UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos-IFSC
Instituto de Química de São Carlos-IQSC
Escola de Engenharia de São Carlos-EESC

USP/IFSC/SBI
8-2-001217

ESTUDOS EM FILMES DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) RECOBERTO COM POLIANILINA CONDUTORA

Aldo Eloizo Job

Tese apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, do IFSC, IQSC e da EESC, São Carlos, para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: *Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso*
Co-Orientador: *Prof. Dr. José Alberto Giacometti*

São Carlos - SP
1998

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Job, Aldo Eloizo

Estudos em filmes de Poli(tereftalato de etileno) recoberto com polianilina condutora/Aldo Eloizo Job. São Carlos,1998.

126 p.

Tese (Doutorado) – Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, do IFSC, IQSC e da EESC, São Carlos, 1998.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

1.Síntese e caracterização. 2. Dopagem por descarga corona. I. Título.

Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ALDO ELOIZO JOB** APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22/05/1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior (IFSC-USP)

Prof. Dr. Luis Antonio Pessan (UFSCar)

Prof. Dr. Elias Hage Júnior (UFSCar)

Prof. Dr. Yoshio Kawano (IQ-USP)

Dedico este trabalho à minha esposa Ângela,
aos meus filhos José Neto e Pedro Henrique,
aos meus pais Zeza Job e Adelina, sogros
Antonio Hernandes e Encarnação, irmãos,
cunhados, sobrinhos e amigos sinceros.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, pela orientação, ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti, pela co-orientação e pela grande amizade e confiança.

Aos Professores do Grupo de Polímeros pela colaboração, durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Profª. Dra. Mariângela Tassinari pelo convívio no desenvolvimento do projeto PAE como seu monitor.

À secretária Rosângela M. Marcondes de Oliveira e aos técnicos do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross", Dra. Débora Terezia Balogh, Ademir Soares, Níbio José Mangerona e José Roberto Bherto pela amizade e eficiência nos trabalhos prestados.

Aos amigos Mauro M. Costa e Jorge Tomioka pela convivência, pelo constante apoio e discussões.

Aos colegas Josmary R. Silva, Sarita V. Melo, Rodrigo F. Bianchi, Haroldo Nagashima, Célio Wisniewski, Walterley, Paulo e Maria Raposo e a todos os outros que colaboraram.

Ao DEMa-UFSCar, Profª. Dra. Maria Zanin pela amizade e pelo uso do equipamento de testes de rigidez dielétrica. Aos colegas Gerson Mantovani, Baltus, Marcelo Ueki, Adriana Catelli, à secretária Malú pela convivência e colaboração. Ao João Castral pelas análises de TGA. À Profª. Dra. Abigail Lisbão Simal pelo uso do DMTA.

Ao CNPDIA/EMBRAPA, Dr. Luiz A. Colnago, Dr. Paulo S. P. Herrmann, Dr. Rubens Bernardes Filho, pela amizade e colaboração no uso do microscópio de força atômica. Funcionários e colegas pela convivência, pela organização, eficiência e pelo apoio concedido.

Aos colegas professores do Instituto de Física da UFG, da PUC de Goiás e do Departamento de Física da UFMT.

À RHODIA-STER FILMES LTDA por fornecer os filmes de PET para realização deste trabalho.

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS i

LISTA DE TABELAS vi

RESUMO vii

ABSTRACT viii

1.0 - CONCEITOS BÁSICOS 1

1.1- Poli(tereftalato de etileno) - PET 1

1.1.1- Polimerização 1

1.1.2- Morfologia 2

1.1.3- Célula unitária 3

1.2- Polímeros Condutores 4

1.2.1- Polianilina 7

1.2.2- Estado de oxidação 7

1.2.3- Síntese e preparação 8

1.2.4- Mecanismo de dopagem 9

1.3- Compósitos com Polímeros Condutores 12

2.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 16

2.1- Introdução 16

2.2- Materiais 16

2.2.1- Reagentes 16

2.2.2- Substrato 16

2.3- Preparação dos compósitos PET/PANI - Solução 17

2.3.1- Preparação do Compósito usando a síntese química convencional (2 horas a 0°C) 18

2.3.2- Preparação do compósito usando a síntese química convencional diluída (temperatura ambiente) 19

2.4- Preparação dos compósitos PET/PANI - Vapor (S.Q.V.).....20

2.5- Métodos experimentais.....21

2.5.1- Medidas de condutividade elétrica.....21

2.5.2- Medidas de adesão.....22

2.5.3- Espectroscopia no UV-Vis-NIR.....22

2.5.4- Difratometria de raios-X.....22

2.5.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....23

2.5.6- Microscopia de força atômica (AFM).....23

2.5.7- Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....23

2.5.8- Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA).....23

2.5.9- Análise termo-gravimétrica (TGA).....23

2.5.10- Corrente de despolarização termo-estimulada (TSDC).....24

2.5.11- Rigidez dielétrica.....24

2.5.12- Microscopia óptica (MO).....25

3.0 - CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO.....26

3.1- Influência das condições de síntese nas medidas de adesão e condutividade.....26

3.2- Medidas do potencial de circuito aberto (V_{oc}).....30

3.3- Espectroscopia UV-Vis-NIR - Monitoração da espessura da camada de PANI depositada.....32

3.4- Medidas de condutividade.....34

3.5- Determinação da densidade da polianilina depositada na síntese SQCDTA(4:1).....36

3.6- Transparência do compósito.....41

4.0 - MORFOLOGIA DO COMPÓSITO PET/PANI.....43

4.1- Microscopia óptica (MO).....43

4.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....44

4.3- Microscopia de força atômica (AFM).....51

4.4- Difratometria de raios-X.....58

5.0 - COMPORTAMENTO TÉRMICO 60

5.1- Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) 60

5.2- Análise termo-dinâmico-mecânicas (DMTA) 62

5.3- Análise termo-gravimétricas (TGA) 64

5.4- Corrente de despolarização termo-estimulada (TSDC) 66

5.5- Estabilidade da condutividade elétrica 67

6.0 - DOPAGEM DA POLIANILINA POR DESCARGA CORONA 70

6.1- Introdução 70

6.2- Preparação das amostras e o sistema de corona 71

6.3- Cinética de dopagem da PANI por descarga corona positiva e negativa, por UV-Vis-NIR 72

6.4- Condutividade elétrica 77

6.4.1- Condutividade com o tempo de descarga 77

6.4.2- Descarga corona em diferentes umidades relativas 78

6.4.3- Descarga corona em diferentes temperaturas 79

6.4.4- Estabilidade da condutividade elétrica 80

6.5- Dopagem localizada 83

6.6- Morfologia da polianilina dopada por descarga corona 84

6.7- Teste de solubilidade do filme de PANI dopadas com descarga corona 87

7.0 - RIGIDEZ DIELÉTRICA 90

7.1- Introdução 90

7.2- Materiais e Métodos 91

7.2.1- Distribuição de Weibull 92

7.3- Resultados e discussões 93

8.0 - CONCLUSÃO 99

9.0 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 101

APÊNDICE A 102

APÊNDICE B 113

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura cristalina do PET e a conformação das moléculas do cristal [2]. 3

Figura 1.2 - Relação entre a condutividade de base de esmeraldina parcialmente protonada com o pH de equilíbrio da solução dopante de HCl [8]. 10

Figura 1.3 - Esquema da formação da banda de condução em polianilina..... 11

Figura 2.1 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos filmes PET/PANI. 17

Figura 2.2 - Representação esquemática do método de 4 pontas para a medida da condutividade elétrica dos filmes de compósitos. 21

Figura 2.3 - Esquema dos eletrodos do sistema de rigidez. 24

Figura 3.1 - Potencial em função do tempo de polimerização na síntese SQCDTA, com solução monômero igual a solução oxidante (1:1), com excesso de monômero (4:1), com (4:1) + sal e com (4:1) + ácido benzóico. (eletrodo de platina e de referência ECS). 31

Figura 3.2 - Espectro de absorção para diferentes concentrações das sínteses. Tempo de polimerização de 90 minutos 33

Figura 3.3 - Condutividade elétrica em função do tempo de polimerização das sínteses SQCDTA: com solução monômero igual a solução oxidante (1:1), com excesso de monômero (4:1), com (4:1) + sal e com (4:1) + ácido benzóico. 35

Figura 3.4 - Espectro de absorção da SQCDTA em função do tempo de polimerização..... 37

Figura 3.5 - Densidade da PANI obtida na síntese SQCDTA com o tempo de polimerização..... 38

Figura 3.6 - Resultados do: (a) (%) do ganho de massa, (b) espessura do filme de polianilina no substrato e (c) absorbância, em função do tempo de polimerização. 39

Figura 3.7 - Comportamento da absorção do espectro UV-Vis-Nir em 840 nm com o tempo de polimerização em função do percentual de ganho de massa. 40

Figura 3.8 - Intensidade da absorção do espectro UV-Vis-NIR em 840 nm em função da espessura do filme de PANI. 41

Figura 3.9 - Espectro de Transmitância (%) da SQCDTA com o tempo de polimerização..... 42

Figura 4.1 - Fotografia dos filmes: (a) PET puro, (b) compósito dopado durante a síntese, (c) compósito redopado após o tratamento térmico e (d) compósito desdopado. 44

Figura 4.2 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de PET puro com amplificação de 20.000x. 45

Figura 4.3 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-ES com amplificação de 20.000x. 46

Figura 4.4 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-EB com amplificação de 20.000x. 46

Figura 4.5 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-ES-TT, tratado termicamente a 200°C por duas horas, Amplificação de 20.000x. 47

Figura 4.6 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-ES estirado com o dobro do tamanho original, com amplificação de 20.000x. 48

Figura 4.7 - Fotografia obtida por MEV do perfil do filme do compósito PET/PANI-ES, estirado a temperatura ambiente até o rompimento, com amplificação de 2.000x. 48

Figura 4.8 - Fotografia obtida por MEV do perfil do filme do compósito PET/PANI ES, estirado a temperatura ambiente até o rompimento, com amplificação de 10.000x. 49

Figura 4.9 - Fotografia obtida por MEV da superfície do filme do compósito PET/PANI-HCl com a polianilina retirada do substrato com fita adesiva, com amplificação de 20.000x 49

Figura 4.10 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI, tratado termicamente a 200°C por duas horas, e estirado com o dobro do seu tamanho original. Amplificação de 1.000x. 50

Figura 4.11 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-ES-TT, tratado termicamento a 200°C por duas horas e estirado o dobro do tamanho original. Amplificação de 20.000x. 51

Figura 4.12 - Imagem do filme de PET puro obtida por microscopia de força atômica, em 3D, numa área aproximadamente de $(700\ nm)^2$. 52

Figura 4.13 - Imagem obtida por microscopia de força atômica numa área aproximadamente de $(500\ nm)^2$, do filme de polianilina depositado sobre o PET, formando o compósito PET/PANI-ES. 53

Figura 4.14 - Perfil da linha 130 da imagem 4.12 Ilustrando a medida da largura de um glóbulo da polianilina. 54

Figura 4.15 - Filme do compósito PET/PANI-ES com uma parte da polianilina destacada do substrato, área de (50 μm)^2 e destaque da área de análise da medida da espessura do filme de polianilina. 55

Figura 4.16 - Vista tridimensional do degrau do filme de polianilina formado na supefície do substrato, área de (20 μm)^2....55

Figura 4.17 - Ilustração do método de medida da espessura do filme de polianilina no substrato. 56

Figura 4.18 - Imagem do filme de compósito PET/PANI-EB obtida por microscopia de força atômica numa área aproximadamente de (500 nm)^2. 57

Figura 4.19 - Imagem do filme de compósito PET/PANI-ES-TT obtida por microscopia de força atômica numa área aproximadamente de (500 nm)^2. 57

Figura 4.20 - Difratograma de raios-X dos filmes de PET puro, PET/PANI-ES, referente a SQCDTA em vários tempos de polimerização iguais a 0, 10, 60 e 300 minutos e PET/PANI-ES-TT, sobrepostos. 58

Figura 5.1 - Curvas de DSC para os filme de PET puro e para os compósitos dopados e dedopados, enfatizando o ponto de fusão dos filmes. 61

Figura 5.2 - Curvas de DSC para o filme de compósito PET/PANI dopado, enfatizando uma pequena inclinação da linha de base que caracteriza o T_g. 62

Figura 5.3 - Curvas de tan δ para os filmes de PET puro e para os compósitos PET/PANI dopado, desdopado e tratado, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e freqüência de 10 Hz. 63

