301 ESP. A área metalizada com forma circular em uma das faces, foi de aproximadamente 2cm^2 ; na outra face uma área circular centralizada de aproximadamente $0,28\text{cm}^2$ e anel de guarda de $0,2\text{cm}$ de largura, deixando, entre estas duas regiões metalizadas, um "gap", região sem metalizar de $0,1\text{cm}$ de largura ($g \geq 2L$). As dimensões usadas para metalização estão de acordo com a norma ASTM D 257, a figura 3.5 representa as amostras metalizadas. A averiguação dos contatos foi feita medindo a resistência entre dois pontos sobre a metalização.

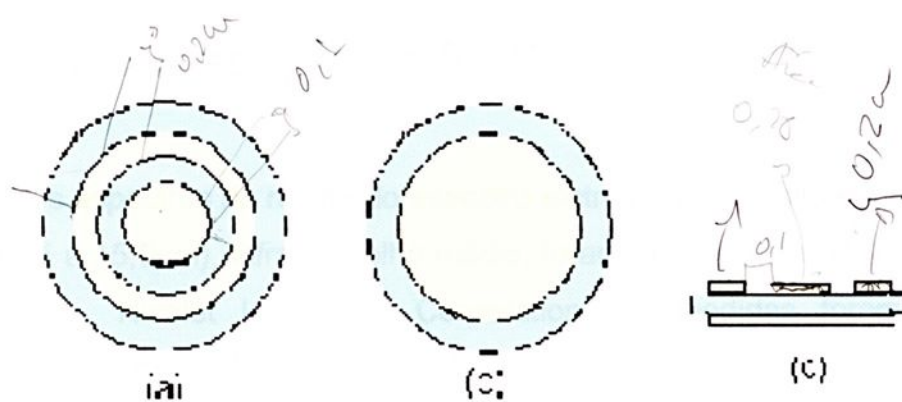


Figura 3.5 - Amostra metalizada: a) face com anel de guarda e b) face sem anel de guarda e c) perfil da amostra.

3.4 – Medidas de Adesão

Filmes cobertos com camadas semicondutoras finas podem ser usados para vários propósitos, mas em geral a camada depositada sobre o substrato precisa ter excelente adesão para que o composto possa ter aplicação comercial.

Foram realizados testes que seguiram a norma técnica ASTM D 3359, norma esta usada em materiais que estejam revestidos com uma camada fina de revestimento ($< 125\mu\text{m}$). Este teste consiste em fazer 06 cortes horizontais e 06

cortes verticais, na camada depositada, distante em 2mm. Fixa-se então, uma fita adesiva sobre os cortes firmemente, sem deixar bolhas, espera-se 60 segundos, e remove-se a fita rapidamente, em um ângulo o mais próximo possível de 180° . Examina-se a superfície após remoção da fita adesiva, e a mesma é classificada de acordo com o número percentual de área de camada removida.

3.5 – Espectroscopia no UV-Vis-NIR

Os espectros na região ultravioleta-visível foram obtidos através de um espectrofotômetro marca VARIAN CARY modelo 50.

3.6 – Espectroscopia no FTIR

Os espectros na região do espectro eletromagnético situada entre 4.000 e 500cm^{-1} ($2,5$ a $15,0\mu\text{m}$), infravermelho médio, foram obtidos com um espectrômetro NEXUS 670 , Nicolet Instrument Corporation. As medidas foram feitas nos compósitos em forma de filmes.

3.7 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análise de DSC foram realizadas em um sistema da TA INSTRUMENTS, modelo MDSC 2920 com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera inerte de nitrogênio em uma faixa de -100°C a 200°C .



3.8 – 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 20keV. As amostras 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) marca BALZERS modelo SCD 50.



CAPÍTULO 4

4- FILMES DE POLIURETANA

4.1 – Obtenção dos filmes de poliuretana

A poliuretana usada neste trabalho é de origem vegetal e foi fornecida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnológica de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos – USP, na forma de pré-polímero (F-329) e poliol (P21-L). Os filmes foram obtidos, usando a técnica de “spin coating”, com a estequiometria 10/7, isto é, para 10 g de pré-polímero usou-se 7 gramas de poliol, como descrito a seguir.

O pré-polímero e o poliol foram previamente pesados. Em seguida submeteu-se, primeiramente o pré-polímero à vácuo dinâmico, numa dessecadora, por aproximadamente 20 minutos; e depois a mistura, pré- polímero e poliol, por mais 05 minutos para eliminação de bolhas. Posteriormente essa mistura foi imediatamente depositada em substrato de vidro de formato circular de 12cm de raio e colocada para girar, durante 180 segundos, num spinner, MODELO PWM 32, em diferentes rotações, que variaram de 300 rpm até 5000 rpm, dependendo da espessura da amostra que se pretendia obter. Após a polimerização total, os filmes foram destacados, imergindo o substrato em água por aproximadamente 15 minutos. A figura 4.1 é uma representação esquemática do método de preparação dos filmes de PU.



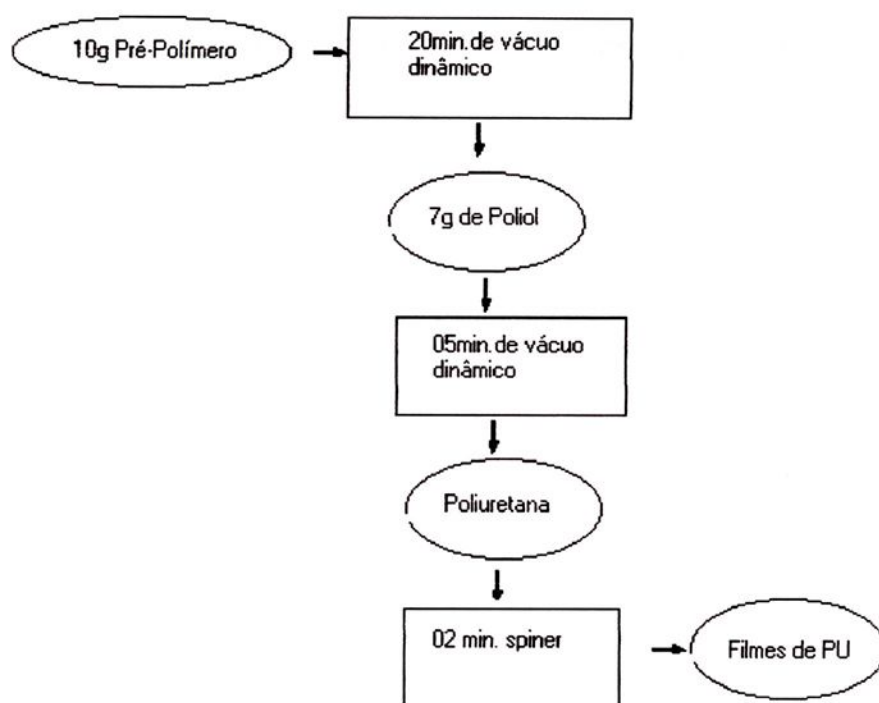


Figura 4.1 - Diagrama esquemático do método de preparação dos filmes de PU.

4.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nesta parte do trabalho, foram analisados os espectros de absorção na região infravermelho em filmes de poliuretana. A figura 4.2 ilustra o espectro na região infravermelho obtido de um filme de PU, as bandas encontradas estão de acordo com as citadas na literatura para este material^(14,31). A banda com forte intensidade em 3344 cm^{-1} é característica de deformação axial do O-H em ligação de hidrogênio intramolecular. Observa-se a formação de duas bandas de absorção na região de 2820 e 2720 cm^{-1} , que está relacionado aos estiramentos simétricos da ligação C-H com a carbonila. As bandas em 1727 e 1061 cm^{-1} são devido ao estiramento da ligação -C=O livre e da ligação C-O-C presente nos uretanos. As bandas em 1594 e 1537 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C-N e da

deformação da ligação N-H. A banda em 1216 cm^{-1} é atribuída à torção e balanço da ligação $-\text{CH}_2-$ e a banda na região 2270 cm^{-1} é característica do grupo isocianato.

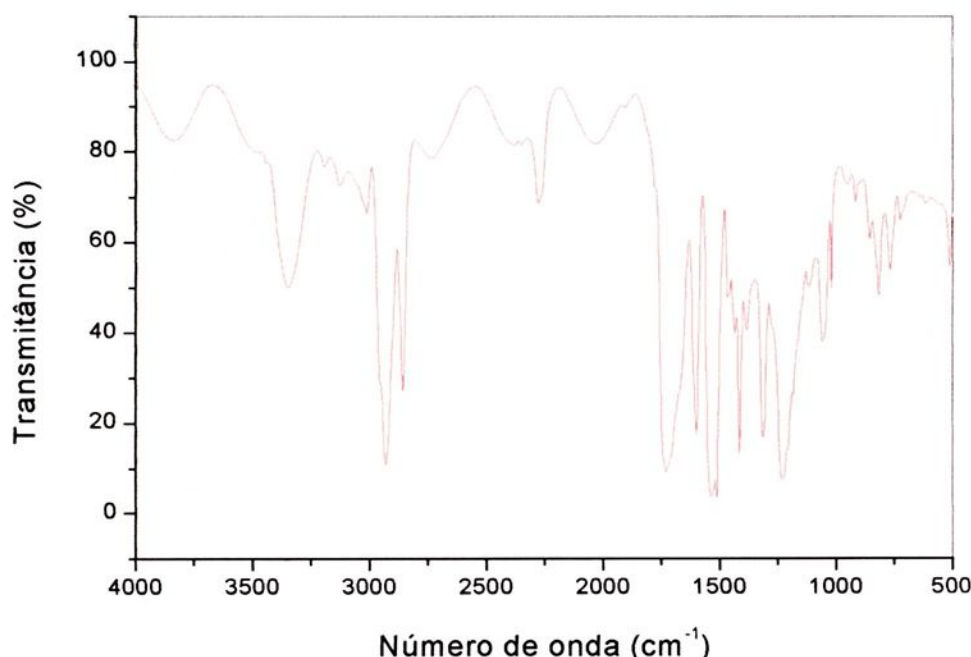


Figura 4.2 - Espectro de infravermelho de um filme da poliuretana com $16\mu\text{m}$ de espessura.

4.3 – Tempo de cura da poliuretana

Na figura 4.3 observam-se os espectros de um filme fino de PU obtido em diferentes tempos após a mistura do pré-polímero com o poliol. Observa-se que a banda de 2270 cm^{-1} atribuída ao grupo isocianato, diminui de intensidade em função do tempo, principalmente nos três primeiros dias após a mistura do pré-polímero com o poliol. A partir do décimo quarto dia já não ocorre mais variação, ou seja, o polímero está completamente curado. Este tempo serviu como um parâmetro para o uso da PU como matriz para os compósitos.

Verificou-se que para compósitos obtidos com amostras de PU confeccionadas pelo menos quatorze(14) dias antes de serem usadas como matriz, a condutividade é maior quando comparadas com os compósitos obtidos com a PU ainda não completamente polimerizada. Provavelmente isto ocorre devido a baixa

quantidade de anilina absorvida pela matriz polimérica (PU antes da polimerização total).

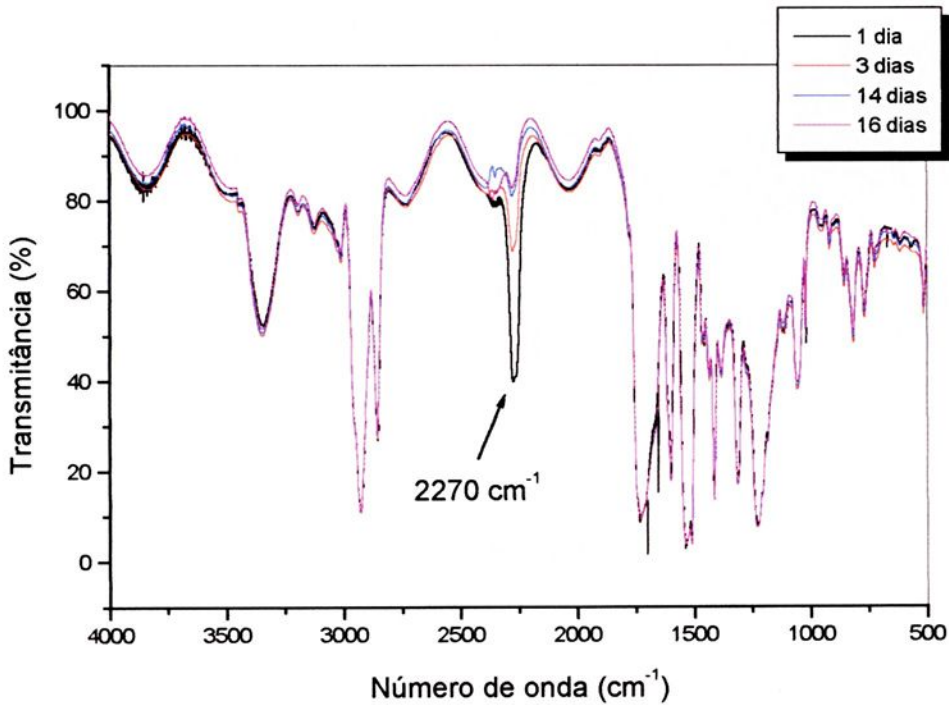
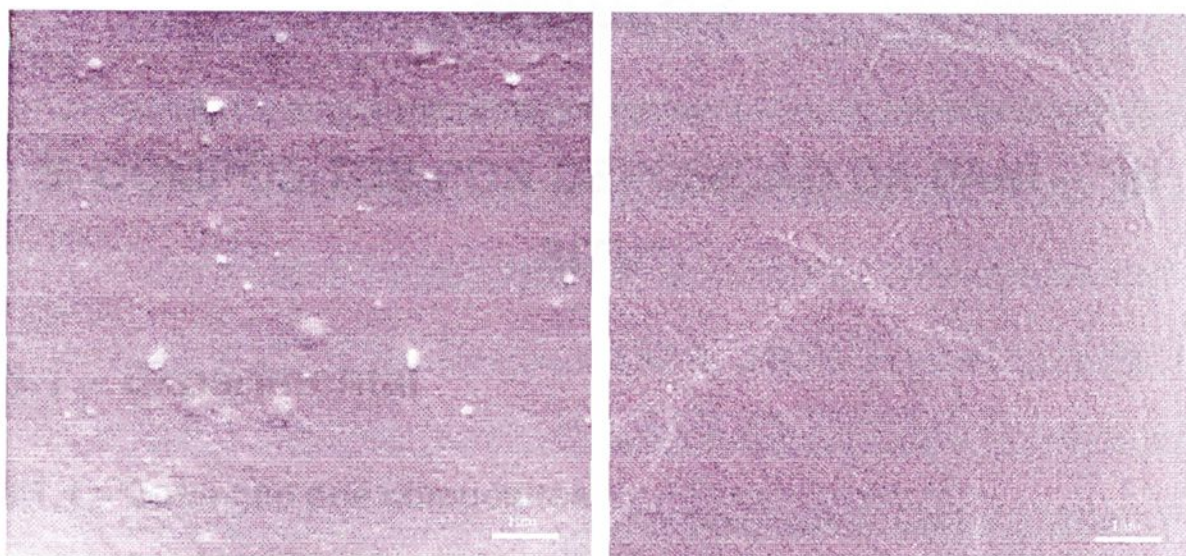


Figura 4.3 - Espectros de infravermelho de filmes de PU obtidos após 1, 3, 14 e 16 dias de misturados com poliol e pré-polímero.