Figura 5.4 - Curvas de E' (módulo de armazenamento), para os filmes de PET puro e para os compósitos PET/PANI dopado, desdopado e tratado, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e freqüência de 10 Hz. 64

Figura 5.5 – Curvas termogravimétricas de filmes (a) PET puro, (b)PET/PANI desdopado, (c) PET/PANI dopado e (d) PET/PANI tratado termicamente. 65

Figura 5.6 - Medidas de TSDC em amostras de filme de PET puro e filmes de compósitos PET/PANI dopada e desdopada. T_p = 180°C; t_p = 30 minutos; E = 5,0 x 10^4 V/cm; β = 2 °C/min. 67

Figura 5.7 - Influência da temperatura na estabilidade da condutividade da polianilina em função do tempo. Onde, σ_o = valor da condutividade no tempo zero (valor inicial) e σ_t = valor da condutividade no tempo t. 68

Figura 6.1 – Desenho esquemático do triodo de corona, onde:Vc- Fonte de tensão, R- Resistência, Cp- Controlador de potência, T- Termopar e Ct-Controlador de temperatura. 72

Figura 6.2 - Espectro UV-Vis-NIR mostrando a cinética de dopagem da polianilina por descarga corona positiva, t_t = 0.0; 0.25; 0.50; 0.75; 1.0 e 2.0 horas. 73

Figura 6.3 - Espectro UV-Vis-NIR mostrando a cinética de dopagem da polianilina por descarga corona negativa. 74

Figura 6.4 - Distribuição do comprimento de onda (nm) em função do tempo de descarga corona (horas), do espectro de UV-Vis-NIR da cinética de dopagem em ambas as polaridades....75

Figura 6.5 - Monitoramento da corrente de corona (μA) em função do comprimento de onda (nm), mantendo fixo a distância da ponta à grade em 13 mm e a distância da grade à placa em 5 mm, em ambas as polaridades. 76

Figura 6.6 - Comportamento da condutividade elétrica (S/cm) da camada de polianilina dopada com descarga corona de polaridade positiva e negativa em função do tempo de descarga (horas) pelo método de quatro pontas. 77

Figura 6.7 - Influência da umidade relativa do ar no tratamento com descarga corona de filmes PET/PANI. 78

Figura 6.8 - Medidas de condutividade de filmes tratados por descarga corona em diferentes temperaturas e mantendo fixos os parâmetros do sistema. 80

Figura 6.9 - Influência da temperatura na estabilidade da condutividade do compósito PET/PANI dopado com corona. Onde, σ_o = valor da condutividade no tempo zero (0,3 S/cm) e σ_t = valor da condutividade no tempo t. 81

Figura 6.10 - Comparação do estabilidade da condutividade elétrica em função do tempo de tratamento térmico (h) dos filmes PET/PANI dopados com HCl (símbolo menor) e com descarga corona (símbolo maior)....83

Figura 6.11 - Filme de polianilina dopada com descarga corona utilizando uma máscara para formação de trilhas condutoras em isolante. 84

Figura 6.12 - Imagem obtida por AFM do filme de polianilina depositada sobre o filme de PET, dopada com descarga corona. 85

Figura 6.13 - Imagem obtida por AFM do filme de polianilina dopada com descarga corona. 86

Figura 6.14 – Análise qualitativa e quantitativa da imagem obtida por AFM do filme de polianilina dopada com descarga corona numa

área aproximadamente (500 nm)^2 pelo método de análise de área. 87

Figura 7.1 - Desenho esquemático das amostras do compósito PET/PANI com anel de guarda usado nos testes de ruptura elétrica. 91

Figura 7.2 - Resultados experimentais do número de eventos em função do campo elétrico de ruptura para os filmes de (a) PET puro e para os compósitos dopados em solução de HCl com (b) pH = 1, (c) pH = 4, (d) pH = 7 e (e) pH = 10. 94

Figura 7.3 – Distribuições de Weibull para amostras dopadas com HCl com diferente pH. 95

Figura 7.4 – Campo E_γ de ruptura dielétrica em função do pH do ácido dopante do compósito. 95

Figura 7.5a - Figura de Lichtenberg ocasionada pela descarga elétrica com polaridade positiva na superfície do compósito PET/PANI dopado 96

Figura 7.5.b - Ruptura eletrônica seguida de ruptura térmica mostrando a desdopagem da PANI do compósito PET/PANI dopado, amplificação de 500X 97

Figura A.1 - Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de varredura por força - SFM. 106

Figura A.2 - Microscopia eletrônica de um cantiléver de nitreto de silício com agulha acoplada. 107

Figura A.3- Relação de forças que atuam entre a agulha e amostra em função da distância que as separa (Cortesia Digital Instruments) [120]. 110

Figura A.4 - Curva de força pela distância de separação entre a agulha e amostra (Cortesia Park Scientific Instruments)[121] 111

Figura B.1 - Ilustração da técnica TSDC: (a) Campo elétrico versus tempo; (b) Temperatura versus tempo; (c) Corrente elétrica versus tempo 114

Figura B.2 - Ilustração do sistema de medida 115

Figura B.3 - Ilustração da estufa 115

Figura B.4 - A cúpula da estufa 116

Figura B.5 - A base da estufa. 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Condutividade elétrica e adesão do compósito PET/PANI, polimerização de 2 horas, para diferentes condições de sínteses. 27

Tabela 3.2 - Adesão e condutividade após o tratamento térmicos dos filmes obtidos pelo método de SQCDTA (condutividade 9,0±1,0 S/cm), variando a temperatura e o tempo de tratamento..... 29

Tabela 3.3 - Densidade da PANI depositada na síntese SQCDTA. Tempos de polimerização de 6, 10, 60, 120, 180 e 300 minutos. Na última coluna mostra-se as correspondentes intensidades de absorção em λ=840nm..... 38

RESUMO

A obtenção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade tem sido alvo de pesquisa com o objetivo de combinar as propriedades de diferentes materiais poliméricos. Neste trabalho foram preparados compósitos de filmes de poli(tereftalato de etileno) (PET) com camadas superficiais do polímero condutor polianilina (PANI). Para obter a camada condutora o filme de PET foi imerso no meio reacional da síntese da PANI, realizada em solução método este freqüentemente empregado para a produção de PANI. Foram otimizados os parâmetros da síntese (temperatura, concentração dos reagentes, tempo de polimerização, etc..) com o objetivo de se obter uma camada de PANI com espessura adequada, condutividade superficial elevada e com boa adesão no substrato de PET. O processo da reação de polimerização foi monitorada pela medida do potencial de circuito aberto e também diretamente pela camada de PANI depositada no PET, através de medidas de espectrocospia UV-Vis-NIR, condutividade elétrica e adesão da camada de PANI. Em condições otimizadas da síntese, realizada a temperatura ambiente durante o tempo de 20 minutos, pode-se obter camadas de PANI com condutividade da ordem de 10 S/cm, boa adesão ao substrato de PET e com razoável transparência óptica. Os compósitos obtidos nas condições otimizadas foram caracterizados usando-se microscopia por SEM, microscopia óptica, microscopia AFM, difratogramas de raios-X, DSC, análise DMTA, análise TGA, correntes termo estimuladas, medidas de ruptura elétrica, medidas de adesão e solubilidade da camada de PANI. Verificou-se também que o tratamento térmico dos compósitos melhora a adesão da camada de PANI ao substrato de PET. Foi descoberto um novo método para dopar as camadas condutoras de PANI no qual o compósito desdopado é tratado por descarga corona. O processo é realizado totalmente a seco e pode-se obter uma condutividade da camada de PANI da ordem de 0,3 S/cm com boa adesão. Observou-se que a eficiência do processo é dependente da umidade relativa do ar na câmara de tratamento e que a estabilidade da condutividade elétrica é melhor que nas amostras dopadas em solução.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

ABSTRACT

Composites with conductive properties have been proposed as materials in which different physical properties of polymers are combined. In this work a composite consisting of surface layers of polyaniline, PANI, deposited on films of poly(ethylene terephtalate), PET, were prepared. In order to deposit the PANI the PET film were immersed in the solution in which the synthesis reaction is carried out. The parameters of the synthesis usually optimized in order to obtain a layer of PANI with enough thickness, high electric conductivity and good adhesion to the PET substrate. The synthesis was monitored by means of open circuit potential and also using UV-Vis-NIR spectroscopy and the electric conductivity of the PANI layer on PET. Using the optimized conditions, at room temperature and polymerization time of 20 minutes, a composite with a surface conductivity of the order of 10 S/cm, good adhesion and a reasonable optical transparence can be obtained. Such composite were characterized employing electron scanning microscope, atomic force microscope, optic microscope, X-rays diffractometry, differential scanning calorimeter, thermal dynamic analysis, thermogravimetric analysis, thermally stimulated depolarization current, electric thermal stability of the conductivity, electric breakdown measurements, adhesion measurements and solubility of the PANI layer. It was also found that the thermal treatment leads to an improvement of the adhesion properties of the PANI layer.

It was found that a corona discharge could be used to dope the PANI layer of a dedoped composite, leading to a new method for doping polymeric materials. Such process is performed under dry conditions and gave a conductivity of the order 0.3 S/cm. The process efficiency is dependent of the relative air humidity of the corona chamber and the thermal stability of the electric conductivity is better when compared with the composites obtained by doping in solution.

1.0 - CONCEITOS BÁSICOS

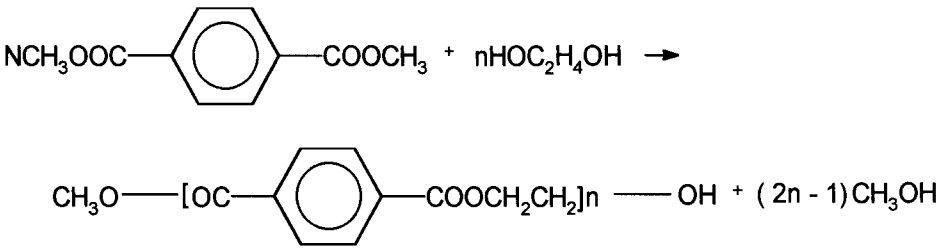
Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os materiais que compõe o compósito polimérico estudado neste trabalho. A nomenclatura, polimerização e morfologia do substrato PET serão mostrados, a ascendência da PANI como polímero condutor, sua síntese, preparação e o mecanismo de dopagem, e uma revisão sobre os métodos de obtenção do compósito PET/PANI.

1.1- Poli(tereftalato de etileno) - PET

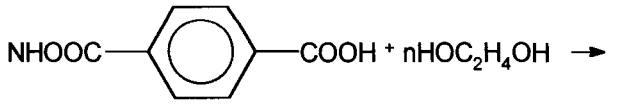
1.1.1- Polimerização

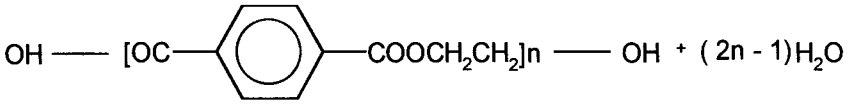
O PET foi introduzido comercialmente em 1944. É um dos principais plásticos de engenharia de uso geral. Ele tem sido designado por várias siglas como PETP, poliester saturado, e, possui várias denominações comerciais tais como: Dacron, Tergal, Terylene, Mylar, Terphane e outros. Atualmente existem mais de trinta fabricantes e os mais conhecidos no Brasil são a DuPont e a Rhodia.

O PET é obtido através da polimerização por mecanismo em etapas. Estas reações ocorrem na presença de catalisadores (metais, óxidos metálicos e sais) a 275 °C à vácuo [1]. Por exemplo, o Dacron é obtido através da reação do etileno glicol com o tereftalato de dimetila formando o metanol como sobproduto:



Outra reação de síntese, do Terylene, é feito através da reação do ácido tereftálico com etileno glicol, formando água como subproduto:

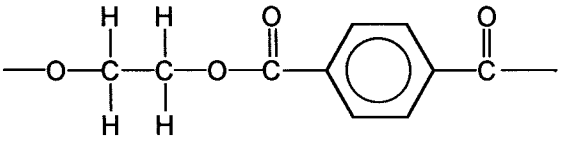




1.1.2- Morfologia

Estrutura química

A unidade repetitiva do PET é constituída de uma seqüência alifática e um anel benzênico de acordo com a representação abaixo:



A seqüência alifática causa uma fraca interação entre as cadeias poliméricas. O grupo p-fenileno causa o enrijecimento da cadeia polimérica resultando em elevada temperatura de transição vítrea (T_g ~ 80 °C) para filmes amorfos e elevada temperatura de fusão (T_m ~ 265 °C) para filmes semicristalinos.

O filme de PET apresenta excelente resistência mecânica, térmica e química sendo possível obtê-lo no estado amorfo, parcialmente cristalino e orientado ou altamente cristalino. A estrutura molecular do PET fornece os requisitos essenciais para a formação de filmes e fibras pois possui cadeias poliméricas lineares, simetria, alta massa molar, além de um certo grau de rigidez da cadeia. Por causa da rigidez e da fraca atração entre as cadeias o PET não cristaliza de imediato. O filme ou a fibra de PET podem ser obtidos na forma amorfa quando resfriados rapidamente a partir do fundido. Entretanto, a medida que filmes ou fibras são estirados ocorre a orientação e a cristalização do PET. No processo de estiramento, tanto os filmes quanto as fibras passam através de dois rolos, sendo o segundo mantido numa velocidade de rotação maior que o primeiro. A razão entre as velocidades dos rolos caracteriza a razão de estiramento e pode variar de 2 a 6 para o PET.

1.1.3- Célula unitária

A célula unitária do PET semicristalino é próxima a do tipo ziguezague planar com o grupo p-fenileno no plano do ziguezague, conforme apresentado na Figura 1.1. Uma distorção ocorre ao longo do eixo da cadeia; a medida que o grupo faz um ângulo suave com os eixos pela rotação em torno da ligação C-O; de modo a permitir empacotamento das cadeias [2]. A célula unitária do PET é triclínica e suas dimensões são:

a = 4,56 Å	$\alpha = 98,5^{o}$
b = 5,94 Å	$\beta = 118^{o}$
c = 10,75 Å	$\gamma = 112^{o}$

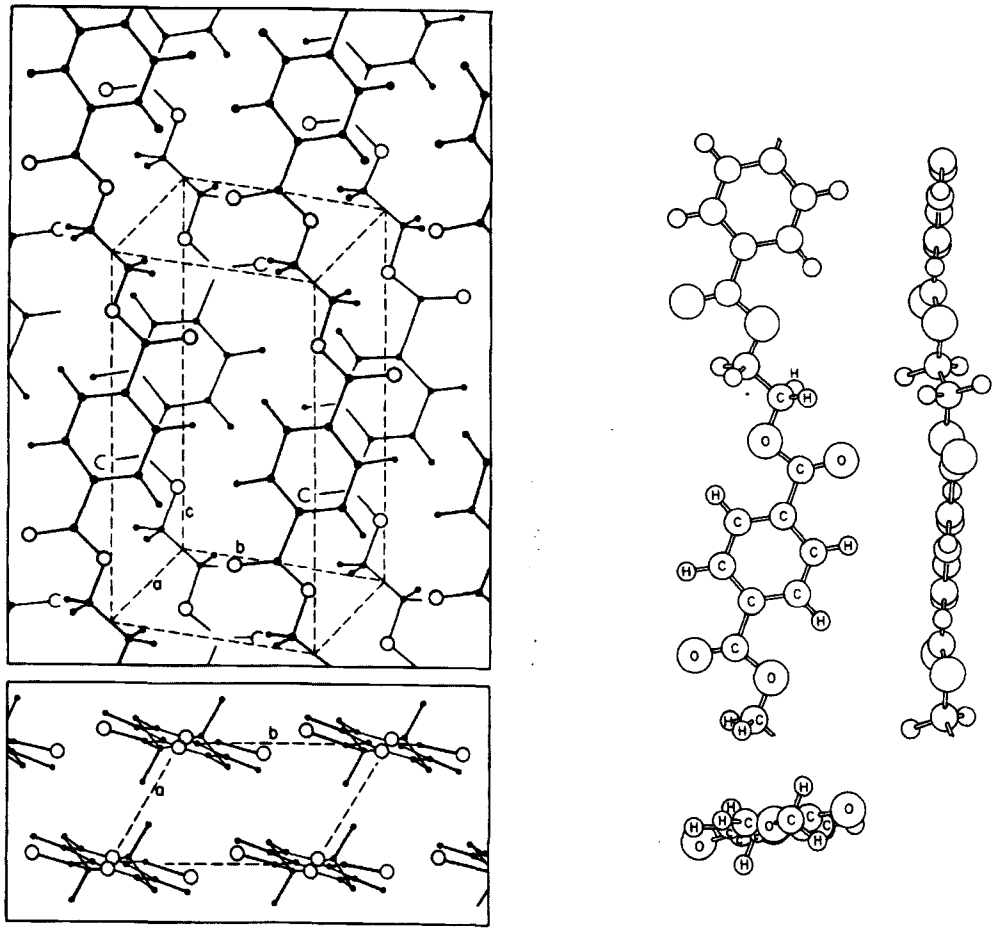


Figura 1.1 - Estrutura cristalina do PET e a conformação das moléculas do cristal [2].

1.2- Polímeros Condutores

A descoberta do primeiro polímero condutor, conforme descreve o Dr. Hideki Shirakawa, aconteceu por acaso. No início da década de 70, no laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, ele estava tentando sintetizar poliacetileno a partir do acetileno comum. O polímero já havia sido sintetizado em 1955 na forma de um pó escuro, porém muito pouco se sabia sobre este material. Nesta oportunidade, obteve-se pela primeira vez um filme brilhante, prateado e flexível. A descoberta ocorreu por acidente, pois ao conferir os cálculos referentes as reações químicas verificou-se que a quantidade de catalisador utilizado tinha sido 1000 vezes maior do que o calculado. Assim, o poliacetileno podia ser produzido na forma de filmes auto sustentados.

Em 1976, Alan G. MacDiarmid visitou o laboratório do Dr. Shirakawa e começaram os estudos com o poliacetileno como um possível metal sintético. MacDiarmid, Universidade da Pensilvânia, e seus dois colaboradores, Shirakawa e Alan J. Heeger, demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condutividade elétrica em plásticos. Ao dopar um poliacetileno com iodo, o filme prateado se transformou em um filme com brilho metálico dourado, com a condutividade aumentada de seis ordens de grandeza, chegando a 50 S/cm. Atualmente o poliacetileno pode atingir níveis de condutividade elétrica próximas ao do cobre, ou seja 1000.000 S/cm, porém a sua estabilidade química e suas propriedades mecânicas ainda deixam muito a desejar e com poucas perspectivas de melhoria.

Por outro lado, devido ao potencial tecnológico de polímeros condutores, não cessaram as pesquisas nesta área. Inúmeros outros polímeros apresentam o mesmo fenômeno de condução elétrica e com estabilidade química, propriedades mecânicas e processabilidade significativamente superior a do poliacetileno (comparável aos polímeros termoplásticos convencionais). Alguns exemplos são o politiofeno, o poli(para-fenileno), o polipirrol e a polianilina. A. J. Epstein estima que os níveis de condutividade da polianilina podem atingir ordem de 100.000 S/cm

(próximo ao do cobre), onde cerca de apenas 1% dos portadores de carga disponíveis na polianilina participam efetivamente do processo de condução, sendo os outros estando localizados por imperfeições e defeitos do material.

Embora os níveis de condutividade dos polímeros ainda estejam bem abaixo daquela dos metais comuns e o custo de produção ainda alto, as propriedades destes polímeros são bastante promissoras e potencializam várias aplicações tecnológicas. As principais aplicações seriam eletrodos para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz, capacitores, proteção contra corrosão de metais, recobrimento condutor para fibra têxteis e para eliminação de carga estática em microeletrônica, dispositivos eletroquímicos e eletrocrômicos, blindagem eletromagnética, dispositivos eletrônicos moleculares, transdutores para robótica, células fotovoltáicas, litografia e dispositivos para óptica não linear. A polianilina e o polipirrol apresentam excelentes propriedades para detecção de vários gases e/ou vapores (clorofórmio, hexano, metanol, benzeno, acetona, etc), já sendo desenvolvido em nível industrial o chamado "nariz eletrônico". Acredita-se que a cadeia polimérica interage especificamente com o gás sofrendo uma mudança conformacional que provoca uma alteração característica na sua condutividade. Outros tipos de sensores químicos, térmicos, biológicos, e de radiação (raios-X e raios-γ) de umidade e de pH também são possíveis. Similarmente, já foi demonstrado o uso de polianilina como membrana que apresenta alta seletividade para separação de gases como H_2, N_2, O_2, CO_2 e CH_4. Saliente-se que a polianilina condutiva é bastante efetiva para blindagem contra interferência eletromagnética pois é um ótimo absorvedor da radiação eletromagnética. Para estas aplicações, demonstrou a ser suficiente um filme fino e transparente de apenas 10 μm (com eficiência acima de 40 dB), o que é de grande uso em microcomputadores, telefones celulares e microcircuitos eletrônicos. Outra aplicação a ser destacada é que a polianilina pode funcionar como protetor contra corrosão de uma superfície exposta de aço.

Alan J. Heeger demonstrou a propriedade mais notável destes materiais: o uso como materiais para laser. Heeger já havia demonstrado há poucos anos atrás que o poli(fenileno vinileno) - PPV, possui excelentes

propriedades como material emissor de luz, e que juntamente com a polianilina e PET pode ser utilizado para a fabricação de um diodo emissor de luz plástico e flexível, abrindo assim a possibilidade de se construir a tela de televisores com materiais plásticos.

A conferência de polímeros condutores (International Conference on Science and Tecnology of Synthetic Metals-1996), a maior da área, foi marcada pelo sucesso e pelas descobertas inovadoras que se sucederam a cada ano. Um destaque especial teve a Zipperling, que anunciou já ter obtido o retorno financeiro do investimento de mais de 10 anos de pesquisas em polímeros condutores. O produto anticorrosivo de polianilina que, segundo a empresa, oferece proteção contra corrosão a diferentes tipos de metais muito superior à maioria dos materiais disponíveis no mercado.

Além disso, alguns dos polímeros condutores podem ser processados na forma de filmes e fibras, sozinhos ou com uma variedade de polímeros (ABS, PEBD, PP, PS, SEBS, SBS, Náilons, PET, PVC, etc) para formar blendas e compósitos que associam as propriedades dos polímeros convencionais com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes a dos metais e semicondutores. Várias indústrias têm se dedicado ao desenvolvimento de blendas e compósitos de polímeros condutores com termoplásticos comerciais, para a substituição de outros tipos de cargas condutivas como o negro de fumo. As polianilinas se destacam nesta área por ser processadas pelas técnicas convencionais e apresentarem uma baixíssima composição de percolação, ou seja, para vários plásticos a adição de apenas 1% de polianilina dopada é suficiente para promover o aumento de condutividade elétrica. Estas blendas atingem facilmente os níveis de condutividade desejáveis para aplicação antiestática (faixa de 10^{-5} S/cm a 10^{-9} S/cm) chegando em alguns casos aos níveis desejáveis para eliminação de interferência eletromagnética (1 S/cm). Um bom exemplo é a Eeonyx, que está desenvolvendo blendas de polianilina e polipirrol com náilons, polipropileno, PET, ABS e PVC. Blendas com outros polímeros tais como polietileno, SEBS, SBS, PVDF, com o PVDF e copolímeros com trifluoretileno, PS e borrachas também foram produzidas com sucesso por outros pesquisadores.

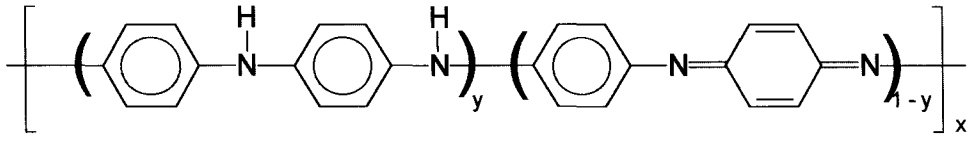
1.2.1- Polianilina

Dentre os polímeros condutores de eletricidade, a polianilina (PANI) tem obtido grande interesse, devido as suas propriedades [3-4], tais como: facilidade de dopagem, estabilidade ambiental no estado dopado, baixo custo das matérias primas, solubilidade, processabilidade, etc.

A anilina foi descoberta por volta de 1860 em estudos da oxidação do monômero sobre fibras de algodão, sendo então chamada de anilina negra [5]. A anilina é também utilizada na produção de corantes sintéticos do grupo azo, (-N=N-) com uma grande variedade de cores, dependendo da estrutura obtida. No entanto, somente a partir de meados da década de 80 o interesse no estudo da polianilina como polímero condutor se acentuou.