4.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na figura 4.4 tem-se uma micrografia de um filme de PU pura, onde nenhuma morfologia definida é observada. Além disso a micrografia não revelou quaisquer indícios de vazios reais ou poros ao longo da sua espessura. Teoricamente esses poros têm diâmetro aproximadamente de $0,1\mu\text{m}$ ⁽¹³⁾, dimensões muito pequenas, e por isso não são observáveis nas figuras.



(a)

(b)

Figura 4.4 – Micrografia de um filme de PU obtido pelo processo de prépolimerização. (a) superfície plana do filme e (b) filme de perfil.

CAPÍTULO 5

5- COMPÓSITOS POR DEPOSIÇÃO DA PANI – “IN SITU”

5.1 – Experimental

5.1.1 – Obtenção dos compósitos

Compósitos de poliuretana com polianilina (PU/PANI) com camada de polimérico condutor, foram obtidos pela imersão de filmes de poliuretana no meio reacionário da polimerização da Polianilina. O procedimento adotado foi o seguinte: primeiramente o monômero da anilina foi destilado sob vácuo para purificação, em seguida dissolveu-se 2 ml do monômero de anilina em 120ml de solução aquosa de HCl 1,0 M, sob agitação constante, e a solução foi resfriada a 0 °C. Em outro bquer contendo 80 ml de solução aquosa de HCl 1,0M, dissolveu-se 1,152 g do agente oxidante persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e esta solução também resfriada a 0 °C, a razão molar oxidante/monômero foi de 4:1.

Para realização da síntese, adicionou-se a solução contendo agente oxidante na solução contendo o monômero, mantendo sempre sob agitação constante e temperatura entre 0 e 2 °C. Imediatamente após a mistura, os filmes de PU previamente fixados em bastão de madeira, na forma de um “varal”, dispostos verticalmente com uma de suas superfícies coberta com fita adesiva (evitando assim a deposição da PANI sobre ela), foram imersas na síntese. O tempo de permanência do substrato na síntese variou de 30 minutos a 150 minutos.

Os compósitos de coloração verde foram então retirado da solução e lavados com solução aquosa de HCl 1,0M, para retirar oligômeros e polímero não aderidos à superfície. Em seguida retirou-se a fita adesiva de uma das superfícies e o compósito foi colocado numa dessecadora com vácuo dinâmico, durante 24 horas. Retirado do dessecador o compósito foi então caracterizado. A síntese química



apresentada foi denominada de síntese diluída. Isto porque o monômero e oxidante foram diluídos 4 vezes em solução aquosa de HCl 1,0M em relação a síntese convencional⁽²⁹⁾. A figura 5.1 representa esquematicamente o método de preparo para obtenção do compósito.

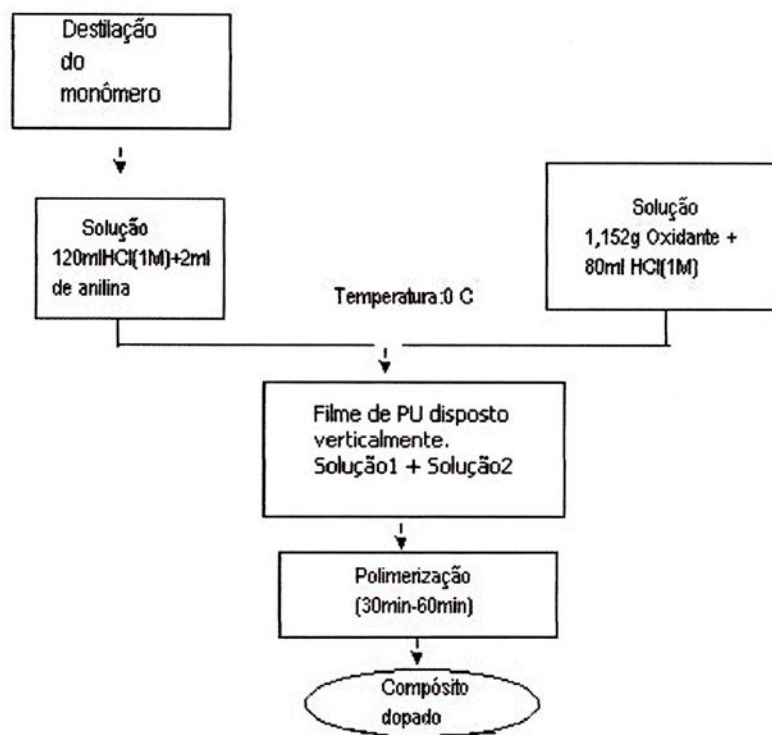


Figura 5.1 – Diagrama do método de preparação para obtenção do compósito PU/Pani pelo processo de polimerização “in situ”.

Compósitos também foram obtidos com a síntese química da PANI, realizada a temperatura de 25 °C, cujo objetivo era analisar a influência da temperatura na deposição da PANI sobre o filme de poliuretano.

Alguns compósitos obtidos foram imersos em novas sínteses, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, com o objetivo de aumentar a espessura do filme de PANI sobre a PU, porém ao ser realizado o teste de adesão, ~ 100% da camada de PANI depositada no substrato foi retirada.

5.2 – Resultados

Compósitos de PU/PANI pelo método de polimerização "in situ" foram analisados para tempos diferentes de deposição, através da espectroscopia de UV-Vis-NIR, utilizando como linha de base o próprio substrato. Na figura 5.2 são mostradas as curvas de absorção dos compósitos em função do tempo de imersão do substrato na reação química da polianilina a 0°C. Verifica-se que a curva é semelhante à apresentada anteriormente (figura 2.9-b) para a polianilina pura. Observa-se uma banda larga em torno de 847 nm e um "ombro" em aproximadamente 430 nm, característicos da Pani dopada. Verifica-se também que a intensidade do pico aumenta em função do tempo de imersão^(32,33), e estabiliza em 60 minutos, mostrando que a deposição da camada de polianilina não aumenta depois deste tempo.

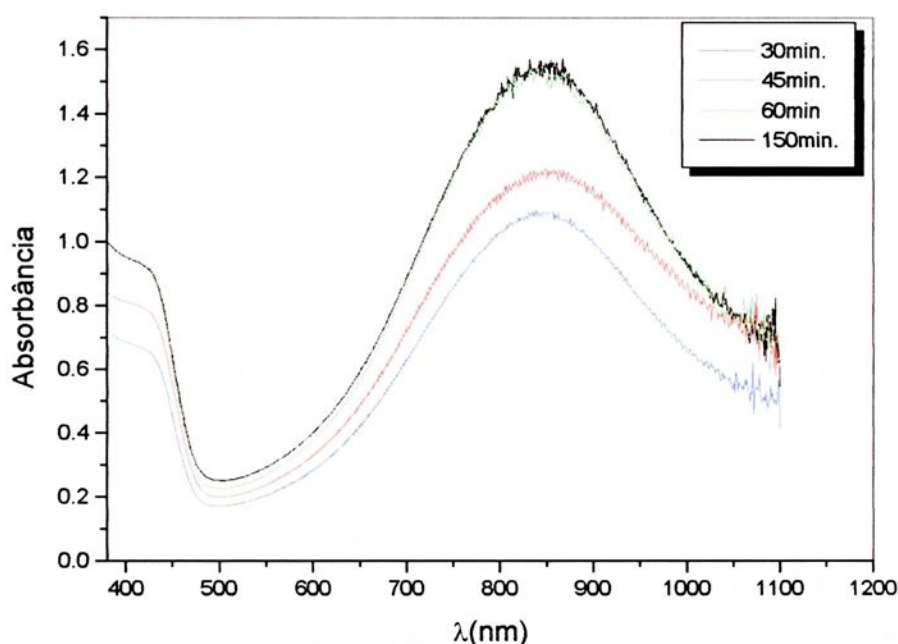


Figura 5.2 – Espectros de absorbância na região UV-Vis-NIR do compósito para diferentes tempos de imersão do substrato (PU) na síntese química da PANI, na temperatura de 0°C.

Na figura 5.3 tem-se o gráfico da transmitância para os compósitos: A poliuretana (curva azul), com espessura de 100μm, apresenta uma transmitância de

aproximadamente 85% no intervalo de 400 nm – 1000 nm. Para os compósitos este valor ficou entre 50 –60%, na região entre 475nm – 605nm, mostrando assim que o compósito obtido é transparente na região do visível.

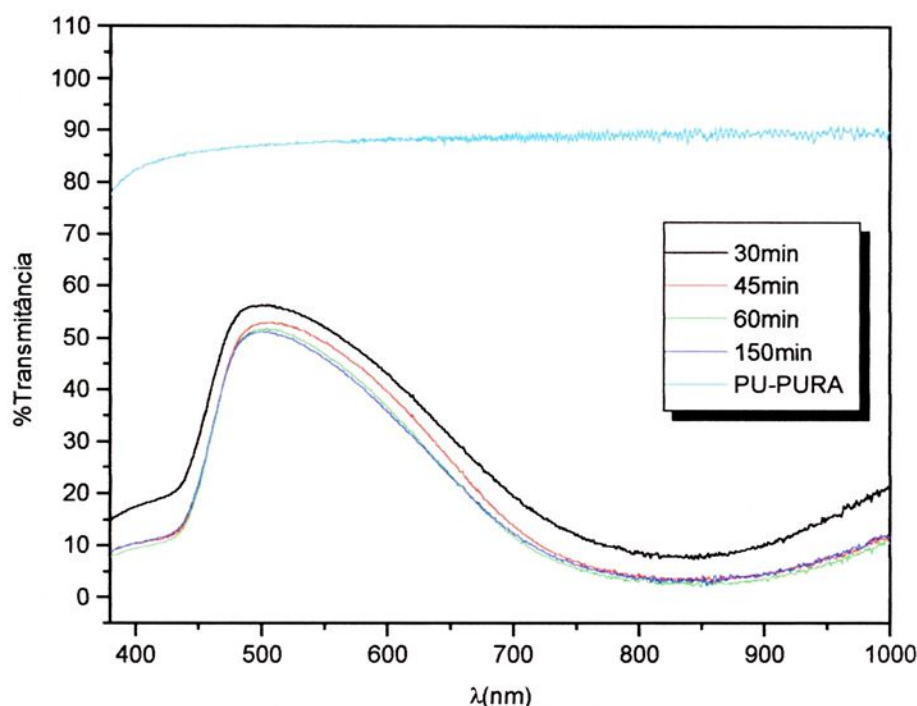


Figura 5.3 – Espectro de transmitância na região UV-Vis-NIR do compósito para diferentes tempos de imersão do substrato (PU) na síntese química da PANI na temperatura de 0°C.

A figura 5.4 representa o espectro de absorbância na região UV-Vis-NIR do compósito de PU/PANI para deposição a 25 °C. Observa-se que a deposição da PANI sobre o filme de poliuretano é dependente da temperatura, pois para o mesmo tempo de deposição a intensidade do pico é bem menor do que foi encontrada a 0 °C. Isto significa que a espessura da camada de PANI depositada é menor e vai depender da temperatura em que a síntese está sendo realizada, além do tempo de imersão do substrato.