1.2.2- Estado de oxidação

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química básica é dada por uma fórmula geral:



composta por y e (1-y) unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 e 0, onde os estados de oxidação obtidos são designados por leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente. Os oligômeros e polímeros derivados de anilina possuem uma variedade de cores: amarelo, verde claro, verde, azul e violeta, dependendo do seu estado de oxidação e protonação [6].

1.2.3- Síntese e preparação

A polianilina pode ser preparada pela oxidação direta do monômero utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou pela oxidação eletroquímica sobre eletrodos de diferentes materiais inertes [4,7,8]. A síntese química produz um polímero de alto peso molecular e alta pureza, na forma de um pó verde, que também, pode ser depositada sobre superfície "in situ" por polimerização via absorção. O uso de técnica da medida do potencial em circuito aberto do filme permite monitorar a polimerização, ajudando identificar a formação de produtos intermediários e o final da reação [9].

O baixo custo do monômero, aliado à facilidade de síntese e dopagem, faz que a polianilina seja economicamente viável, sendo inclusive comercializada por algumas indústrias [10,11,12,13,14].

A síntese química pode ser feita utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes [$(NH_4)_2S_2O_8$, MnO_2, Cr_2O_4, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$] e meios ácidos (inorgânicos: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HPF_6, poliácidos: PVS, PSS e funcionalizado: CSA, DBSA). O sistema mais comum é o peroxidisulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. As concentrações de monômeros utilizadas variam entre 0,01 a 2 Molar. A razão molar do agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. No entanto, GÈNIES et al. [15] propuseram que pode ocorrer a degradação do polímero, se uma quantidade muito grande de oxidante for usada. Isto explica a fraca solubilidade e as dificuldades na análise química elementar.

MACDIARMID et al. [16], obtiveram a polianilina analiticamente pura (>99%) utilizando-se anilina em excesso, com uma razão molar de agente oxidante por monômero igual a 0,25. Esta síntese produz um precipitado na forma de um pó verde escuro, classificado pela composição química como sal de esmeraldina, no qual 42% de todos os átomos de nitrogênio do polímero se encontram protonados, independentemente de serem aminas ou imina. Este polímero pode ser desprotonado em solução

aquosa de hidróxido de amônio (0,1 a 0,5 M) resultando na base de esmeraldina, que é um pó azul escuro com brilho metálico. A esmeraldina tem despertado grande interesse devido a sua condutividade, 1 a 5 S/cm, após a protonação em solução de HCl 1,0 M. É interessante observar que, diferentemente de outros polímeros condutores, para a PANI foi desenvolvido um método de síntese de polímeros de peso molecular alto e controlável numa ampla faixa [17,18].

O método de síntese de MACDIARMID permitiu, pela primeira vez, a obtenção de um polímero condutor (não substituído) completamente solúvel em solventes orgânicos. Isso tornou possível o processar a PANI em solução. Mais tarde descobriu-se também que dopado com ácidos funcionalizados, este polímero se torna solúvel em uma grande variedade de solventes (clorofórmio, decalina, DMSO, clorobenzeno, etc), o que é uma enorme vantagem em termos tecnológicos, pois possibilita o processamento da PANI diretamente no estado condutor.

1.2.4- Mecanismo de dopagem

A polianilina forma uma classe de polímeros condutores e tem sido extensivamente estudada por apresentar boa estabilidade ambiental e poder ser modificada pelo estado de oxidação da cadeia principal e facilmente dopada por protonação [19,20,21,22,23,24,25,26]. A protonação da base de esmeraldina (azul) em solução aquosa de HCl 1,0 M (pH ~ 0) aumenta a condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação de sal hidrocloreto de esmeraldina (verde, forma dopada). A relação da condutividade da polianilina [23,24] com pH final da solução de HCl na qual a base de esmeraldina foi equilibrada, é apresentado na Figura 1.2.

A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre por tratamento semelhante em solução aquosa básica (NH_4OH 0,1 M). A base de esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante,

diferindo de todos os outros polímeros condutores [27,28,29] por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica.

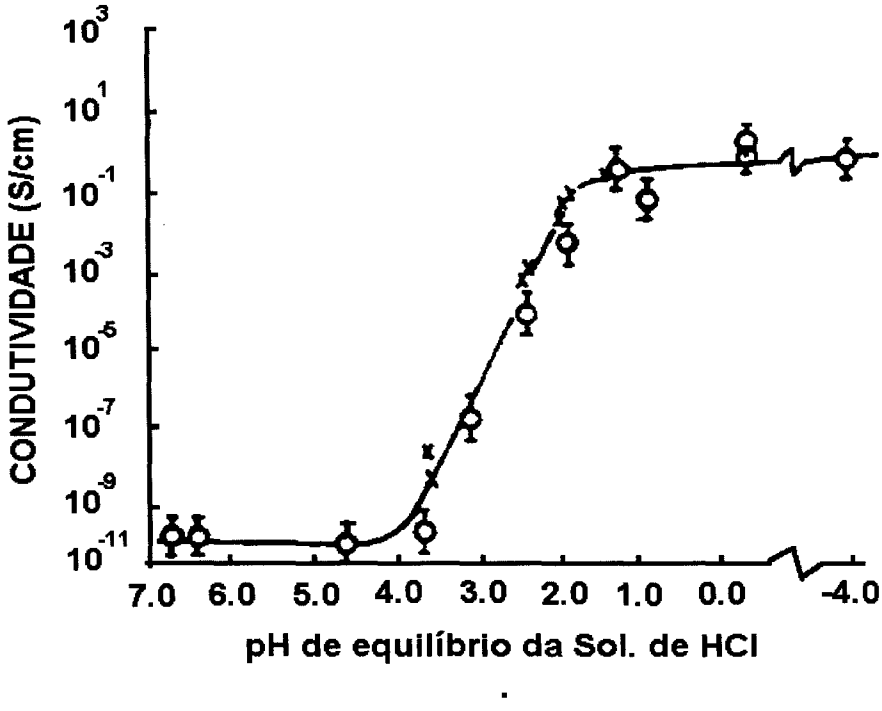


Figura 1.2 - Relação entre a condutividade de base de esmeraldina parcialmente protonada com o pH de equilíbrio da solução dopante de HCl [8].

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica [3,24] mostraram que a polianilina quando protonada 50% é fortemente paramagnética e que a suscetibilidade magnética de Pauli, independente da temperatura, aumenta linearmente com o grau de protonação. Estes estudos indicaram que a polianilina dopada (Figura 1.3) é formada por cátion radical de poli(semiquinona), que origina uma banda de condução polarônica.

Outros polímeros condutores [31,32] possuem, em geral, íons de carbono; porém, o sal de esmeraldina difere destes se apresentando como um polímero com íons de nitrogênio, no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio.

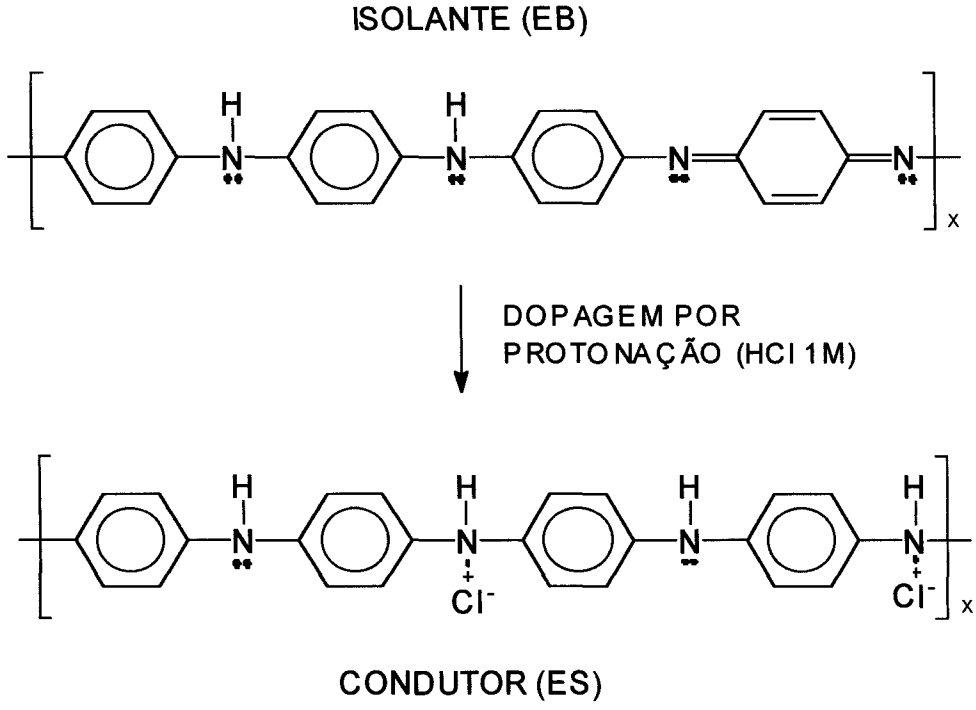


Figura 1.3 - Esquema da formação da banda de condução em polianilina.

Estudos [30,31] sugerem que a protonação da polianilina não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes. Propõe-se que estas ilhas condutoras possuem a característica especial de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras, onde os polarons são formados por injeção de carga. A altos níveis de dopagem os polarons tendem a se combinar para formar bipolarons, porém a formação deles é impedida por desordem ou defeitos associados aos finais de cadeias. A desordem das cadeias poliméricas deve ser considerada na descrição do mecanismo de condução, sendo função das condições de preparação destes polímeros. Outra proposição apresentada na literatura [32] afirma que, o fator determinante no transporte de carga elétrica na polianilina dopada é a resistência interpartícula. O termo dominante da resistência provém da barreira de transferência de elétron que ocorre interpartículas, e não de efeitos intra e intermoleculares.

1.3- Compósitos com Polímeros Condutores

Compósito é a combinação de dois ou mais materiais apresentando fases distintas e combinado de forma a adquirir estruturas que podem manter as propriedades de cada componente. Os constituintes podem ser orgânicos, inorgânicos ou metálicos (sintético ou natural), em forma de partículas, fibras, filmes, espumas, etc.. Os compósitos poliméricos têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisas, tanto pela importância científica em se entender o novos fenômenos desses materiais mistos como pelo potencial em aplicações tecnológicas. Por exemplo, as blendas podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com propriedades elétricas, óticas e magnéticas semelhante as dos metais e semicondutores inorgânicos.

Portanto, a partir do conhecimento dos métodos de preparação e das propriedades de polímeros condutores há interesse na preparação de compósitos, onde um dos componentes seja um desses polímeros (como a PANI) e o outro um termoplástico de uso geral [33,34,35,36,37,38,39,40].

O uso de filmes de poli(tereftalato de etileno) - PET como substratos para a produção destes compósitos é certamente de grande interesse industrial, principalmente em embalagens antiestáticas. C. Li [33] utilizou um filme de PET estirado axialmente (duas vezes) e com espessura de 10 μm, altamente transparente (92% de transmitância em 633 nm) para a preparação do compósito PET/PANI. O compósito foi obtido pelo método de síntese química de vapor, aonde o filme de PET foi tratado e mantido a temperatura constante de 50 °C por 24 horas e esfriado a temperatura ambiente num dessecador com sílica gel. O filme de PET após seco, foi imerso em anilina pura a temperatura ambiente por um período de 4 horas. Este filme foi exposto em vapor de uma solução aquosa de persulfato de amônio [$(NH_4)_2S_2O_8$ 0,1 M] (usado como agente oxidante) contendo HCl com concentração de 2 mol (pH<1), a temperatura de 30 °C. A anilina absorvida pelo filme de PET foi sintetizada por oxidação química em vapor de ácido, adquirindo uma coloração esverdeada. O filme do compósito PET/PANI foi

obtido com deposição da PANI em apenas um lado do filme de PET. A máxima condutividade obtida foi de 0,2 S/cm.

C. Li [34] descreve também a obtenção de compósitos condutores PET e polipirrol (PPy) na forma de filmes, aonde a alta transmitância (acima de 70%) e as boas propriedades condutoras foram requisitos básicos. Neste trabalho, usou-se também o mesmo tipo de filme de PET mas com espessura de 30 μm. Utilizou-se um método de síntese semelhante ao do compósito PET/PANI. O agente oxidante foi a solução de $FeCl_3$ com pH≤1. A síntese do PPy foi feita a temperaturas de 10 °C no tempo de polimerização de 10 horas, o compósito obtido apresentou transparência de 70 e 85% (em 633 nm) e condutividade de 0,10 S/cm. Nenhum outro tipo de caracterização destes compósitos foi realizada [33,34].