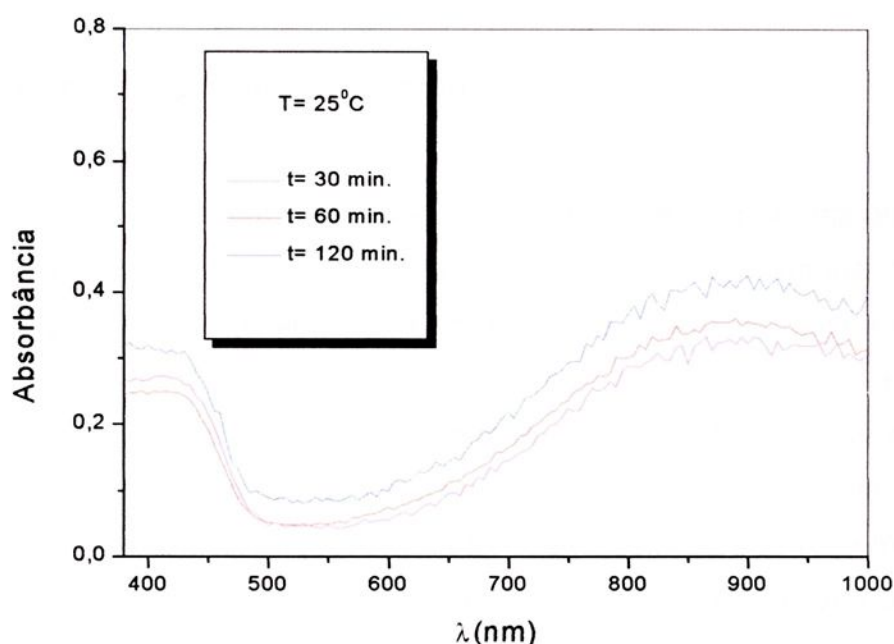


Figura 5.4 – Espectro de absorvância na região UV-Vis-NIR do composto para diferentes tempos de imersão do substrato (PU) na síntese química da PANI na temperatura de 25°C .

Para os compósitos previamente obtidos que foram colocados na síntese química da PANI, verificou-se uma perda na transparência mostrando que a PANI foi depositada, mas com uma significativa diminuição na adesão como será visto a seguir.

5.2.2 – Adesão

Os testes de adesão, segundo a norma ASTM D-3359, foram feitos após os compósitos terem sido submetidos a 24 horas de vácuo dinâmico. Os resultados mostraram uma excelente adesão da camada condutora independente da temperatura de síntese e da espessura da camada.

A adesão só não foi satisfatória para os compósitos onde uma segunda deposição foi feita sobre a camada condutora. Neste caso não se fez nenhum estudo mais detalhado em relação a preparação do compósito, no sentido de obter uma boa aderência na segunda deposição.

5.2.3 – Caracterização elétrica

5.2.3.1 – Espessura da camada condutora

Uma das dificuldades em determinar a condutividade elétrica das amostras esta em medir a espessura da camada de PANI depositada. Uma das maneiras, a princípio seria utilizar um perfilômetro, neste caso não se obteve resultado devido a “maciez” dos dois polímeros. Geralmente o perfilômetro apresenta bons resultados quando camadas depositadas e o substrato apresentam um certo grau de dureza, de tal modo que a ponta não cause danos e também não penetre na camada. Uma outra opção seria através do microscópio de força atômica. Esta técnica tem sido utilizada em alguns trabalhos para medida de espessura ⁽³³⁾. A dificuldade em usar esta técnica esta na obtenção de um degrau, bem definido, entre o substrato e o polímero condutor e o range de deslocamento da agulha. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi a técnica usada para medir a espessura da camada de PANI depositada. Para isto as amostras foram colocadas em nitrogênio líquido e depois clivadas. Neste caso a micrografia foi feita olhando a amostra de perfil. Fez-se uma calibração usando as espessuras medidas através da MEV com a amplitude de absorção da camada no comprimento de onda de 847nm, como mostra a figura 5.5.

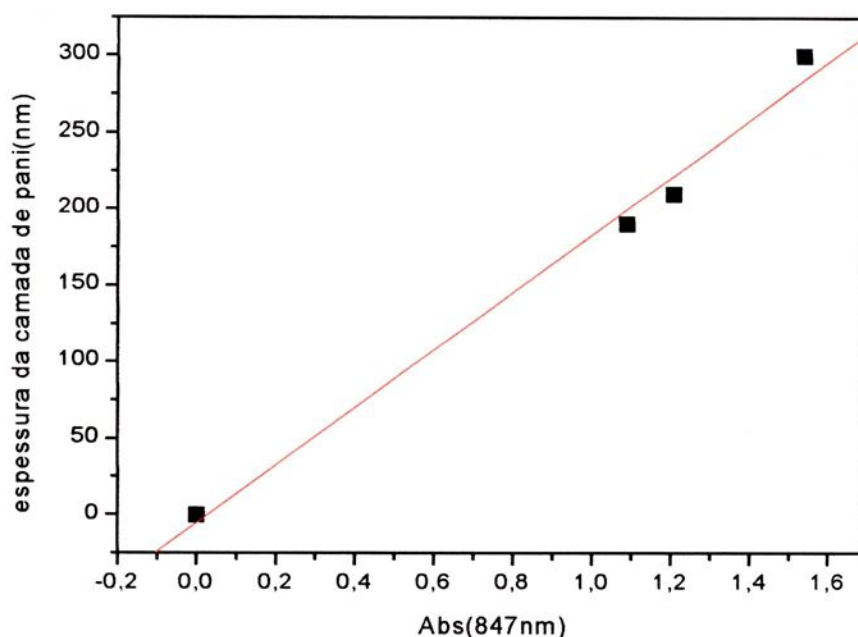


Figura 5.5 - Absorção a 847nm em função da espessura.

A espessura da camada em função do tempo e também a condutividade elétrica são mostrados na tabela 1, item 5.2.3.2, para diferentes temperaturas de síntese. Observa-se que a polianilina foi depositada até aproximadamente 1 hora para síntese realizada a 0°C. Outro fato observado é que a espessura da camada depende da temperatura de polimerização da anilina, como já mencionado anteriormente (item 5.2.1). Para o mesmo tempo de imersão a camada é mais espessa para a temperatura mais baixa (0°C). A condutividade elétrica do compósito é discutida a seguir.

5.2.3.2 – Condutividade elétrica

A condutividade elétrica para esses compósitos foi medida pelo método de quatro pontas. Como mostra a tabela 1 a condutividade apresentou a mesma ordem de grandeza independente da espessura da camada para os compósitos obtidos a temperatura de 0°C, uma ordem de grandeza superior na condutividade elétrica foi observado para os compósitos obtidos a temperatura ambiente.

Tabela 1 – Condutividade volumétrica elétrica para diferentes tempos de deposição da polianilina e espessura da camada de PANI depositada.

Tempo de imersão(min) T=0°C	Espessura (nm)	Condutividade Elétrica X10 ⁻¹ S/cm
30	200	1,3
45	224	6,8
60	286	7,0
150	283	3,0
Tempo de imersão(min) T=25°C		Condutividade Elétrica X 10 ⁰ S/cm
30	51	9,4
60	55	8,7
120	79	5,2

Mac Diarmid et al ⁽³⁴⁾ mostram que, para a polianilina, uma combinação entre o dopante primário e o solvente pode mudar a conformação da cadeia; saindo de uma conformação “enrolada” para uma mais estendida. Esta mudança leva a um aumento de condutividade de até duas ordens de grandezas chegando a atingir aproximadamente 200 S.cm⁻¹. Esta mudança conformacional provoca uma diminuição da intensidade da banda polarônica (~800nm), promovendo o surgimento de uma cauda que se estende para o comprimento de onda acima de 2000nm. Comparando os espectros de absorção das figuras 5.2 e 5.4, observa-se que os compósitos obtidos a temperatura ambiente apresentam a banda polarônica muito mais larga (tendendo a uma cauda) em relação aos compósitos obtidos a temperatura de 0°C. Acredita-se então que a diferença de uma ordem de grandeza da condutividade esteja relacionado com a conformação das cadeias de polianilina.

5.2.3.3 – Estabilidade da condutividade elétrica

Para verificar a influência da temperatura na estabilidade da condutividade elétrica dos compósitos, utilizou-se uma estufa com temperatura controlada. Os compósitos, utilizados para estudo, foram os obtidos a temperatura de 0°C e 45 minutos de imersão. O procedimento adotado foi o de medir a condutividade do compósito à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi colocada na estufa na temperatura desejada. Em determinados intervalos de tempo, a amostra era retirada da estufa deixada por 15 minutos para resfriar e então a medida da condutividade era feita, seguida da medida de absorção e transmissão na região UV-Vis-NIR e então retornada à estufa. Para cada temperatura de tratamento usou-se uma nova amostra. Na figura 5.6, tem-se o gráfico normalizado da condutividade em função do tempo de tratamento térmico para as temperaturas de 70, 90 e 120°C.

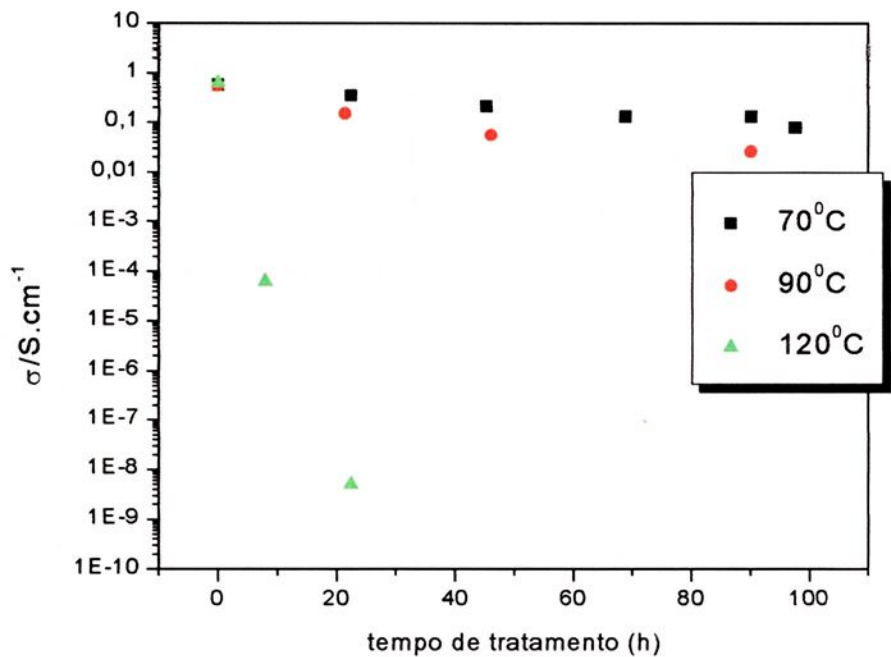


Figura 5.6 - Influência da temperatura na estabilidade da condutividade elétrica dos compósitos de PU/PANI em função do tempo.

Para os compósitos tratados a 70 °C e 90 °C observou-se um decréscimo de aproximadamente uma ordem de grandeza nas primeiras 20 horas, mantendo-se então constante até 100h de tratamento. Para o tratamento a 120 °C a condutividade

elétrica decresce drasticamente em oito ordens de grandezas em apenas 24 horas de tratamento.

Este decréscimo de condutividade está fortemente relacionado à evaporação do ácido dopante do que da degradação da PANI. Isto pode ser confirmado através do espectro UV-Vis-NIR apresentado nas figuras 5.7 e 5.8. Observa-se que com o aumento do tempo de tratamento a banda em aproximadamente 830 nm diminui de intensidade e desloca para menor comprimento de onda.

Para a temperatura de tratamento a 90 °C a diminuição da intensidade do pico é mais acentuada do que a 70 °C. Imergindo os compósitos em solução aquosa de HCl (1M), o espectro (curva azul da figura 5.7 e 5.8), praticamente volta a condição original, sem tratamento térmico (curva preta), principalmente para a amostra tratada a 70 °C. Uma pequena degradação pode ser observada para a amostra tratada a 90 °C. A condutividade voltou a ter a mesma ordem de grandeza para a amostra redopada em HCl (1M) em ambos os casos.

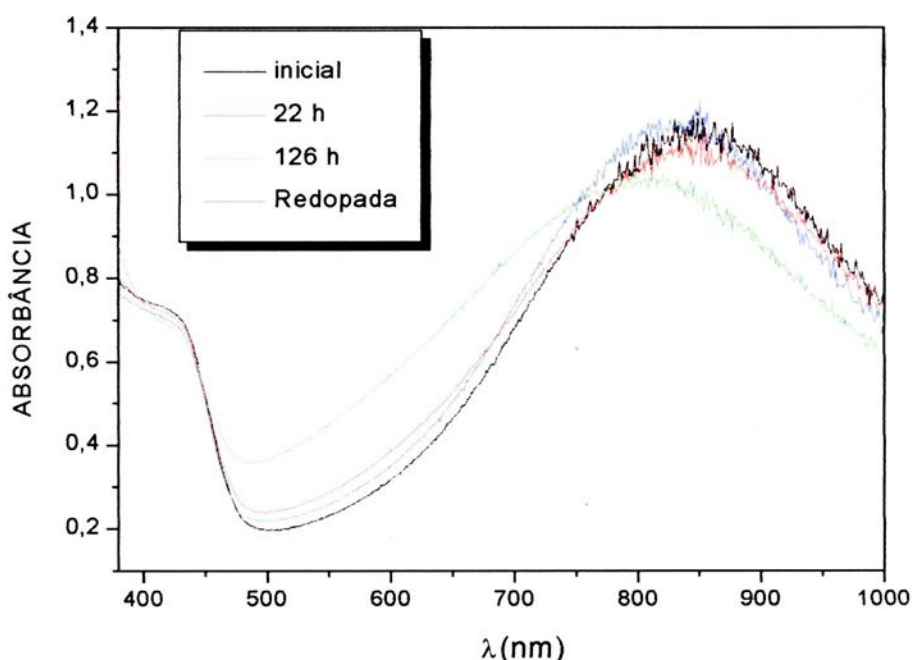


Figura 5.7- Espectros de absorção "in situ" de um compósito de PU/PANI obtido pelo método de deposição da camada de PANI na síntese química 0°C, quando tratado termicamente a 70°C para diferentes tempos.

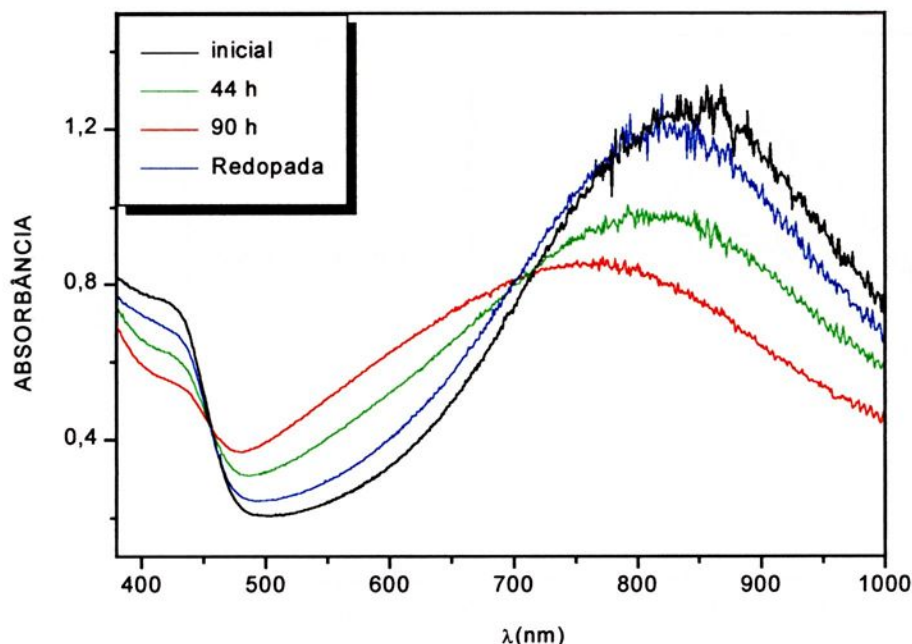


Figura 5.8 - Espectros de absorção "in situ" de um compósito de PU/PANI obtido pelo método de deposição da camada de PANI na síntese química 0°C , quando tratado termicamente a 90°C para diferente tempos.

Para o tratamento térmico a 120°C a condutividade elétrica decresce drasticamente em oito ordens de grandeza em apenas 24 horas de tratamento como mostra a figura 5.9 (curva azul). Neste caso ocorre não apenas evaporação do ácido, como também há degradação da amostra. Este fato pode ser observado pela curva de redopagem em HCl (1M) da figura 5.9 (curva azul). Observa-se que sua intensidade é bem menor do que a do compósito antes do tratamento.

Geralmente este tipo de compósito apresenta menor estabilidade térmica em relação as blendas e a outros compósitos onde a PANI fica imersa dentro da matriz . Nesses casos as moléculas de HCl encontram maiores dificuldades para sair de dentro da blenda ou compósito devido principalmente à espessura, proporcionando assim maior estabilidade térmica. Geralmente nesses compósitos a condutividade não é afetada para temperaturas menores que 100°C ^(2,35).

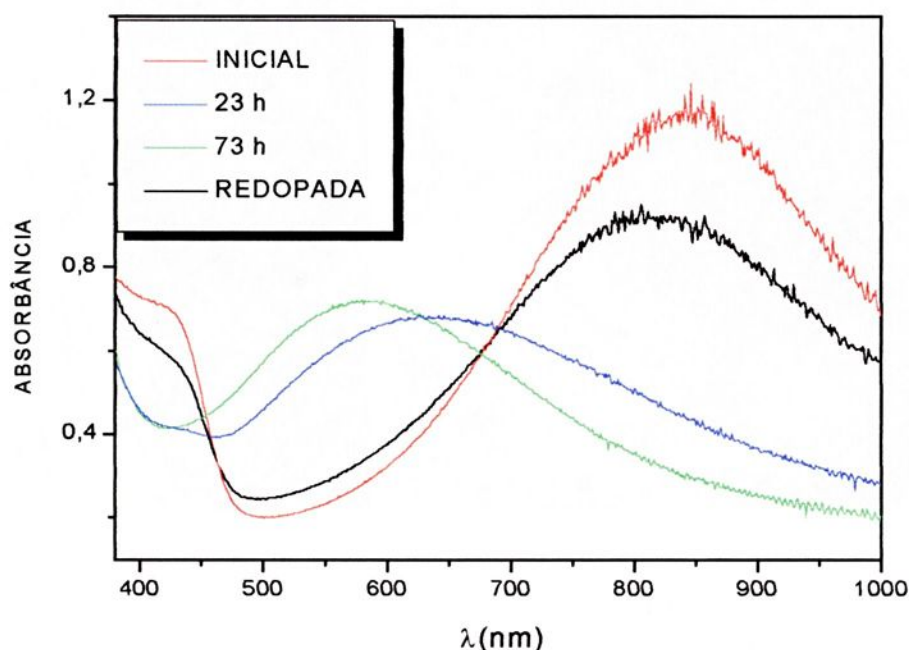
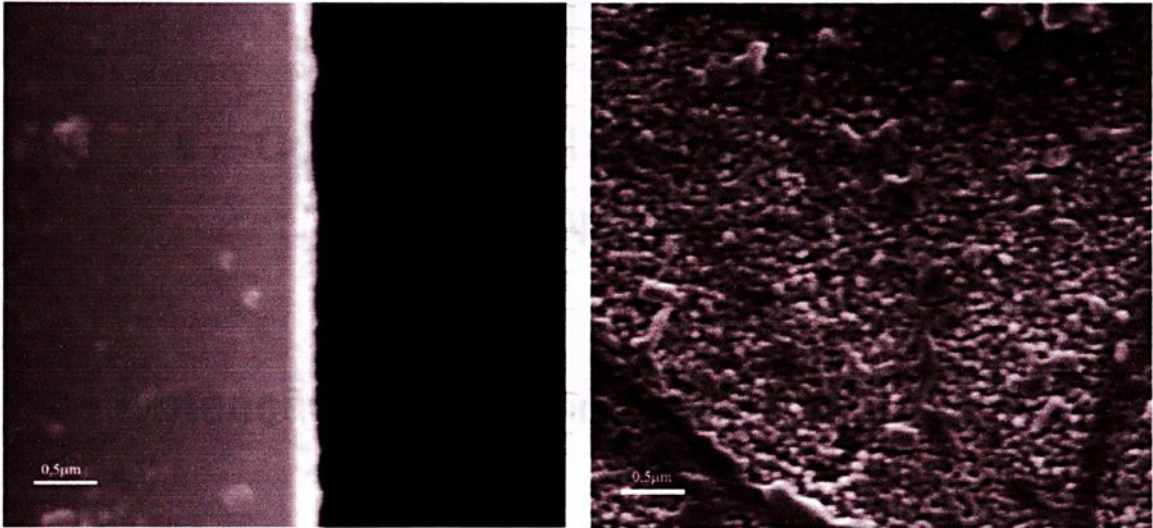


Figura 5.9 - Espectros de absorção "in situ" de um composto de PU/PANI obtido pelo método de deposição da camada de PANI na síntese química 0°C, quando tratado termicamente a 120°C para diferentes tempos.

5.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 5.10(a) apresenta a micrografia de um composto de perfil. Observa-se uma uniformidade em toda a superfície da poliuretana e uma nítida interface entre a camada depositada e a superfície do substrato mostrando não haver penetração de polianilina no volume. Na figura 5.10(b), tem-se a micrografia da superfície do composto mostrando que a superfície da camada de PANI tem um aspecto rugoso sem uma morfologia bem definida.



(a)

(b)

Figura 5.10 – Micrografia de compósitos de PU/PANI obtidas pela deposição da PANI em substrato de PU para 30 minutos de deposição, (a) perfil do compósito (b) superfície planar do compósito.

CAPÍTULO 6

6 – COMPÓSITOS COM REDES SEMI-INTERPENETRANTES

6.1 – Obtenção dos compósitos

A obtenção dos compósitos com redes semi-interpenetrantes dividiu-se basicamente em duas partes:

A primeira parte consistiu na absorção dos monômeros de anilina pelo filme de PU em diferentes soluções:

- anilina pura
- solução de anilina 1,6%(v/v) em DMF e água destilada
- solução aquosa de anilina 1,6% (v/v).

Os filmes de PU de diferentes espessuras foram recortados nas dimensões 45 mm x 30 mm, colocados na posição vertical nessas soluções, para absorção do monômero de anilina em tempos variados e as soluções mantidos na temperatura de 27 °C. O tempo de absorção máxima da anilina, ou solução contendo anilina, pelo filme foi determinado pelo método de pesagem. Este método consiste na pesagem prévia do filme e depois a pesagem do filme, após absorver anilina em diferentes intervalos de tempo. A quantidade de anilina absorvida, ou de solução contendo anilina, é determinada pela diferença entre a massa final e a massa inicial. Outras condições de preparo, como variação da concentração do oxidante, tempo de polimerização e temperatura foram investigadas.

A segunda parte consistiu na polimerização dos monômeros de anilina absorvidos pelo filme de PU, onde os filmes de PU “inchados”, foram dispostos verticalmente em um bequer contendo solução de oxidante 0,063 M em solução aquosa de HCl(1M), a temperatura constante de 6°C.

Somente os filmes “inchados” com anilina pura foram lavados em solução aquosa de HCl(1M), postos em papel filtro para eliminar qualquer excesso de solução em sua superfície, antes de serem imersos em solução aquosa ácida de



oxidante. Os demais filmes foram apenas “enxutos” com papel filtro. Após a oxidação da anilina, apenas os filmes que foram inchados com anilina pura foram novamente lavados com solução aquosa de HCl(1M), todos os compósitos foram submetidos à vácuo dinâmico num dessecador, durante 24 horas.

A figura 6.1 é uma representação esquemática do método de obtenção destes compósitos.

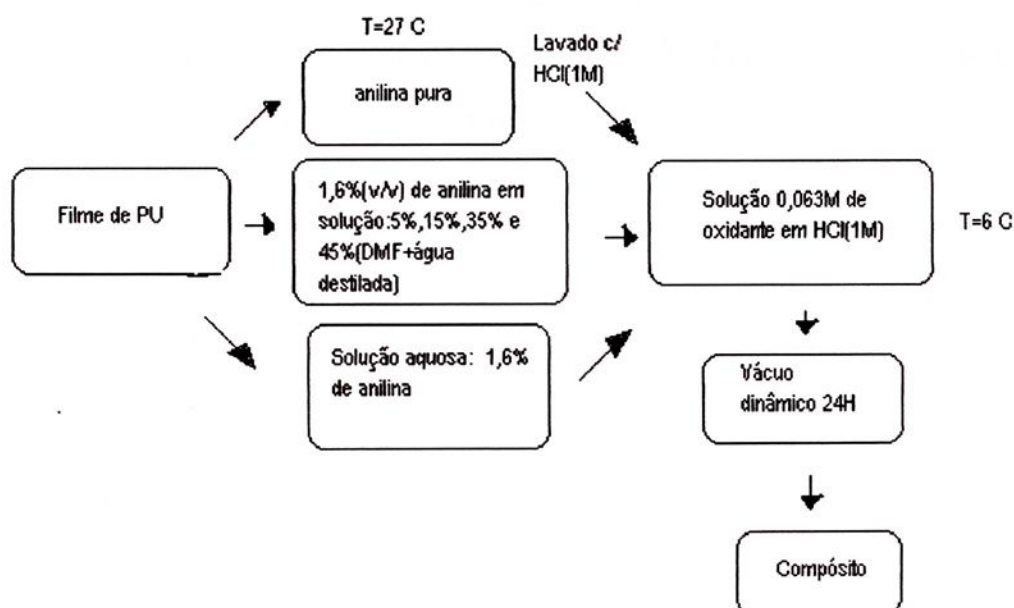


Figura 6.1 - Representação esquemática da preparação dos compósitos SIPN.

6.2 – Compósito obtido em anilina pura

6.2.1 – Resultados e discussões

6.2..1.1 – Absorção da anilina pura

Analisou-se o tempo mínimo para absorção máxima da anilina pura pela matriz polimérica(PU). A figura 6.2 apresenta a variação da massa de anilina em função do tempo de imersão na temperatura de 27°C. O tempo mínimo encontrado foi de aproximadamente 30 minutos, para filmes com espessura inferior a 70µm.