O uso de um material têxtil como substrato na formação de compósitos condutores já é há algum tempo conhecido na literatura e continua sendo extensivamente pesquisado. Materiais poliméricos condutores vem sendo empregado na formação destes compósitos, entretanto, apresentam alguns problemas tais como a adesão, a obtenção de uma alta condutividade elétrica, o tingimento individual de cada fibra que compõe o tecido e outros.

Novas técnicas são desenvolvidas para melhorar a qualidade dos compósitos. Kuhn e colaboradores [35,36,37,38], nos últimos 10 anos vem aprimorando as técnicas de obtenção destes compósitos, fazendo análises física e química da superfície do tecido, estudando a adesão da camada condutora em fibras de nylon e PET, apresentando diferentes tipos de agentes dopantes, aumentando o grau de dopagem da camada condutora e a estabilidade ambiental, assim como investigar novas aplicações para estes materiais têxteis.

Em 1989 [35] eles apresentaram o processo de polimerização química utilizando pirrol e anilina em solução aquosa para a formação de polímeros condutores. Neste método, as fibras são imersas no meio reacional de polimerização do polímero condutor (polimerização "in situ") e depositado diretamente no estado condutor (dopado) sobre o substrato. As condições de preparação desses compósitos têxteis, não permitiram a difusão dos

monômeros (anilina e pirrol), bem como dos outros reagentes envolvidos na síntese, nas fibras utilizadas como substrato. Favoreceu-se a formação de um sistema onde o polímero condutor (PANI ou PPy) é depositado sobre a superfície de várias fibras têxteis tais como: Nylon 6, Nylon 6,6 e PET, formando uma camada homogênea e lisa sobre a superfície da fibra. Estes sistemas foram denominados de compósitos têxteis.

Em 1993, Kuhn e sua equipe, apresentaram dois trabalhos de fibras cobertas com PPy e PANI. O primeiro trabalho [36] refere-se ao estudo de adesão da camada condutora na superfície do substrato têxtil e as análises física e química. Usando o método "microbond test" com um sistema de aquisição de dados pelo computador, determinou-se a adesão entre as camadas dos compósitos. A adesão é um fator crítico na aplicação desses compósitos. A espessura de 3 μm da camada do polipirrol polimerizado na superfície do nylon foi medido pela microscopia eletrônica de varredura. Por esta técnica, observou-se a textura da superfície do polipirrol, do poliester e do nylon.

No segundo trabalho de Kuhn [37], é descrito uma nova técnica de análise química do polipirrol, particularmente o grau de dopagem. A polimerização química e eletroquímica do polipirrol indica que a razão da unidade de dopante pela unidade de monômero deve ser entre 1 : 4 e 1 : 3. O agente oxidante usado e o grau de dopagem, tem um efeito significativo na condutividade elétrica e na estabilidade ambiental do produto obtido. Uma aplicação deste compósito têxtil condutor está no excelente uso em dissipação estática, como em filtros de solventes inflamáveis de refinarias. Dentro desta aplicação, a estabilidade ambiental e a excelente dissipação estática é obtida com a resistência de superfície entre 10^3 e 10^6 ohms/sq.

Recentemente (1998), Kuhn e Child [38], publicaram um artigo de revisão sobre materiais têxteis eletricamente condutivos, enfatizando os métodos de deposição do PPy e da PANI aprimorados nos anos passados, como o de polimerização "in situ", quando o monômero é polimerizado quimicamente em soluções aquosas. Enquanto as polimerizações "in situ" são normalmente conduzida em meio aquoso, outros processos podem ser realizados. Vários processos tem sido descritos, por exemplo, o monômero

pode ser aplicado na forma de vapor [41], ou, um substrato poroso pode ser impregnado com monômero e em seguida polimerizado ao ficar exposto na presença de um agente oxidante apropriado [42]. A maior vantagem desses processos é seu potencial de adaptação num processo contínuo que é altamente desejável para aplicação industrial.

As propriedades elétricas de materiais têxteis condutores dependem da massa do substrato. O diâmetro individual da fibra têxtil, a espessura da camada absorvida e o volume intrínseco, determina a condutividade do polímero. A condutividade elétrica de volume para a camada da polianilina em material têxtil é da ordem de 20 S/cm.

Apesar das vantagens do processo de polimerização adaptarem no processo contínuo da industria, ainda existem algumas limitações no processo de dopagem. A dopagem da PANI é feita em solução no meio ácido, isto dificulta a aplicação deste material na microeletrônica que necessita da dopagem a seco na formação de trilhas condutoras .

2.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1- Introdução

Neste capítulo descreve-se as metodologias utilizadas para obter o compósito polimérico condutor e as técnicas de caracterização utilizadas. O objetivo é a otimização do processo de polimerização para obter a formação de uma camada fina, uniforme e condutora de polianilina sobre o substrato.

A seção 2.2 descreve os materiais empregados (reagentes e substrato de poli(tereftalato de etileno) - PET), na seção 2.3 são apresentados os métodos de preparação dos compósitos por síntese "in situ" por solução e na seção 2.4 preparação por síntese "in situ" em vapor . Na secção 2.5 são apresentadas as descrições resumidas das técnicas empregadas para a caracterização do compósito.

2.2- Materiais

2.2.1- Reagentes

Os reagentes usados neste trabalho foram os adquiridos das empresas Merck (ácido clorídrido, persulfato de amônio, hidróxido de amônio e cloreto de cálcio), Aldrich (anilina) e da Synth (ácido benzóico). O solvente usado foi adquirido da empresa Mallickrodt (N-metil-pirrolidona). Todos os produtos possuiam grau de pureza para análise (p.a.).

2.2.2- Substrato

O substrato usado para a preparação do compósito polimérico condutor foi um filme de poli(tereftalato de etileno) - PET. O filme possui excelente propriedade mecânica, apresenta boa regularidade na espessura, estabilidade térmica e transparência, o que lhe proporciona alto desempenho nos processos de transformação sejam mecânicos ou físico-químicos. O filme utilizado é biorientado, composto de multicamadas (três camadas) coextrudadas. O filme foi fornecido pela RHODIA-STER FILMES LTDA, denominado Terphane 19.10, com espessura de 12 μm.

2.3- Preparação dos compósitos PET/PANI - Solução

Os filmes de PET usados como substrato na obtenção de compósitos poliméricos foram lavados com acetona para retirar sujeiras e seco ao ar em temperatura ambiente por 1 hora.

Após a limpeza do substrato, o compósito é obtido segundo o procedimento descrito no desenho esquemático apresentado na Figura 2.1. O filme de PET é inserido no meio reacional da síntese da PANI (vapor, solução) logo após a mistura da solução oxidante na solução monômero.

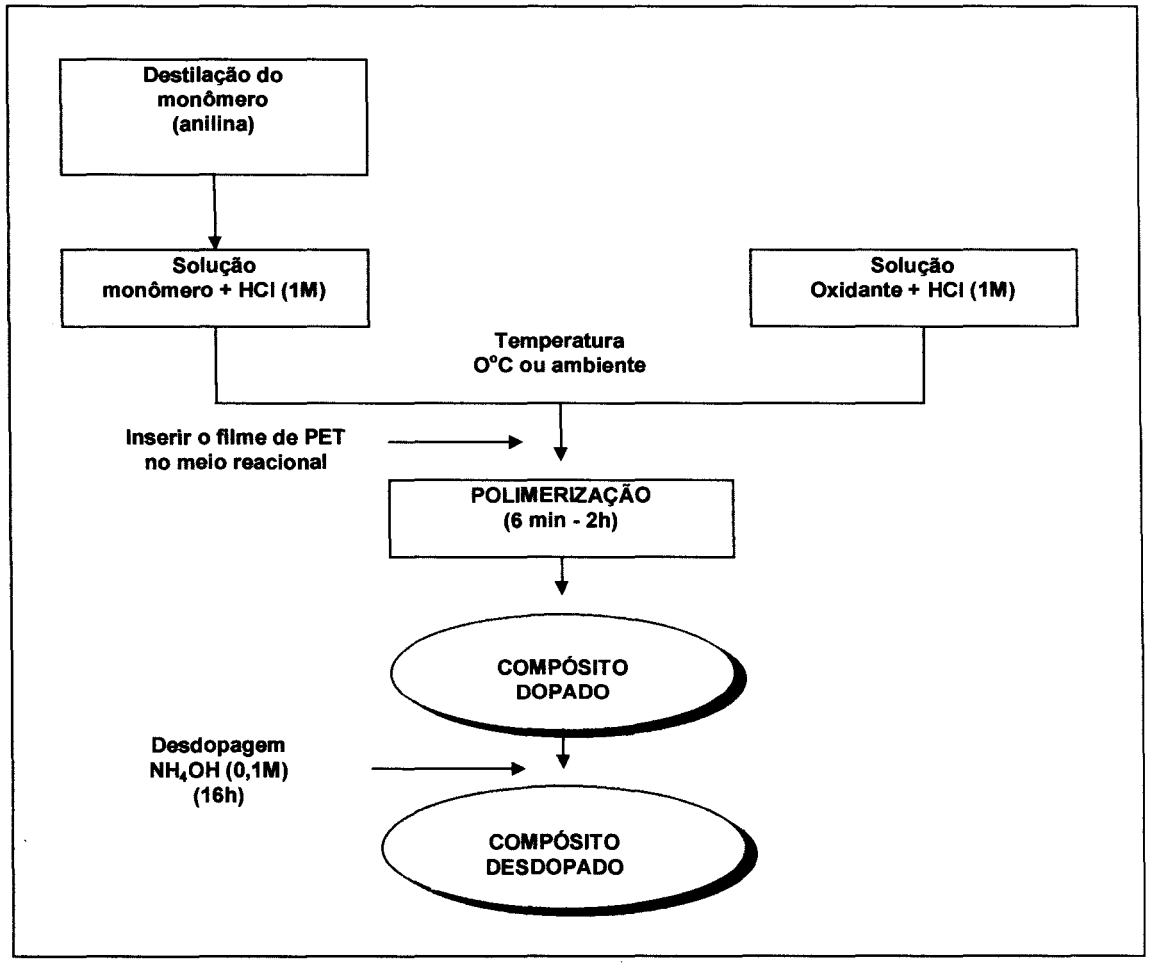


Figura 2.1 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos filmes PET/PANI.

Quando o compósito for preparado "in situ" em solução segue-se o seguinte procedimento. O substrato é colocado na solução da síntese da PANI para a deposição da mesma sobre o PET. O tempo em que o substrato fica na solução foi variado de 6 minutos a 2 horas, tempo de polimerização, durante o qual a solução deixa de ser incolor passando a ter a coloração esverdeada característica do sal de esmeraldina. Os filmes de polianilina são formados nas superfícies do substrato. O compósito formado ao ser retirado da solução é lavado com HCl 1 M para retirar o pó de PANI que fica depositado na superfície. O compósito PET/PANI-ES (sal de esmeraldina) obtido é então seco ao ar durante 1 hora e então colocado em um dessecador com sílica gel por 72 horas, tempo necessário para retirar a umidade. O compósito PET/PANI-ES é levado a estufa, a temperatura de 200 °C durante 2 horas, para tratamento térmico. Em seguida, o filme é redopado em HCL 1 M por 16 horas. Este filme compósito é denominado de PET/PANI-ES-TT (Tratado Termicamente).

O filme PET/PANI-ES pode ser desdopado, colocando-o em solução de NH_4OH 0,1 M por 16 horas e seco ao ar a temperatura ambiente. Este compósito daqui para frente será denominado de PET/PANI-EB (base de esmeraldina).

2.3.1- Preparação do compósito usando a síntese química convencional (2 horas a 0°C)

A Figura 2.1 mostra esquematicamente o procedimento utilizado para a SQC. A anilina (Aldrich 99,5%) foi destilada sob vácuo em temperatura de 60 °C no banho e de 32 °C no topo da coluna. Após a destilação, 20 ml da solução de anilina (0,219 mol) foi dissolvida em 300 ml de HCl 1M e 11,52 g da solução oxidante de persulfato de amônio $[(NH_4)_2S_2O_8]$ (0,0505 mol) em 200 ml de HCl 1 M, e resfriadas ambos à temperatura de 0°C (gelo). Em seguida, a solução contendo o agente oxidante foi adicionada lentamente à solução do monômero sob agitação contínua. Denominou-se esta síntese pela sigla SQC.