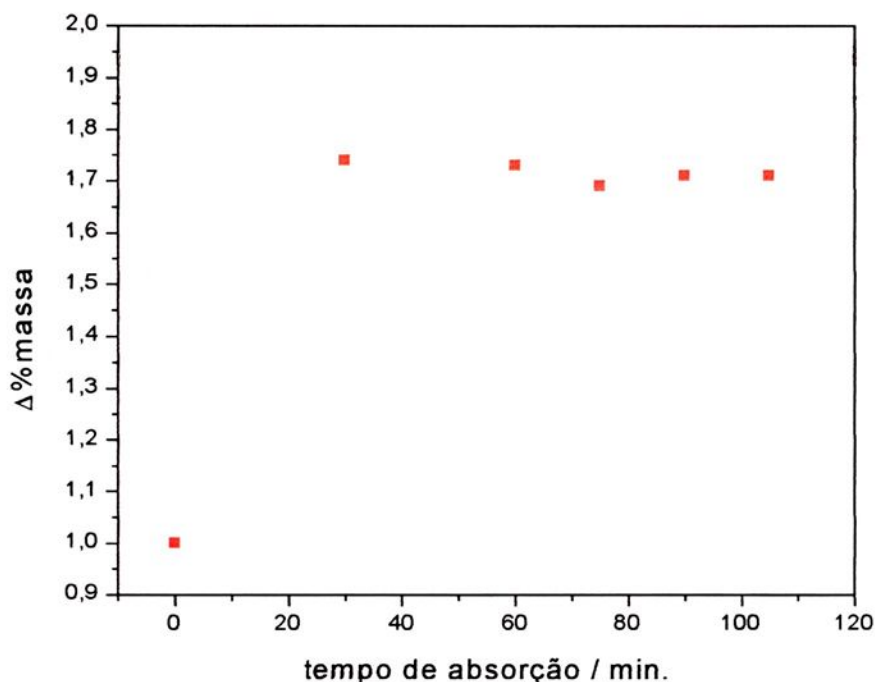


Figura 6.2 - Absorção da anilina pura em função do tempo para um filme de PU com 70µm de espessura.

6.2..1.2 – Caracterização elétrica

Compósitos com boa propriedade mecânica e com condutividade volumétrica da ordem de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ foram obtidos. Observou-se que a condutividade volumétrica e a resistividade superficial não variaram significativamente em função do tempo de polimerização, como pode ser observado nas figuras 6.3 e 6.4. A qualidade das amostras mostrou-se dependente da sua espessura, sendo melhores as amostras mais espessas. As amostras mais finas ($\sim 100\mu\text{m}$) apresentavam-se rugosas e com condutividade inferior às amostras com espessuras acima de $250\mu\text{m}$. Para as amostras mais finas observou-se que a polimerização basicamente ocorre na superfície como mostra a figura 6.4.a e b.

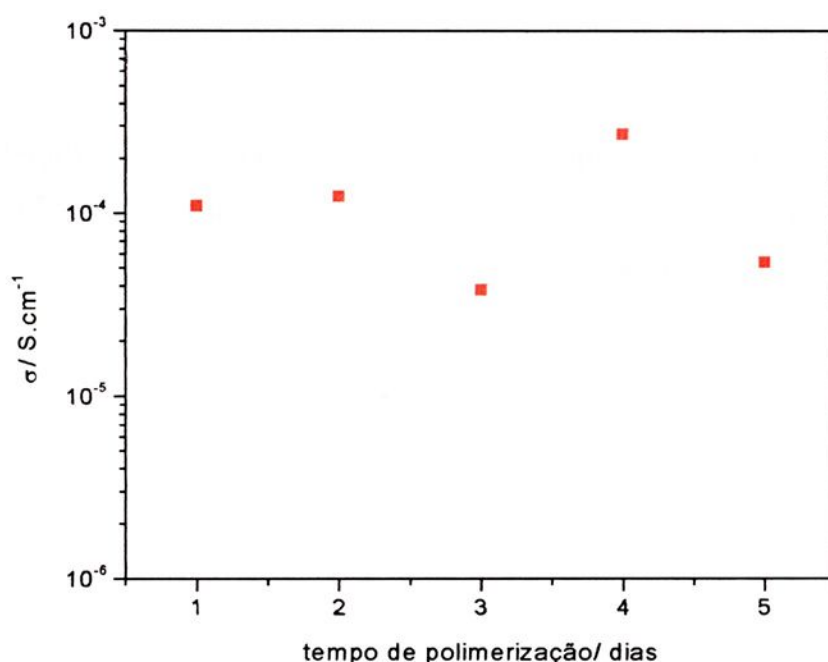


Figura 6.3 - Condutividade elétrica volumétrica de Compósitos de PU/PANI, com $250\mu\text{m}$ de espessura, em função do tempo de polimerização.

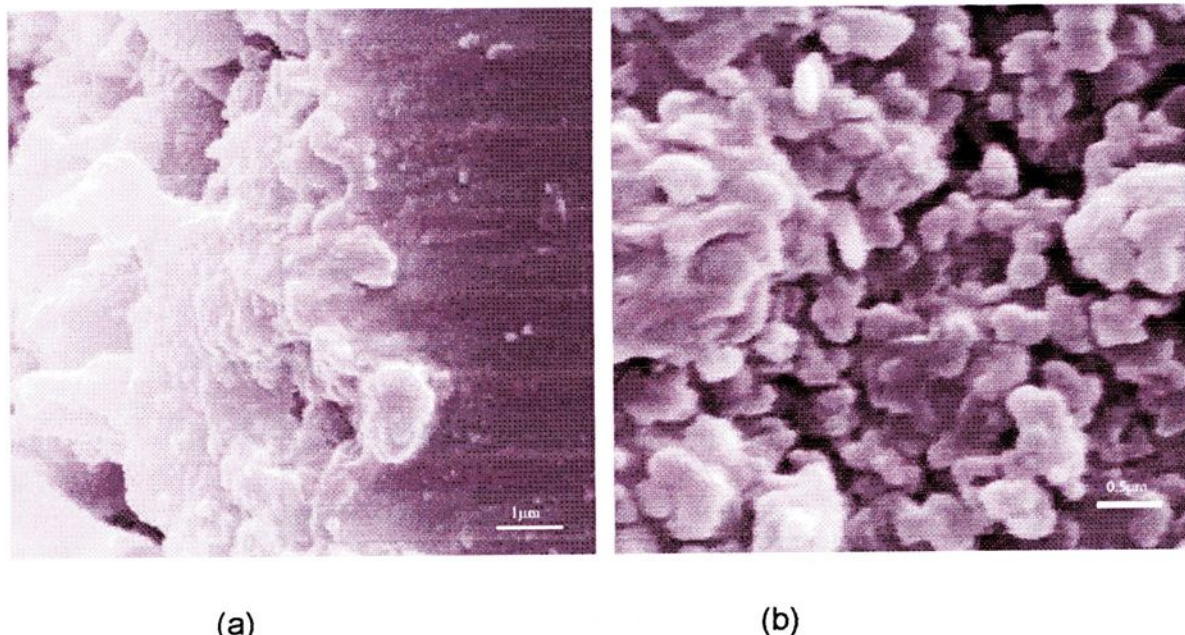


Figura 6.4 – Micrografia de um compósito de PU/PANI com 70 μm de espessura.. a) compósito de perfil b) superfície do compósito.

Foi determinada também a resistividade elétrica superficial das mesmas amostras. Verificou-se, que em tempos diferentes a ordem de grandeza da resistividade elétrica permaneceu constante na ordem de $10^4 \Omega \cdot \square^{-1}$, como mostra a figura 6.5.

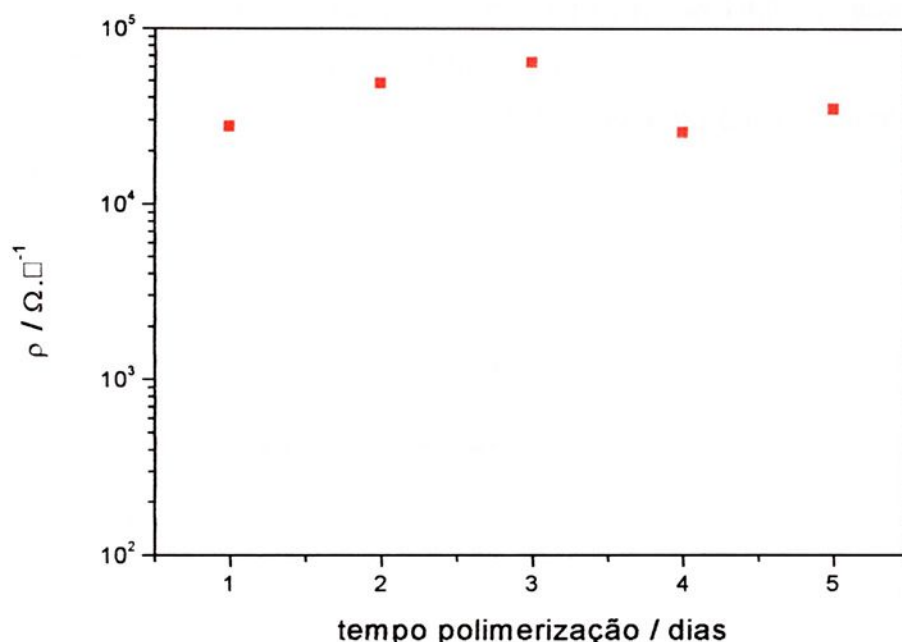


Figura 6.5 – Resistividade superficial elétrica dos compósitos PU/PANI pura, com $250\mu\text{m}$ de espessura, em função do tempo de polimerização.

6.3 – Compósitos obtidos de solução de anilina, água destilada e DMF

6.3.1 – Resultados e discussões

6.3.1.1 – Absorção de anilina e preparação do compósito

Filmes de PU foram imersos em soluções aquosas com concentrações variadas de DMF (5% e 45%) mantendo a mesma concentração de anilina, 1,6%v/v e temperatura de 27°C . Verificou-se que independente da concentração de DMF o tempo mínimo para máxima absorção foi de 150 minutos, para filmes com espessuras inferiores a $80\mu\text{m}$.

Uma análise comparativa da quantidade de solução absorvida em função da concentração de DMF, pode ser feita entre a curva preta e azul, apresentada na

figura 6.6. Observa-se que para maior concentração de DMF a quantidade de solução absorvida (DMF + água + anilina) é maior.

A polimerização, com duração de 04 dias, foi feita como descrito no item 6.1 e esquematizada na figura 6.1.

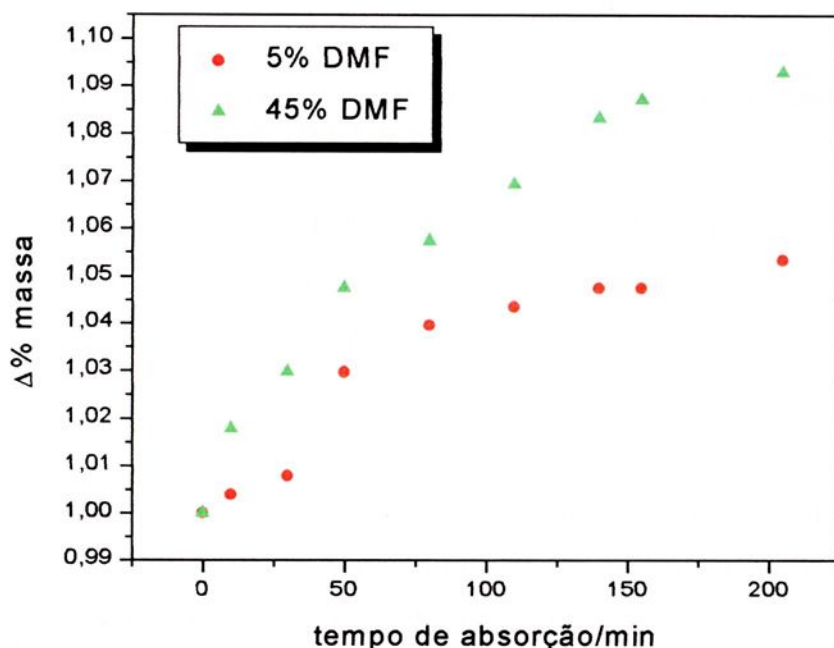


Figura 6.6 – Variação da massa normalizada da solução composta de água, DMF e anilina absorvida pelos filmes de PU.

6.3.1.2 – Caracterização elétrica

A tabela 2 apresenta os valores da condutividade elétrica volumétrica para compósitos obtidos em concentrações de 5% e 45% de DMF, observa-se que apesar do compósito absorver maior quantidade de solução para maior concentração de DMF; há um decréscimo acentuado na condutividade, de 10^{-7}S.cm^{-1} para $10^{-11} \text{S.cm}^{-1}$ e os compósitos apresentam-se mais transparentes. Em trabalho anterior ⁽²⁵⁾ foi mostrado que o solvente DMF incha a matriz de PU.

A tabela apresenta também a resistividade elétrica superficial dos compósitos em função da concentração de DMF. Para a concentração de 5% de

DMF a resistividade é da ordem de $10^7 \Omega.\square^{-1}$ e para a concentração de 45% de DMF a resistividade teve um considerável aumento atingindo o valor de $10^{12} \Omega.\square^{-1}$, isto vem confirmar que com o aumento da concentração de DMF na solução a quantidade de anilina absorvida pela matriz diminui, e esta absorção começa a ser dificultada mesmo próximo da superfície.

Tabela 2 – Valores de Condutividade volumétrica elétrica e resistividade superficial elétrica para compósitos com concentração de 5% e 45% de DMF.

Compósitos	Condutividade Volumétrica	Resistividade Superficial
5%DMF	$10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$	$10^6 \Omega.\square^{-1}$
45%DMF	$10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$	$10^{12} \Omega.\square^{-1}$

A figura 6.7 apresenta as bandas de um compósito de PU/PANI em solução aquosa com 25% de DMF, podemos observar a bandas características da polianilina dopada, isto é, na forma de sal de esmeraldina (ES).