Neste estágio da síntese insere-se o substrato de PET com o objetivo de preparar o compósito. Após 6 minutos do início da polimerização, a solução deixa de ser incolor e passa a ter uma coloração esverdeada até atingir a cor verde escura, sendo o tempo de polimerização de ordem de 2 horas (necessário para completar totalmente o processo de polimerização). Observa-se no final do processo que o substrato polimérico também apresenta a coloração esverdeada, característico de sal de esmeraldina.

2.3.2- Preparação do compósito usando a síntese química convencional diluída (temperatura ambiente)

Esta síntese é chamada de síntese química convencional diluída a temperatura ambiente (SQCDTA) pelo fato de se diluir 5 vezes a solução monômero e a solução oxidante utilizadas na SQC (item 2.3.1), a temperatura ambiente. Mantém-se a mesma quantidade de HCl 1 M, o mesmo procedimento de mistura da solução oxidante na solução monômero. O substrato polimérico para a preparação do compósito é introduzido no mesmo estágio da síntese SQC.

O uso do método diluído foi feito com objetivo de diminuir o custo e obter uma camada mais uniforme do filme da PANI com a mesma condutividade obtida com a SQC.

Nos dois métodos (2.3.1 e 2.3.2) de síntese variaram-se parâmetros de reação, obtendo-se outras condições de síntese como descrito a seguir:

1) aumento da quantidade de oxidante para a reação equimolar sem excesso de anilina, denominada síntese SQCTA (1:1). A concentração da solução oxidante foi aumentada de 2,3 g para 10 g de persulfato de amônio, mantendo a mesma quantidade em mol da solução monômero.

A síntese equimolar pode aumentar a velocidade de reação de polimerização e provavelmente levar a obtenção de mais ligações cruzadas, ocasionando um aumento da aderência da PANI no substrato. Entretanto, também pode-se obter uma diminuição da condutividade.

2) adição de sal denominado por síntese SQCDTA(4:1), síntese de alto peso molecular [8]. Nesta síntese, foram dissolvidos 3 M de $CaCl_2$ em 500 ml de HCl 1 M, dividindo em 300 ml para a solução monômero e em 200 ml para a solução oxidante. Em seguida efetuou-se a mistura e esperou-se completar a reação.

A obtenção de materiais com peso molecular alto e controlável é extremamente desejável em tecnologia de polímeros, pois, com isso, várias das suas propriedades podem ser melhoradas. Em particular, para polímeros condutores a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o aumento do peso molecular.

3) o terceiro parâmetro foi a adição de ácido benzóico em condições similares a síntese SQCD(4:1), onde o ácido benzóico é dissolvido (20 mg) na solução de 300 ml de HCl 1 M e 4 ml de anilina destilada, permanecendo em agitação contínua até o ácido e a anilina dissolverem por completo para a mistura do agente oxidante.

O ácido benzóico foi utilizado, pois segundo a literatura [43] este funciona como agente hidrofílico, para auxiliar no processo de tingimento de fibras de PET, o que poderia promover um aumento da adesão da polianilina ao substrato.

2.4- Preparação dos compósitos PET/PANI - Vapor (SQV)

Na síntese química de vapor (denominado por SQV) o filme de PET é colocado na anilina destilada por 4 horas. Em seguida, o filme é colocado em vapor da solução oxidante de persulfato de amônio, contendo 2,3 g em 200 ml de HCl 1 M, à temperatura de 30 °C e pH < 1 (a temperatura da água é controlada usando um banho termostático). O vapor da solução oxidante, em contato com o filme e anilina promove a polimerização. O filme então apresenta a cor verde, característica da polianilina dopada.

2.5- Métodos experimentais

2.5.1- Medidas de condutividade elétrica

O filme estudado é um compósito com formato sanduíche onde a parte condutora de PANI recobre toda a superfície do PET. Por esta razão foi medida a condutividade elétrica superficial da camada condutora. As medidas foram realizadas através do método de quatro pontas, conforme ilustrado na Figura 2.2. Neste método, quatro contatos elétricos eqüidistantes são pressionados sobre a superfície da amostra. Uma corrente elétrica de valor constante (10 nA a 1 mA) é aplicada nos contatos metálicos das extremidades e a diferença de potencial gerada é medida entre os contatos elétricos internos. A condutividade elétrica σ é calculada pela equação $\sigma = \frac{i}{V}\frac{C}{w}$, onde **i** é a corrente elétrica aplicada, **V** é a diferença de potencial medida, **w** é a espessura da amostra e **C** uma constante, que depende da dimensão da amostra (largura, comprimento e espessura) e da distância entre os contatos elétricos [44,45]. Foi usada uma fonte de corrente programável, marca KEITHLEY (modelo 224) e um eletrômetro programável KEITHLEY (modelo 617).

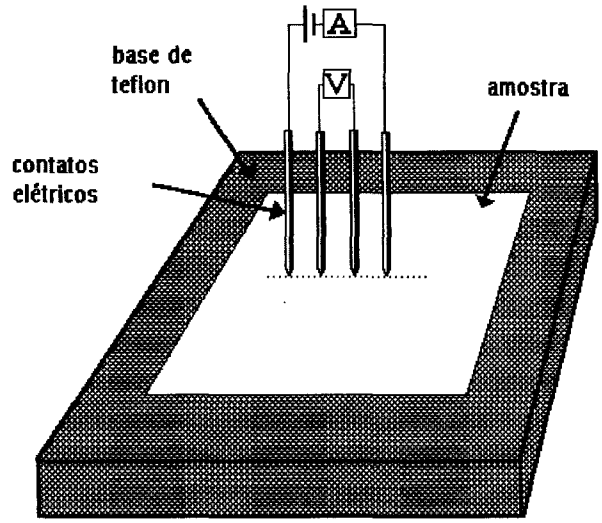


Figura 2.2 - Representação esquemática do método de 4 pontas para a medida da condutividade elétrica dos filmes de compósitos.

2.5.2- Medidas de adesão

Filmes cobertos com camadas finas são usados para vários propósitos, onde a camada depositada sobre o substrato precisa ter adesão para que o compósito possa ter aplicação comercial.

A técnica para medida de adesão utilizada neste estudo é o da fita adesiva e abrasão ao papel. No primeiro é observado se na área estudada a camada fina depositada destaca ou não do substrato. O resultado é quantitativo e para tanto deve-se manter igualdade de condições, como: controle de pressão, ângulo e velocidade de destaque da fita. Outro método é a análise de abrasão ao papel, onde um pedaço de papel é esfregado na superfície do filme, verificando o aparecimento de ranhuras que corresponderia a remoção do filme depositado sobre o substrato.

Outros métodos [46,47,48,49], simples e confiáveis, para medidas de adesão de camadas de filmes finos em filmes poliméricos são baseados em rupturas mecânicas de filmes quebradiços em substratos dúcteis. Várias técnicas importantes podem ser mencionadas e para isto destaca-se a revisão de literatura por Steinmann et al. [50] e por Mittal [51].

2.5.3- Espectroscopia no UV-Vis-NIR

Os espectros de ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) foram obtidos através de um espectrofotômetro marca HITACHI modelo 2000 acoplado a um microcomputador. Os filmes foram analisados sobre lâminas tipo BK7 como suporte e como referência.

2.5.4- Difratometria de raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca RIGAKU-ROTOFLEX modelo RV-200B com comprimento de onda característico do Cu-kα, igual a 1,54 Å, e com ângulos de varredura (2θ) entre 5° a 40°.

2.5.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizou-se um microscópio eletrônico marca ZEISS modelo DSM 960, com um feixe de elétrons com energia de 10 a 25 kV e amplificações entre 500 e 20.000 vezes. As amostras foram colocadas sobre suporte de alumínio e fixadas nas bordas com tinta prata. Sobre estes filmes foi depositado uma camada de 20 nm de ouro usando "sputter coater" (plasma de argônio) marca BALZERS modelo SCD 50.

2.5.6- Microscopia de força atômica (AFM)

Utilizou-se um microscópio AFM Topometrix, Modelo Discovery TMX 2010, instalado no CNPDIA/EMBRAPA. As imagens de microscopia de força atômica foram feitas utilizando-se pontas de varredura de SiO_2 com constante de mola 45 N/m e com a freqüência de varredura na faixa de (0,5 - 2) Hz para o modo contato e não contato.

2.5.7- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O instrumento usado é da marca DuPont, modelo 2000. Todas as medidas foram realizadas com a taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, na faixa de 30 a 300 °C.

2.5.8- Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)

Nestas análises utilizou-se o equipamento instalado no grupo de polímeros do DEMa-UFSCar, da marca POLYMER LABORATORIES modelo V5.20 no módulo de tensão. Utilizou-se a taxa de aquecimento de 3 °C por minuto e freqüência de 10 Hz. Os filmes foram analisados na faixa de temperatura de 25 °C a 180 °C.

2.5.9- Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termo-gravimétricas foram realizadas no CCDM-UFSCar em um equipamento NETZSCH modelo TG 209, com varredura da

temperatura ambiente até 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, usando nitrogênio como gás de arraste.

2.5.10- Corrente de despolarização termo-estimulada (TSDC)

Para as medidas de TSDC utilizou-se uma taxa de aquecimento de 2 °C por minuto na faixa de temperatura de 25 a 180 °C, tempo de polarização de 30 minutos e campo elétrico aplicado de $5{,}0x10^4$ V/cm.

2.5.11- Rigidez dielétrica

Estes ensaios foram realizados no sistema instalado no laboratório de polímeros do DEMa-UFSCar com a colaboração da Profª Dra. Maria Zanin. Utilizou-se o procedimento descrito na norma ASTM D149. Para o teste de ruptura elétrica uma rampa de tensão positiva foi aplicada com a taxa de subida de 500 V/seg entre os eletrodos metálicos do tipo esfera e plano. O eletrodo esférico possui diâmetro de 1 polegada e o inferior é um plano, como mostrado no esquema representado na Figura 2.3.

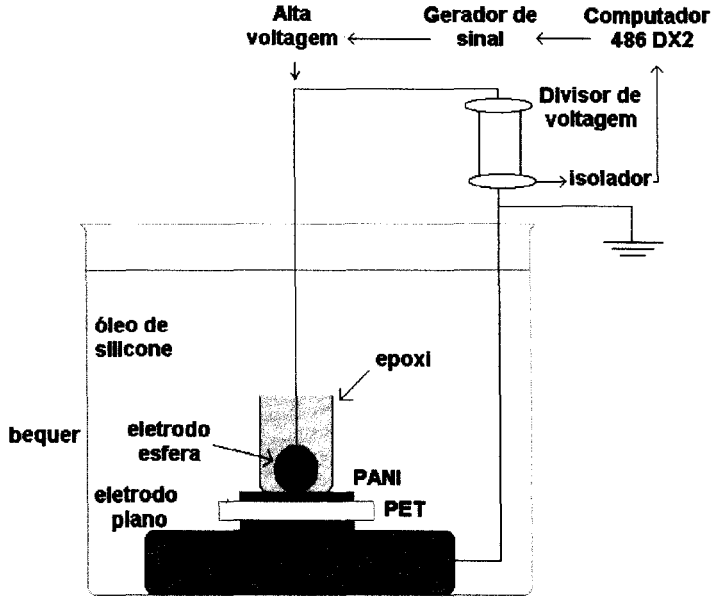


Figura 2.3 - Esquema dos eletrodos do sistema de rigidez.

Segundo a norma ASTM D149, para cada amostra é necessário realizar no mínimo 7 ensaios e o resultado final deve ser uma média aritmética das amostras ensaiadas. Os resultados experimentais foram tratados de acordo com a estatística de Weibull.

2.5.12- Microscopia óptica (MO)

As amostras foram observadas no microscópio óptico marca OLYMPUS modelo BH CNPDIA/EMBRAPA, usando a amplificação de 500x. As fotografias foram obtidas através de máquina fotográfica marca OLYMPUS modelo C-35A. As amostras foram observadas sobre lâminas de vidro.

3.0 - CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

Inicialmente apresenta-se as medidas de condutividade e adesão, pois estes parâmetros foram considerados fundamentais para obter o compósito. Eles determinam se o compósito pode ter uma aplicação prática. No item 3.1 apresenta-se a influência das condições de síntese utilizada nestes dois parâmetros, o que permitiu escolher as condições de síntese mais adequadas. No item 3.2 mostra-se o monitoramento do potencial de circuito aberto, V_{oc}, para as diferentes condições de síntese utilizadas. No item 3.3 e 3.4 são apresentadas as curvas de espectroscopia e condutividade elétrica para identificar as melhores condições de síntese. As medidas acima citadas permitiram escolher a síntese SQCDTA (4:1) como a mais adequada para a preparação do compósito. Para finalizar, os itens 3.5 e 3.6 apresentam as determinações da densidade da PANI e da transparência do compósito.