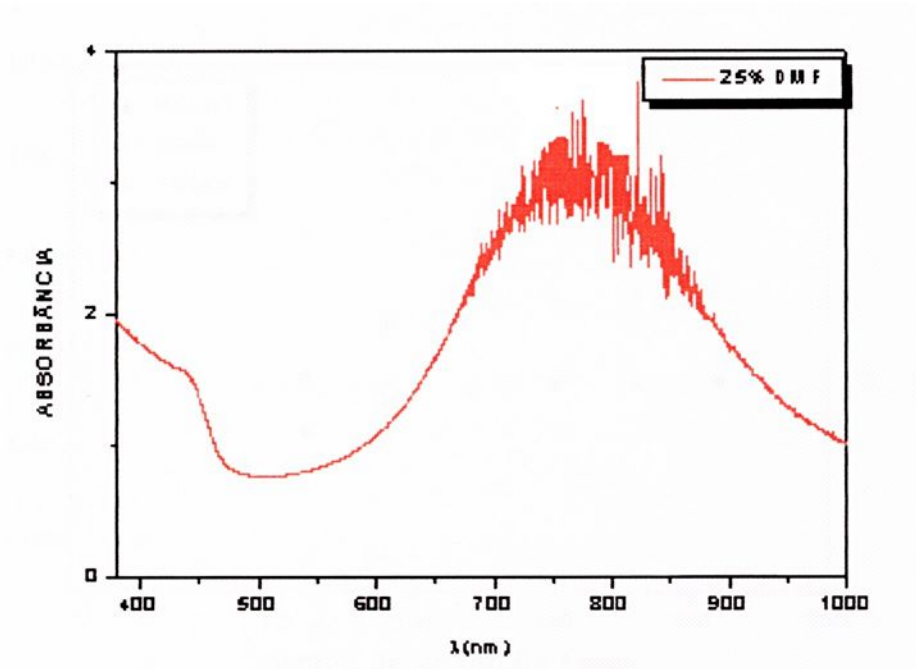


Figura 6.7 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para compósitos de PU/PANI em solução de 25% de DMF e água destilada.

Para a obtenção dos compósitos, os filmes de PU, previamente inchados foram colocados para polimerizar utilizando a relação de solução de oxidante 0,063 M em solução aquosa de HCl(1M), a temperatura constante de 6 °C, como descrito no item 6.1. e ilustrado no diagrama 6.1.

6.4.1.2 – Caracterização elétrica

Na figura 6.9 tem-se o gráfico da condutividade volumétrica em função do tempo de polimerização. Observa-se que a condutividade volumétrica tem um aumento significativo, cerca de nove ordens de grandeza, entre o primeiro e o segundo dia de polimerização. Para a resistividade superficial a diminuição foi de três ordens de grandeza(figura 6.10). Esse resultado mostra que a polimerização ocorre da superfície para o volume da matirz. Salienta-se que os compósitos obtidos apresentaram uma qualidade muito superior ao obtido com anilina pura, principalmente quando comparado com espessuras inferiores a 100 μm. Outro fato a destacar é que as amostras são bastantes reprodutivas. O melhor resultado foi obtido com 4 dias de polimerização, onde a condutividade alcançada foi da ordem de 10⁻⁵ S.cm⁻¹.

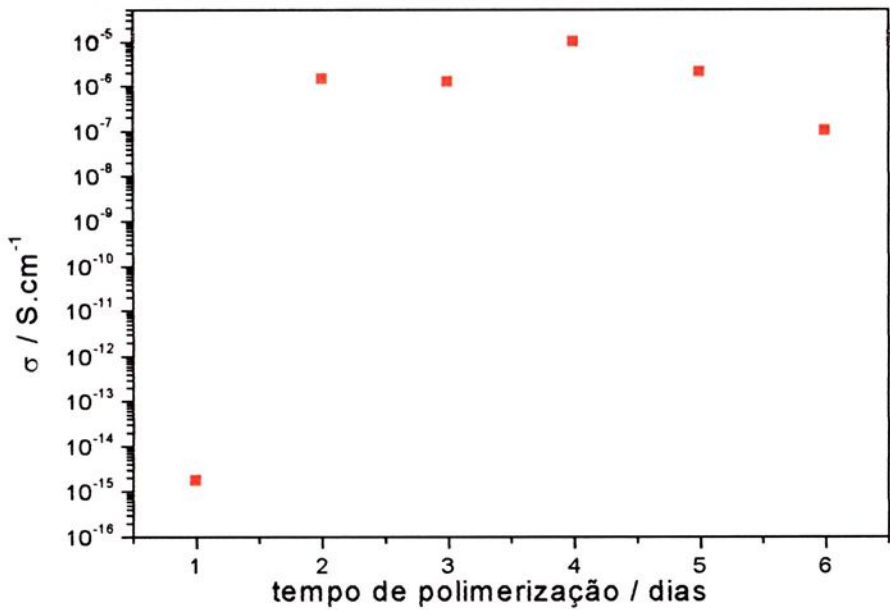


Figura 6.9 - Condutividade volumétrica dos compósitos para diferentes tempos de polimerização.

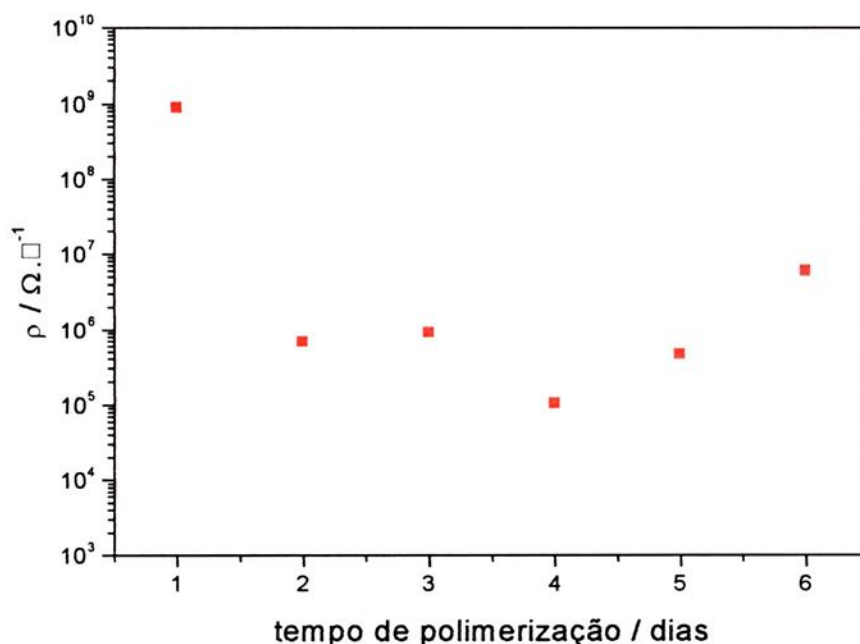


Figura 6.10 – Resistividade elétrica superficial dos compósitos para diferentes tempos de polimerização

Foi analisado a relação entre a variação percentual de solução absorvida pela matriz polimérica e a condutividade elétrica. Para isso, filmes de 50 μm de espessura foram imersos em solução durante 30, 45, 60, 75, 105, 120 e 150 min. e foram postos para polimerizar. A figura 6.11 e 6.12 representam, respectivamente, a variação da condutividade elétrica volumétrica e a resistividade elétrica superficial desses compósitos.

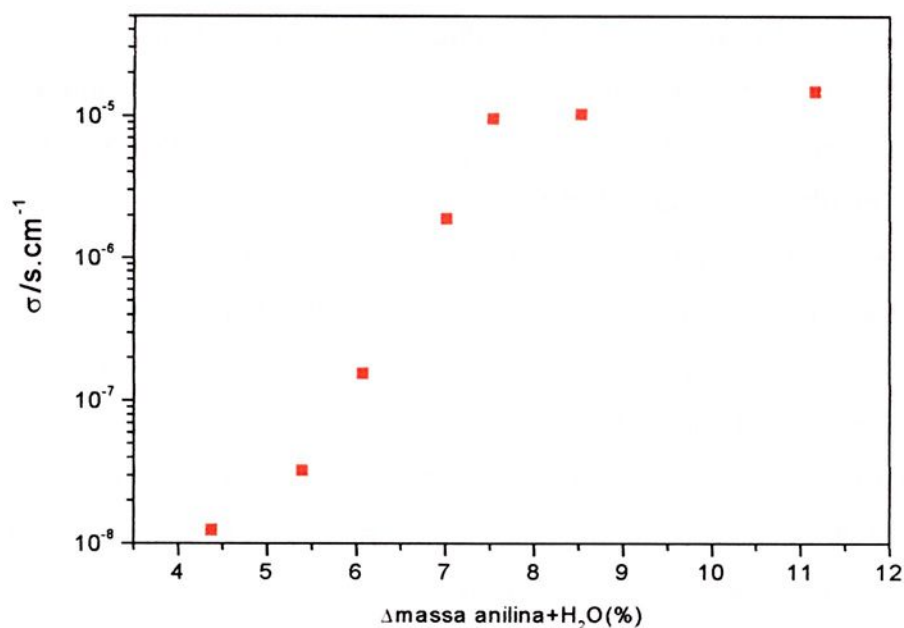


Figura 6.11 - Condutividade elétrica volumétrica em função da variação percentual da massa de solução de anilina + água destilada absorvida pela matriz polimérica (PU).

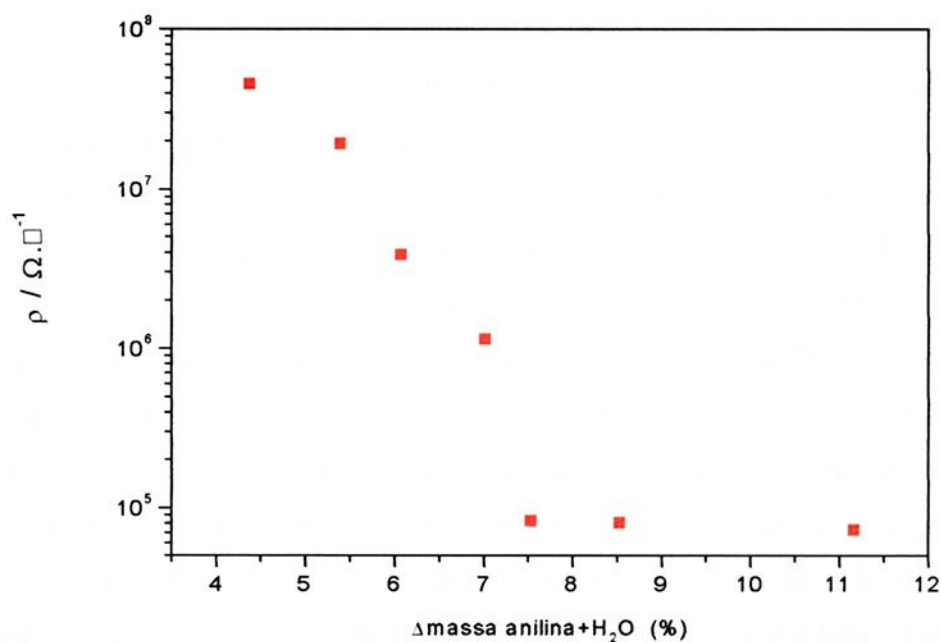


Figura 6.12 – Resistividade elétrica superficial em função da variação percentual da massa de solução de anilina + água destilada absorvida pela matriz polimérica (PU).

Observa-se que a condutividade aumenta a medida que a porcentagem da solução absorvida também aumenta. Como a quantidade de solução e consequentemente de anilina absorvida, atinge um valor máximo, (figura 6.8), a condutividade volumétrica também atinge o valor da ordem de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. A resistividade superficial elétrica decai em função da porcentagem de anilina absorvida, atingindo o valor da ordem de $10^4 \Omega.\square^{-1}$ e permanece constante. O fato da resistividade elétrica superficial não ser constante em função da anilina absorvida mostra que não há formação de um filme de anilina na superfície.

A qualidade destes compósitos é bastante superior aos obtidos com anilina pura, pois além de apresentarem uma superfície lisa, com brilho, são mais flexíveis e fáceis de se reproduzir. Na literatura encontra-se vários resultados de compósitos de PANI com polímeros condutores. T. Jeevananda et al⁽³⁶⁾, obtiveram compósitos de PANI com a blenda de poliuretano derivado do óleo de mamona (PU) com polimetil acrilato (50/50) através do método de "Interpenetrating polymer networks (INPS)". A condutividade máxima alcançada foi de $6,3 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$. Pinho et al⁽³⁷⁾ encontraram uma condutividade volumétrica de $7 \times 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ e uma condutividade superficial de $4 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para compósitos de Policloropreno com polianilina pelo método de inchamento da matriz com monômero de anilina, mesmo método usado por nós. A condutividade superficial foi aumentada para $1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ através da polimerização in situ. Banerjee⁽²⁰⁾ obteve compósitos finos ($0,5 \mu\text{m}$ a $1,0 \mu\text{m}$) de polianilina com carboximetilcelulose (CMC). As matrizes de CMC foram obtidas com oxidante incorporado e os compósitos imergindo as matrizes em solução aquosa de monomero de anilina e HCl. A condutividade alcançada foi da ordem de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$. Meixiang e Yang⁽³⁸⁾ obtiveram compósitos de polianilina com diversos polímeros: Polietileno teraftalato (PET), Polietileno (PE), Poliéster (PER) e Poliestireno, usando o método de inchamento da matriz com o monômero e depois colocando-as em solução ácida com oxidante. A condutividade encontrada foi da ordem de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ para todas as matrizes. Acredita-se que este resultado não é confiável, pois segundo o artigo observa-se que logo nos primeiros 20 minutos de polimerização, a condutividade atingida é da ordem $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. O método de medida usado por ele foi o de 4 pontas. Acreditamos que a alta condutividade seja devido a baixa resistividade superficial das amostras. Quando se tem uma camada de baixa resistividade sobre um substrato isolante, quando se usa o método de 4 pontas, não



se obtém informações corretas sobre a condutividade volumétrica do material. No nosso trabalho, como já foi mencionado, a condutividade elétrica volumétrica foi determinada pelo método duas pontas, segundo a norma D257-90. Neste caso as amostras são metalizadas com anel de guarda, que é aterrado durante a medida, garantindo que a corrente do circuito é devido a fenômenos que ocorrem no volume e não na superfície da amostra. Acreditamos que o método 4 pontas não fornece uma boa medida para compósitos obtidos pelo inchamento da matriz com monômero. O problema consiste, neste método, em saber se a polimerização ocorreu em todo volume da matriz ou se ela é mais eficiente próximos das superfícies. No primeiro caso a medida estaria correta, no segundo caso o problema estaria em saber qual espessura deveria ser usada. Para contornar este problema nossas medidas de condutividade elétrica volumétrica foram feitas usando anel de guarda e também a medida de resistividade superficial, a qual não leva em conta a espessura da amostra.