3.1- Influência das condições de síntese nas medidas de adesão e condutividade.

Variando-se os parâmetros da reação da síntese química da PANI, descritos nos itens 2.3,2.4, mediu-se a condutividade elétrica pelo método de quatro pontas e a adesão, γ, da PANI no substrato. Utilizou-se o método de abrasão com papel (γ_{AP}, desgaste provocado pelo atrito) e o da fita adesiva (γ_{FA}, aderência da polianilina na fita). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.1.

Na tentativa da obtenção de um compósito PET/PANI com cadeias interpenetrantes, os filmes de PET, antes de serem colocados na solução, foram submetidos a um processo de tingimento com monômeros de anilina pura e também na presença de ácido benzóico (utilizado na literatura como portador "carrier"). Estes pré-tratamentos foram feitos nas temperaturas 25°C e em 90 °C.

Tabela 3.1 - Condutividade elétrica e adesão do compósito PET/PANI, polimerização de 2 horas, para diferentes condições de sínteses.

Condições de Síntese				Adesão		Condutividade (S/cm)
				γ_{AP}	γ_{FA}	
SQCD (4:1)	0 °C	-		ruim	ruim	5,0 ± 1,0
	Temperatura Ambiente	-		ruim	ruim	9,0 ± 1,0
		Sal		ruim	ruim	(2,0 ± 1,0) x 10^{-2}
		Ácido Benzóico		média	média	(2,0 ± 1,0) x 10^{-3}
		Pré-tratamento do filme de PET	PET+anilina (4h)	média	média	4,5 ± 1,0
			PET+anilina (90°C)	média	média	3,6 ± 1,0
			PET+anil.+ác.benz.(4h)	média	média	(2,0 ± 1,0) x 10^{-3}
			PET+anil.+ác.benz.(90°C)	média	média	(1,0 ± 1,0) x 10^{-3}
SQV			PET+anilina (4h) Temp. da sol. oxid. 30°C	média	média	-
SQCTA (1:1)		-		média	média	(6,0 ± 1,0) x 10^{-1}

SQCTA→ Síntese Química Convencional a Temperatura Ambiente
SQCD → Síntese Química Convencional Diluída
SQV → Síntese Química de Vapor

Nos métodos de síntese e condições pesquisados, tendo como critérios a praticidade e a condutividade do compósito final, a síntese SQCDTA (4:1), é a mais eficiente entre as utilizadas neste trabalho e também quando comparada com resultados da literatura. C. Li et al [33,34], utilizando o método de SQV, obteve condutividades entre 0,1 e 0,2 S/cm enquanto que MacDiarmid et al. [16] pela SQC, 0 °C, obteve de 1 a 5 S/cm.

As vantagens imediatas da síntese apresentada aqui são: *fácil obtenção da polianilina, quantidade de monômeros e agente oxidantes menores, menor custo, polianilina obtida no estado dopado, síntese feita a temperatura ambiente, substrato sem tratamento prévio, polimerização "in situ" e maior condutividade elétrica.*

Vários pré-tratamentos foram tentados para melhorar a adesão (raios-X, descarga corona, anilina pura e anilina + ácido benzóico), entrentanto

sem muito sucesso. Saliente-se também que os demais métodos de síntese não forneceram resultados tão bons quanto a síntese SQCDTA.

A seguir descreve-se alguns problemas encontrados nos processos tentados durante o trabalho:

a) - o tratamento com raios-X (tempo de 5 horas com voltagem de 75 kV e corrente de 15 mA) e descarga corona (tempo de 8 horas com potencial de corona de 12 kV e corrente de 15μA) apesar de sensibilizar a superfície do substrato, não contribuiram para um aumento da adesão da PANI sobre o PET. O processo de corona tem sido muito utilizado para tratamento de superfície de plásticos para melhorar a adesão superficial. Com o raios-X também esperava-se algum efeito que também levasse a melhoria na adesão.

b) - o filme de PET foi submetido ao processo de pré-tratamento por difusão do monômero de anilina ou anilina + ácido benzóico no PET, a temperatura ambiente e a 90 °C. Esperava-se que tanto a anilina quanto o ácido benzóico funcionasse como portador, e que penetrassem no volume do substrato e após o processo de polimerização fosse obtido um compósito PET/PANI com cadeias interpenetrantes. Isto não foi possível devido ao fato de que nem a anilina e nem o ácido benzóico (utilizado na literatura como agente portador) penetrarem no volume do PET. A anilina apenas foi depositada na superfície do PET e a condutividade elétrica diminuiu consideravelmente, chegando a ordem de 10^{-3} S/cm. Esta diminuição é atribuida a degradação da anilina exposta ao ar e a alta temperatura no processo de difusão. A degradação da anilina é notada quando ela apresenta a coloração amarelo claro.

c) - na síntese SQCDTA + sal, a presença do sal produz modificações, tais como o aumento da viscosidade da solução de polimerização e alteração na tensão superficial solução/substrato, o que diminuiram significativamente a adesão. Além disso, não se obteve o aumento da condutividade esperado, mas uma diminuição.

d) - o ácido benzóico quando colocado no meio reacional da SQCDTA (4:1) da polianilina, diminuiu consideravelmente a condutividade elétrica. Esta diminuição pode ser atribuída ao contra-íon benzóico que compete com o

cloro na neutralização das cargas na dopagem protônica. Este impedimento estérico dificulta a aproximação de novas moléculas de PANI tanto para o crescimento da cadeia como para a sua deposição no PET.

e) - na SQCTA (1:1), o fato da quantidade da solução oxidante ser igual a solução monômero (em mol), fez com que o processo de polimerização da síntese fosse rápido. A oxidação acelerada levou a um aumento das reações laterais de síntese, degradando o polímero. Este fato fez com que os valores de condutividade foram inferiores aos obtidos na síntese (4:1) e também não proporcionou melhoria na adesão.

f) - na síntese SQV, o filme de PET passou pelo processo de difusão da anilina a temperatura ambiente durante 4 horas. Após uma 1 hora de evaporação da solução oxidante, o substrato passou a ter uma tonalidade de cor verde clara, indicando a ocorrência da polimerização da anilina. Isto levou a formação, na superfície do substrato, de um filme de polianilina não uniforme, com alta transparência, porém com baixa adesão e condutividade.

Foi feito um estudo com tratamento térmico do compósito PET/PANI-ES em várias temperaturas. Saliente-se que pelo fato do tratamento desdopar, totalmente ou parcialmente as amostras, todas elas foram novamente redopadas após o tratamento térmico (redopagem PET/PANI-ES-TT em HCl 1M durante 16 horas).

Tabela 3.2 - Adesão e condutividade após o tratamento térmicos dos filmes obtidos pelo método de SQCDTA (condutividade 9,0±1,0 S/cm), variando a temperatura e o tempo de tratamento.

Temperatura do tratamento (°C)	Tempo de tratamento (h)	*Condutividade S/cm	Adesão γ_{AP}	Adesão γ_{FA}
50	4	$(7,0 \pm 1,0) \times 10^{-1}$	ruim	ruim
100	4	$(7,5 \pm 1,0) \times 10^{-1}$	ruim	ruim
130	4	$(2,5 \pm 1,0) \times 10^{-1}$	média	média
180	2	$(6,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	boa	boa
180	4	$(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	excelente	excelente
200	½	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	média	média
200	1	$(7,5 \pm 1.0) \times 10^{-2}$	boa	boa
200	2	$(8,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	excelente	excelente

* Condutividade após 16 horas de redopagem em HCl 1M.

As temperaturas usadas no tratamento térmico promovem o aparecimento de ligações cruzadas [52], que ocorre no nitrogênio imina [53]. Isto disponibiliza uma menor quantidade de sítios para a dopagem o que diminui a condutividade. Lembramos que as ligações cruzadas promovem uma maior adesão do filme de polianilina no substrato PET.

3.2- Medidas do potencial de circuito aberto (V_{oc})

Na Figura 3.1 apresenta-se resultados das medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo, utilizando um eletrodo de platina e um eletrodo referência de calomelano saturado, ECS, para a síntese SQCTA. O monitoramento do potencial foi feito para as sínteses com solução monômero igual à solução oxidante SQCTA(1:1), com excesso de monômero SQCDTA(4:1), com SQCDTA(4:1) + sal e com SQCDTA(4:1) + ácido benzóico.

Em todas as condições de sínteses foi mantido o mesmo procedimento experimental, sendo 2 minutos o tempo de adição da solução oxidante na solução monômero. Observa-se que as curvas do potencial V_{oc} apresentam qualitativamente o mesmo comportamento. O potencial aumenta rapidamente nos primeiros minutos indicando o início do processo da reação, podendo apresentar uma primeira fase de valor constante. Posteriormente atingem um valor máximo e em seguida cai atingindo um estado estacionário que corresponde ao final do processo.

A curva 1 corresponde a síntese com excesso de monômero (4:1). Neste caso, o potencial de oxidação inicial da reação (anilina e HCl) aumenta de 0,37 para 0,54 V(ECS) imediatamente após o início da adição do $(NH_4)_2S_2O_8$, permanecendo praticamente constante por 3 minutos logo após o final da adição da solução oxidante. Pelo fato da síntese ser feita a temperatura ambiente, ela é mais rápida em relação à síntese química convencional.

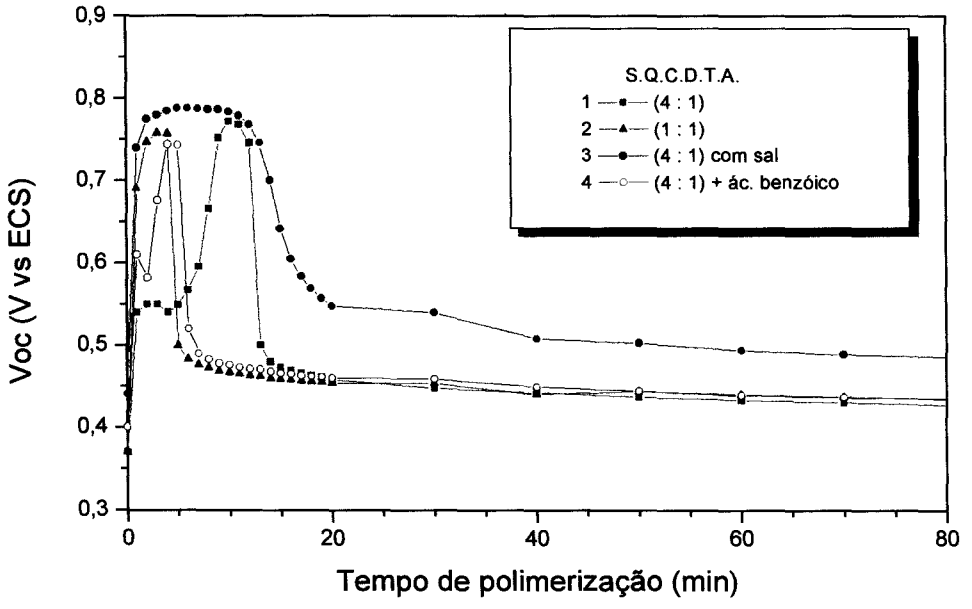


Figura 3.1 - Potencial em função do tempo de polimerização na síntese SQCDTA, com solução monômero igual a solução oxidante (1:1), com excesso de monômero (4:1), com (4:1) + sal e com (4:1) + ácido benzóico. (eletrodo de platina e de referência ECS).

A primeira fase, com V_{oc} constante, logo após a adição da solução oxidante pode ser atribuída a formação de fases intermediárias de oxidação da polianilina, ou seja, um produto intermediário. Nas medidas de V_{oc}, feito por Mattoso et al [9], nos estudos de síntese química de derivados de polianilina a 0 °C e na razão molar de (4:1), não foi detectada a primeira fase. Em seguida, V_{oc} aumenta para o valor máximo de aproximadamente 0,77 V (ECS), permanecendo por 1,5 minutos, indicando o estado de oxidação intermediário pernigranilina [54-55]. Após 12 minutos de reação, o potencial cai de 0,77 para 0,50 V(ECS), aonde o $(NH_4)_2S_2O_8$ foi totalmente consumido [9]. Durante o tempo de queda, ocorre a propagação da polimerização da anilina, sendo a pernigranilina um agente oxidante suficientemente forte para polimerizar a anilina restante para o estado esmeraldina. Nesta fase ocorre a deposição da maior parte de todo o polímero obtido no final da polimerização. Após a queda, observa-se um

patamar em 0,45 V(ECS) no restante da síntese, que é aproximadamente o valor de V_{oc} do estado de oxidação da esmeraldina [6].