Na figura 6.13, tem-se a condutividade em função da espessura das amostras. Observa-se que a condutividade aumenta em função do aumento da espessura do compósito até 300 μm . A partir deste valor passou a ser constante, atingindo aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

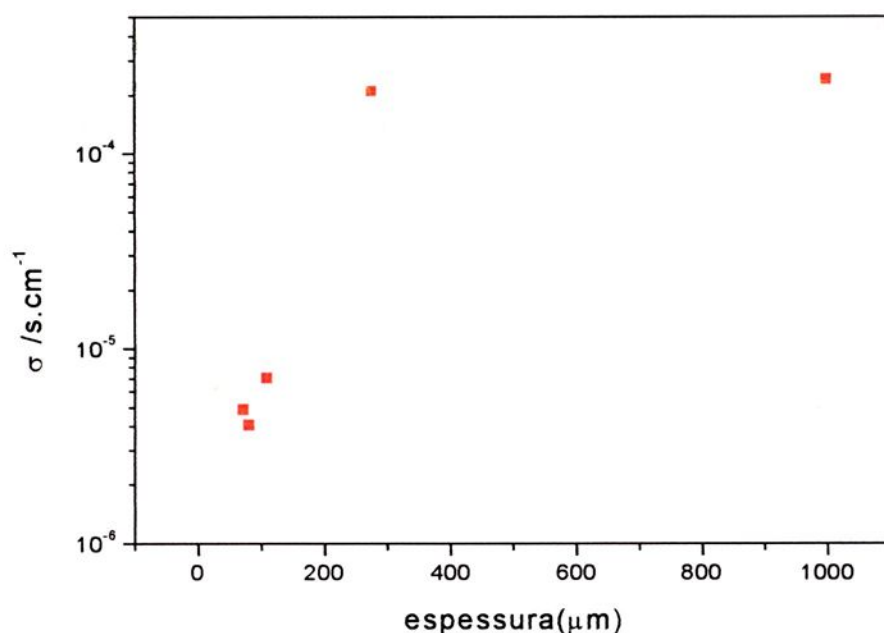


Figura 6.13 - Condutividade elétrica dos compósitos de PU/Pani em função da espessura..

6.4.1.3 – Tratamento térmico

Foi estudado a estabilidade da condutividade elétrica volumétrica para diferentes valores de temperatura para o compósito em função do tempo (figura 6.14). Para isso, o compósito foi colocado numa estufa com temperatura controlada por até 96 horas. Para a medida de condutividade elétrica, o compósito era retirado da estufa, esperava-se ~15 minutos para esfriamento e então a medida era feita. Para cada temperatura de tratamento usou-se uma amostra diferente, de mesma espessura.

A condutividade praticamente não variou para as temperaturas de 70°C e 90°C. Para a temperatura de 120°C e 150°C, houve uma diminuição de 4 e 5 ordens de grandeza, respectivamente, como é ilustrado na figura 6.14. Esse decréscimo da condutividade foi atribuído não somente a evaporação do ácido, mas também a degradação do compósito. Isto foi verificado colocando o compósito tratado em solução de HCl(1M) por 24 horas para dopagem. A condutividade medida foi da ordem de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, valor muito abaixo do que é obtido quando a amostra é desdopada em solução básica de hidróxido de amônio $\text{NH}_4 \text{ OH } 0,1\text{M}$ e novamente dopada em solução de HCl 1,0M. Nesse caso a condutividade tem a mesma ordem de grandeza que antes de ser desdopada.

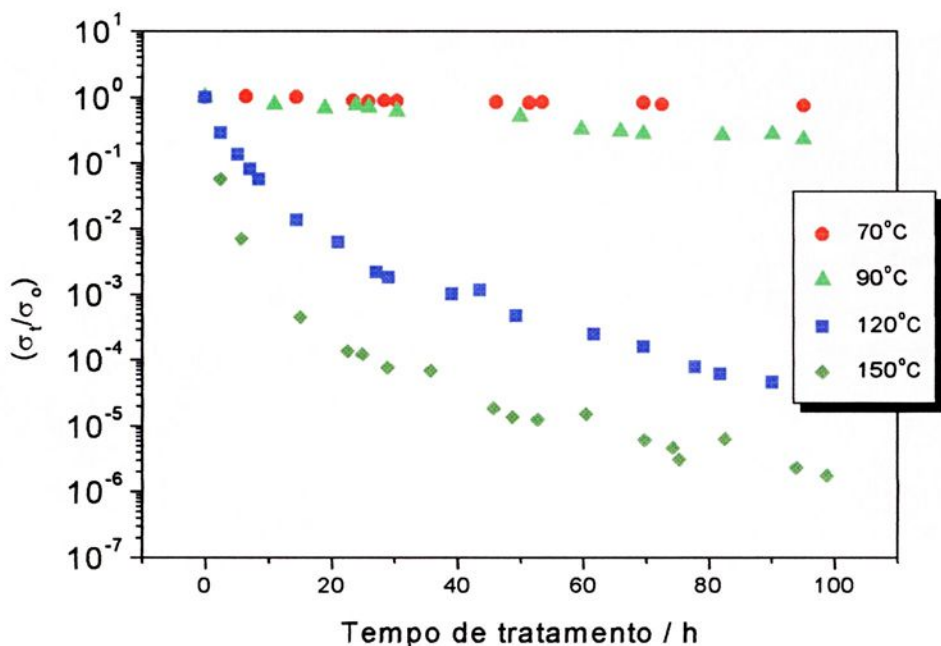
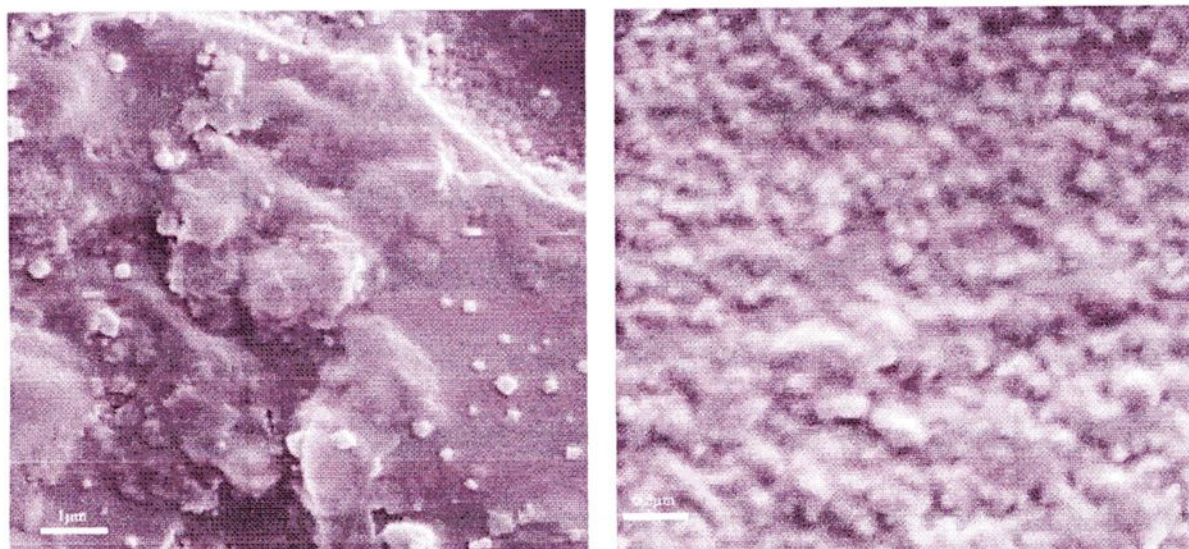


Figura 6.14 - Estabilidade da condutividade elétrica volumétrica dos compósitos em diferentes temperaturas. σ_0 é o valor da condutividade no tempo zero (valor inicial) e σ_t é o valor da condutividade no tempo t .

6.4.1.4 – Microscopia eletrônica de varredura

A figura 6.15(a) apresenta micrografia de perfil do compósito de PU/PANI obtido pelo método descrito no item anterior. Observa-se uma morfologia globular, com tamanhos aleatórios. Estes glóbulos são formados pela PANI, uma vez que a PU pura não apresenta esta morfologia, como visto na figura 4.4 do item 4.4. A superfície do compósito apresenta uma morfologia também globular, como encontrado na literatura⁽³⁹⁾ com glóbulos de tamanhos menores do que ocorre no volume.

Quando o filme de PU é inchado em anilina pura, observa-se que o filme fica completamente “mole” e que deve ser manuseado com muito cuidado para que ele não rasgue. Isto mostra que a anilina poderia dissolver o filme de PU, se este não tivesse ligações cruzadas. Nos filmes inchados com anilina e água, a quantidade de anilina absorvida é menor, mas por outro lado, o fato de absorver água facilita a migração do oxidante e do ácido, facilitando a polimerização no volume da matriz. O fato também da matriz de PU absorver menos anilina torna-se mais fácil o manuseio da amostra devido ao não comprometimento de sua propriedade mecânica.



(a)

(b)

Figura 6.15 – Micrografia de compósito de PU/PANI obtidos da solução de anilina em água destilada. (a) perfil do compósito e (b) superfície do compósito (planar).

6.4.1.5 – Análise espectroscópica na faixa da espectroscopia UV-Vis-NIR

Na figura 6.16 tem-se o espectro UV-Vis-NIR do compósito de 11 μm de espessura. Como mostra a figura as bandas típicas da polianilina dopada são observadas mostrando que a polimerização da anilina ocorre dentro da matriz de PU.

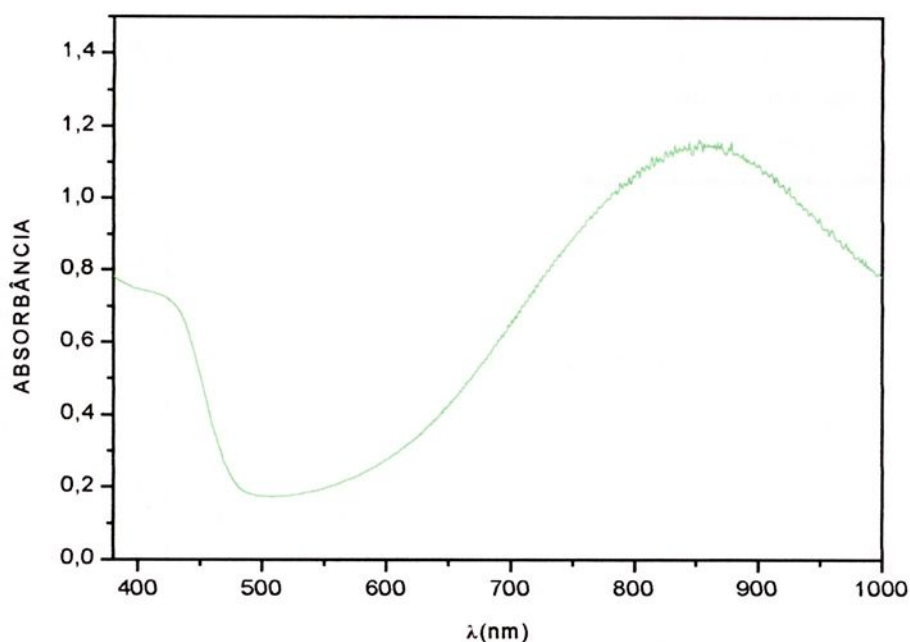


Figura 6.16 – Espectro de absorção nas regiões UV-Vis-NIR para o compósito de PU/PANI

6.4.1.6 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A figura 6.17 apresenta os termogramas de DSC obtidos da PU pura (curva verde), do compósito inchado com 10% de sua massa inicial e compósitos que absorveram a máxima quantidade de anilina em solução aquosa, como mostrado na figura 6.13 do item 6.4.1.2. Observa-se um deslocamento da temperatura de transição vítrea (T_g) de $\sim 37^{\circ}\text{C}$ para a PU pura para $\sim 53^{\circ}\text{C}$ para o compósito com maior porcentagem de massa da solução absorvida, ou seja, com maior quantidade de polianilina. Este resultado indica que deve estar ocorrendo algum tipo de interação entre a matriz polimérica e a polianilina, responsável pelo deslocamento da temperatura de transição vítrea.

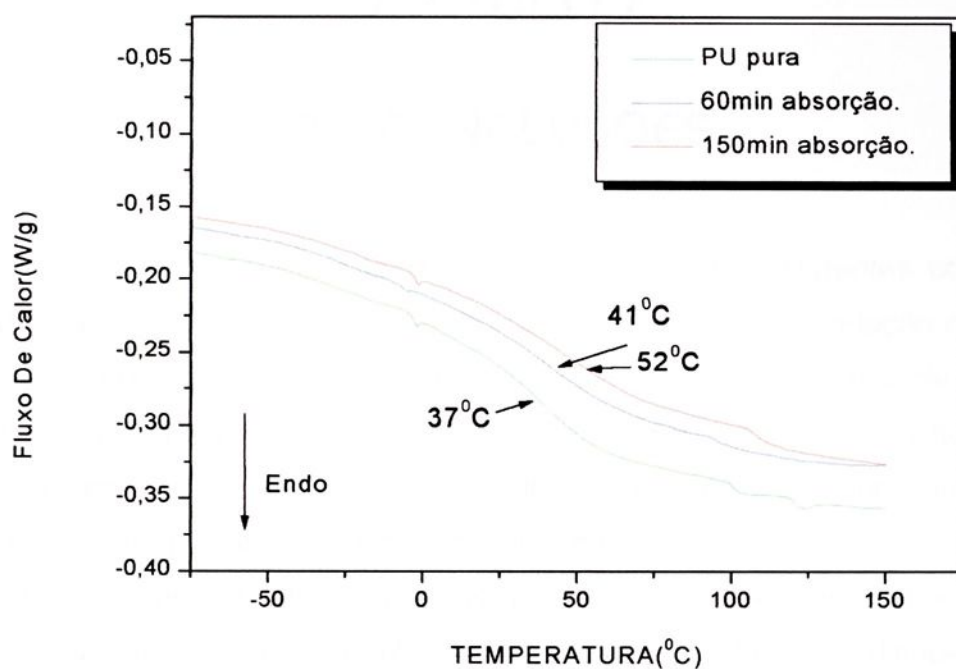


Figura 6.17 – Termogramas de DSC de filmes de poliuretano e compósitos obtidos em diferentes tempos de absorção do monômero pela matriz(PU).

CAPÍTULO 7

7 – CONCLUSÕES

Foram obtidos compósitos de PU com PANI, em diferentes condições e técnicas. O primeiro, através da imersão de filmes da PU na oxidação química da anilina e o outro através da oxidação química da anilina dentro de filmes de poliuretana, previamente inchados com o monômero puro, em solução de água destilada e também em solução de água destilada e DMF, utilizando em ambos o persulfato de amônio como oxidante em solução de HCl 1,0M.

Através dos espectros UV-Vis-NIR, verificou-se que compósitos continham polianilina no estado dopado. Na polimerização “in situ”, verificou-se que a espessura da camada depositada na superfície da PU, depende do tempo de imersão do filme de PU no meio reacional e da temperatura que a polimerização é realizada. Para a temperatura de 0°C uma espessura máxima (~286nm) foi obtida em 60 minutos de reação. Independente da espessura da camada depositada (200nm ~ 286nm) a condutividade apresentou a mesma ordem de grandeza ($10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$). Para a reação na temperatura ambiente a condutividade apresentou uma ordem de grandeza maior. Essa diferença provavelmente deve estar relacionada com a conformação das cadeias. Esses compósitos apresentaram estáveis em relação a condutividade elétrica para temperaturas inferiores a 70°C e excelente propriedade mecânica.

No segundo método os compósitos obtidos com anilina pura apresentaram melhores resultados para espessuras acima de 150µm. Nesse caso a condutividade elétrica volumétrica alcançada foi da ordem de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e resistividade superficial na ordem de $10^4 \Omega.\square^{-1}$. A qualidade dos filmes é bastante prejudicada para filmes com espessuras menores. Eles tornam-se rugosos além da condutividade ser menor. Acredita-se que nesse caso a grande quantidade de anilina absorvida na superfície, quando no processo de polimerização, cria uma camada que impede a migração do oxidante e do ácido dopante para o volume da amostra.

Para os compósitos obtidos a partir da absorção da anilina em solução de água destilada e DMF a maior condutividade elétrica volumétrica encontrada foi da



ordem de 10^{-7}S.cm^{-1} para a concentração de 5% de DMF. Para concentrações maiores de DMF, a condutividade diminui. Este fato ocorre porque a matriz de PU absorve maior quantidade de DMF a medida que é aumentada a sua concentração na solução, diminuindo assim a quantidade de anilina absorvida.

Ainda pelo segundo método, os compósitos obtidos a partir da absorção de anilina em solução aquosa, apresentaram excelente propriedades mecânicas, flexíveis e reprodutivas, com superfície bastante lisa e condutividade elétrica volumétrica na ordem de 10^{-4}S.cm^{-1} . A condutividade elétrica mostrou ser bastante estável para temperatura abaixo de 90°C . Ainda para esses compósitos, verificou-se, através da Microscopia Eletrônica de Varredura que os compósitos apresentam morfologia globular tanto volumétrica como superficial, e que esses glóbulos são formados pela PANI. O fato da incorporação da anilina dentro da matriz da PU, elevou a temperatura de transição vítrea (T_g) em aproximadamente 15°C , deslocando de 37°C para 52°C , tornando o compósito menos flexível.

Finalizando, medidas devem ser feitas para verificar a aplicabilidade desses compósitos como dissipadores eletrostáticos, absorvedores de microonda e provavelmente como sensores de gás e membrana seletiva.



REFERÊNCIAS

- [1] MATTOSO, L.H.C.: Polianilinas : síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n.4, p.388-399, 1996.
- [2] MATTOSO, L.H.C.; MALMONGE L.F.; MANTOVANI G. L.; MACDIARMID, A.G. Blends of polyaniline and derivatives with conventional polymers. **Polymer Science**, Oxford, v.3, p.99-115, 1998.
- [3] CHIANG, L.Y., WANG, L.Y.; LIN, J.G. and HUANG, C.Y.; Synthesis of novel conducting elastomers as polyaniline – interpenetrated. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.84, p.721-724, 1997.
- [4] GONÇALVES, D.; WADDON, A.; KARASZ, AKCELRUD, L.; “Conducting blends of soluble polyurethane and poly (o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, Lausanne, V.74, p. 197-199, 1995.
- [5] SAPURINA, I.; OSADCHEV , A.Y.; VOLCHEK, B.Z.; TRCHOVÁ, M.; RIEDE, A.; STEJSKAL, J. “In- situ polymerized polyaniline films 5. Brush-like chain ordering”. **Synthetic Metal**, Lausanne, V.129, 17 de Janeiro de 2002, p.29-37.
- [6] JEON, B.H. et al. “Synthetic and characterization of polyaniline – polycarbonate composites prepared by na emulsion polymerization”. **Synthetic Metals**, Lausanne , v.104, 95-100, 1999.
- [7] OSTERHOLM, J.E.; CAO, Y.; KLAVETTER, F.; SMITH, P.. “Emulsion polymerization of aniline” **Polymer** v.35, n.13, p.2902-2906; 1994.
- [8] KULKARNI, V.G.American Inc., 723 Commerce Drive, Concord, NC 28025, Marie Angelopoulos, IBM, T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY 10598 “Cross-Linkable Conducting Polymer Coatings”. **EOS/ESD Symposium** 95-225.



- [9] VÄKIPARTA, K. with KIRMANEN, P.; LAAKSO, J.; PSSINIEMI, P.; TAKA, T.; VIRTANEN, E.; Neste OY; Chemicals Division, Conductive Polymers. P.O.B. 310, FIN- 06101, Porvoo, Finland. "Eletrically Conductive Polypropilene-Polyaniline Blend in ESD Protection". **EOS/ESD Symposium 95-229**.
- [10] AN MD e DI, Medical Device e Diagnóstico Industry Magazine MDDI Article Index - Medical Plastics and Biomaterials, Disponível em: <http://www.decivelink.com/mddi/archive/99/01/009.html>. Acesso em 28 de Set. 2000.
- [11] FAEZ, R.; REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; DE PAOLI, M.A. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações Eeetromagnéticas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.10, nº 3, p.130-137, 2000.
- [12] AGBOR, N.E.; PETTY, M.C.and MONKMAN, A.P. "A .P.Polyaniline thin films for gas sensing". **Sensors and Actuators**, Lausanne, v.B28, p.173-179, 1995.
- [13] INONE, P.C. **Propriedades de transporte e morfologia de filmes de poliuretano**. São Carlos, SP, 1991. 132 p. Dissertação (Mestrado).- Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- [14] CLARO NETO, S.; **Caracterização térmica e viscoelétrica de resinas poliuretanas derivadas de óleo de mamona**. Tese (Doutorado), São Carlos, 1997 - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [15] MATTOSO, L.H.C. Plásticos que conduzem eletricidade: ficção ou realidade. **Polímeros: ciência e tecnologia** - p.6-10, Jul/Set - 96.
- [16] MAC DIARMID, A. G.; Syntetic Metals a novel role for organic polymers (Nobel Lecture). **Angewandte. Chemie.**, Weinheim, v. 40, p.2581-2590, 2001.



- [17] ANANDA, J.; PALANIAPPAN, S., and SATHYANARAYANA, D.N. Conducting Polyaniline blends and composites; **Progress Polymer Science**, Elmsford, vol.23, p.993-1018, 1998.
- [18] MASTERS, J.G.; SUN, Y.; MAC DIARMID, A.G.; EPSTEIN, A. J. "Polyaniline: allowed oxidation states". **Synthetic Metals**,. Lausanne, v.41-43, p.715, 1991.
- [19] MACDIARMID, A .G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.; and EPSTEIN, A.J ,. **Syntetic Metals**, Lausanne, v.18, p.285, 1987.
- [20] BANERJEE, P. Electrically conductive interpenetrating network composites of pylaniline and carboxymethylcellulose, **European Polymer Journal**, v.34, n.10, p.1557-1560, 1998.
- [21] MATTOSO, L.H.C. **Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados**, São Carlos, 1993 Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos.
- [22] HUANG, W.S.; HUMPHREY, MACDIARMID, A.G.; Polyaniline a novel conducting polymer. **Journal Chemical Society. Faraday Transations**, Cambridge, v.82, p.2385, 1986
- [23] MACDIARMID, A .G., Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, SP, 5-8 Outubro de 1993). P.544- 553.
- [24] FU, Y. R.A .WEISS, Protonação of polyaniline with lightly sulfonated polystyrene; **Syntetic Metals**, Lausanne, v.84 , p.103-104, 1997.
- [25] CAMPOLI, C.S. **Preparação e Caracterização de Blendas de Polianilina com Poliuretano**, Ilha Solteira, 2001, 60p. 2001. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista.



- [26] ALBUQUERQUE, J.E., MATTOSO, L.H.C., BALOGH, D.T., FARIA, R.M., MASTERS, J.G., MACDIARMID, A.G., A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines; **Syntetic Metals**, Lausanne, v.113, p.19-22, 2000.
- [27] BUDINSKI G. K. & BUDINSKI K. M.; **Engineering materials**, proprieters and selection", 7ª edição, Prentice Hall, 2002, p.125-126.
- [28] PAASI, J.; NURMI, S.; VUORINEN, R.; STRENGELL, S.; MAIJALA, P.; Performance of ESD protective materials at low relative humidity, **Journal of Eletrostatics**, v.51-52, p.429-434; 2001.
- [29] MALMONGE, J.A; "Preparação, caracterização e estudo do mecanismo de transporte de cargas em blendas do copolímero P(VDF-TrFE) com POLI(O-Metoxianilina)". São Carlos- SP, 1997.77p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [30] SMITS,F.M. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe; **The Bell System Technical Journal**, New York, p.711, 1958.
- [31] SILVERSTERN, R.M. & BASSLER, C.G. & MORRIL, T.C.; "Identificação Espectométrica de Compostos Orgânicos", **Editora Guanabara Koogan S.A.**, 3ª edição, p.87-97, 1979.
- [32] SAPURINA, I.; RIEDE, A.; STEJSKAL, J. In-situ polymerized polyaniline films 3. Film formation. **Syntethetic Metal**, Lausanne ,V.123, 503-507, 2001.
- [33] JOB, A. E.; HERRMANN, S.P.; VAZ, D.O.; MATTOSO,L.H.C. Comparison between different conditions of the chemical polymerization of polyaniline on top of pet films. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.79,p.1220-1229, 2000.
- [34] MAC DIARMID, Epstein A . J. Secondary doping in polyaniline. **Syntetic Metals**, Lausanne, v. 69, p. 85-95; 1995.



- [35] BYUN, S.W. Thermal stability studies of transparent conducting polyaniline composite films on their conductivity and optical spectra. **Polymer Science**, Oxford, Vol.56, 425-431, 1995.
- [36] JEEVANDA,T.; BEGUM, M.; SIDDARAMAIAH. Studies on polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks. **European Polymer Journal**, New York, v. 37, p.1213- 1218, 2001.
- [37] PINHO, M.S; DEZOTTI, M.; GORELOVA,M.; SOARES, B.G. Electroconducting composites based on polyaniline and monomer- swollen polychloroprene. **Journal of applied Polymer Science**, New York, v.71; p.2329-2334; 1999.
- [38] YANG J.; HOU, J.; XU, M.; WAN, M.; "Substituted polyaniline-polypropylene film composites: preparation and properties". **Synthetic Metals**, Lausanne , v.80, p. 283-289, 1996.
- [39] WAN M.; LI, M.; LI, J.;LIU, Z.; "Transparent and Conducting Coatings of Polyaniline Composites";. Elsevier Science, **Thin Solid Films**, Lausanne, v.259, p.188-193, 1995.





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