Os picos correspondentes ao estágio de pernigranilina estão entre 0,74 e 0,8 V(ECS), dependendo do tempo de polimerização. Quando se adiciona ácido benzóico na síntese (4:1) o pico também é detectado mas de menor intensidade quando comparado com a síntese (4:1). Quando se acrescenta sal na síntese (4:1) e quando a quantidade da solução monômero é igual ao da solução oxidante (1:1), a reação da síntese se inicia rapidamente, ao ponto que no instante final da mistura da solução oxidante o potencial já atingiu o valor de pico. No caso da solução oxidante ser igual à solução monômero, o processo de oxidação atinge rapidamente o estado de oxidação pernigranilina e a primeira fase de regime constante não é detectada. O sal, além de acelerar o início da reação, faz a reação durar um tempo maior. Neste estágio tem-se, aproximadamente 10 minutos, o potencial constante e no valor máximo de 0,8 V(ECS). Em seguida, ele decai para 0,6 V(ECS) e mantém-se constante, aproximadamente em 0,5 V(ECS), durante o tempo da síntese. Este patamar e o tempo de queda da curva de potencial da síntese com sal é maior do que nas outras condições de sínteses, estando associado a obtenção de polianilina com maior peso molecular e maior quantidade de polímero depositado. Estes fatos são também confirmados por espectroscopia de UV-Vis-NIR.

3.3- Espectroscopia UV-Vis-NIR - Monitoração da espessura da camada de PANI depositada

Na Figura 3.2 são mostradas as curvas obtidas por espectroscopia de UV-Vis-NIR do filme de PET puro e dos compósitos obtidos nas sínteses: SQCDTA(4:1) + ácido benzóico, SQCTA(1:1), SQCDTA(4:1) e SQCDTA(4:1) + sal. Todas as sínteses foram feitas com o tempo de polimerização de 90 minutos, pois as medidas obtidas para V_{oc} mostraram que neste tempo o estado de oxidação de esmeraldina está completamente formado. O objetivo principal foi medir a variação da intensidade das absorções para monitorar a espessura do filme de polianilina depositado na superfície do substrato.

Espera-se que camadas mais espessas forneçam uma condutividade maior para o compósito. Saliente-se que medidas feitas com equipamento mecânico da Mitutoyo não é sensível as variações que ocorrem na espessura do filme de PET puro e após a camada da polianilina ter sido depositada.

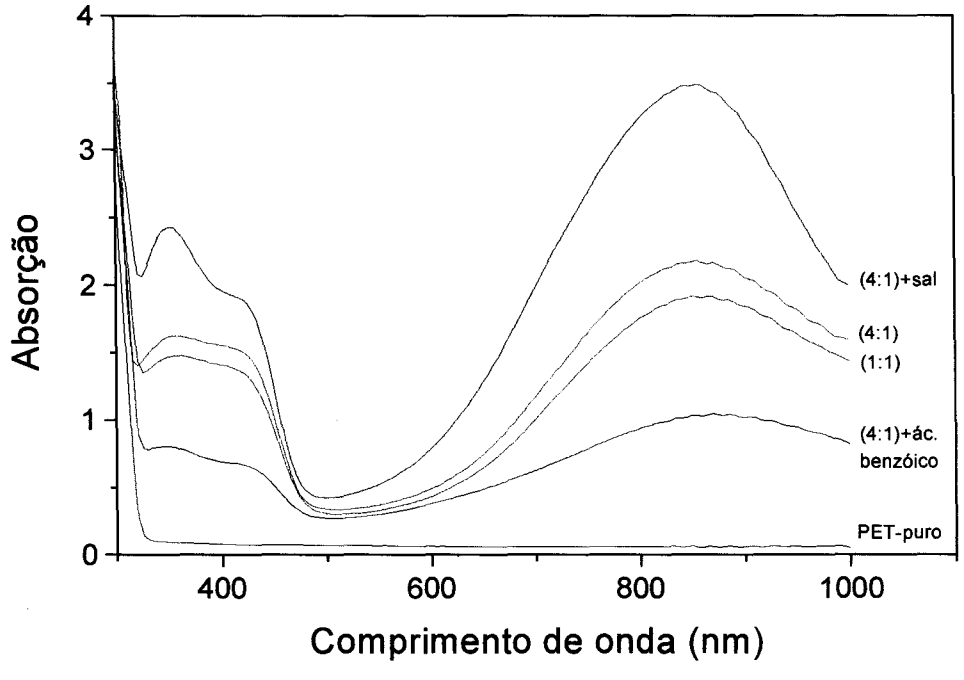


Figura 3.2 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para diferentes concentrações das sínteses. Tempo de polimerização de 90 minutos

Observa-se que a intensidade de absorção é maior na SQCDTA(4:1) + sal quando comparada com as outras sínteses, ou seja, produz camadas mais espessas. O sal pode funcionar como um agente de blindagem eletrostática semelhante ao efeito Donnan, observado tanto para a dopagem [56] como para a síntese [18] da polianilina. A polianilina depositada sobre o PET se encontra no estado dopado e, portanto positivamente carregada, dificultando a aproximação de novas moléculas de PANI por repulsão eletrostática. O sal blinda tanto as cargas positivas das moléculas de PANI depositadas como aquelas a serem depositadas. Portanto o sal diminui a

repulsão, facilita a deposição e leva a formação de um filme de PANI mais espesso.

No caso do ácido benzóico, o principal fator que parece contribuir para uma diminuição da quantidade da PANI é o grande volume do seu contra-íon o qual compete com o cloro na neutralização das cargas na dopagem protônica. Assim, o impedimento estérico promovido pelo íon benzóico dificulta a aproximação de novas moléculas de PANI tanto para o crescimento da cadeia como para a sua deposição no PET. Esta explicação é consistente como a menor duração da etapa de iniciação e propagação observada no monitoramento da síntese nas medidas de V_{oc} da Figura 3.1.

O espectro óptico mostra a característica de absorção óptica da PANI dopada o qual também foi observado por Wan, M. [57] e outros. Os espectros apresentam duas bandas de absorção em todas as amostras a partir de 6 minutos de polimerização. A banda em 430 nm (2,88 eV) e 840 nm (1,47 eV) devido ao efeito de dopagem corresponde a formação de polarons

3.4- Medidas de condutividade

Na Figura 3.3 são mostrados os resultados da condutividade elétrica em função do tempo de polimerização nas condições: com solução monômero igual a solução oxidante SQCTA(1:1), com excesso de monômero SQCDTA(4:1), com SQCDTA(4:1) + sal e com SQCDTA(4:1) + ácido benzóico. Em cada síntese foram colocados oito amostras de PET para deposição da polianilina sintetizada "in-situ", e retiradas da mistura da reação em intervalos de 3, 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 minutos.

Nas condições de síntese (4:1) e (1:1), a condutividade aumenta nos 5 minutos após a mistura do agente oxidante, alcançando o valor máximo de condutividade em 20 minutos de polimerização para (4:1) e 10 minutos para (1:1). Em seguida os valores da condutividade permanecem constantes.

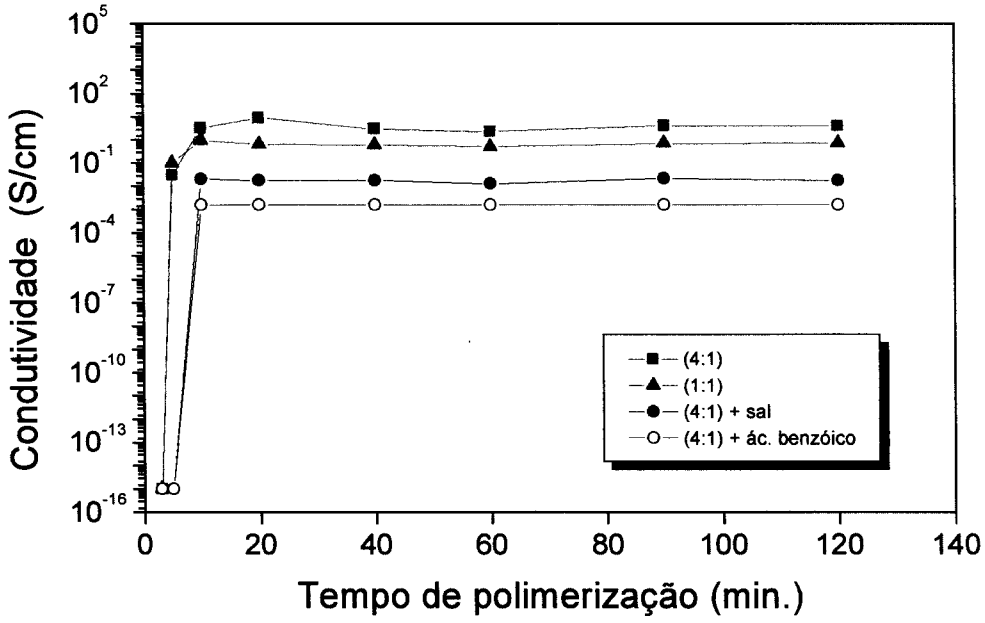


Figura 3.3 - Condutividade elétrica em função do tempo de polimerização das sínteses SQCDTA: com solução monômero igual a solução oxidante (1:1), com excesso de monômero (4:1), com (4:1) + sal e com (4:1) + ácido benzóico.

Nas síntese (4:1) + sal e (4:1) + ácido benzóico o tempo para começar ocorrer o aumento da condutividade é da ordem de 5 minutos de polimerização, valores estes maiores que nas outras sínteses. A maior condutividade obtida foi na síntese (4:1). Esperava-se que na síntese com sal, por apresentar maior peso molecular, a condutividade fosse maior que 10^{-2} S/cm, o que não ocorreu. Nas condições das sínteses (1:1) e (4:1) + ácido benzóico a reação é muito mais rápida. Os compósitos apresentam boa transparência e as condutividades após 10 minutos de polimerização são da ordem de 10^{-1} e 10^{-3} S/cm, respectivamente. A condutividade dos compósitos obtidos na síntese com ácido benzóico é menor devido ao efeito estérico que os contra-íons deste ácido promovem na estrutura da cadeia da PANI, que produzem a distorção da cadeia e deteriora a conjugação eletrônica da mesma. O valor da condutividade dos compósitos da síntese (1:1) são menores quando comparadas com as da síntese (4:1), devido ao excesso de oxidante proporcionar uma degradação do polímero, observado

por Gènies et al [15]. A síntese (4:1) apesar de levar aproximadamente 20 minutos de polimerização para obter a maior condutividade, em apenas 5 minutos a condutividade é da ordem de 10^{-2} S/cm e de 5 S/cm em 10 minutos, com excelente transparência.

A partir dos estudos realizados neste trabalho pode-se obter valores desejado de condutividade elétrica na ordem de 10^{-3} à 10^{1} S/cm em apenas 10 minutos de polimerização.

3.5- Determinação da densidade da polianilina depositada na síntese SQCDTA(4:1).

Pelas análises dos resultados apresentados anteriormente, obtivemos a maior condutividade dos compósitos usando a síntese SQCDTA(4:1). Por esta razão a partir deste item, apenas esta condição de síntese será usada para os estudos seguintes. O objetivo será otimizar as condições para se obter camadas mais finas e mais condutoras.

Nesta seção apresenta-se medidas da massa da polianilina depositada no substrato por polimerização "in situ", para os tempos de polimerização de 6, 10, 60, 120, 180 e 300 minutos. Neste estudo, usamos filmes de PET com dimensões de 5,0 x 2,0 cm e mediu-se a massa do substrato antes e após a deposição da PANI. A deposição da PANI sobre o filme de PET foi observada no espectro de UV-Vis-NIR conforme apresentada na Figura 3.4.

O espectro de absorção referente ao tempo de polimerização apresentado no tempo inicial (t=0) é característico do filme de PET puro (alta transparência). A partir da amostra referente o tempo de polimerização de 6 minutos de síntese, começa a apresentar absorção referente à pequena quantidade da camada de polianilina na superfície do substrato. A intensidade de absorção vai aumentando com o tempo de polimerização, podendo ser relacionada como aumento da espessura do filme da PANI formado na superfície do substrato.

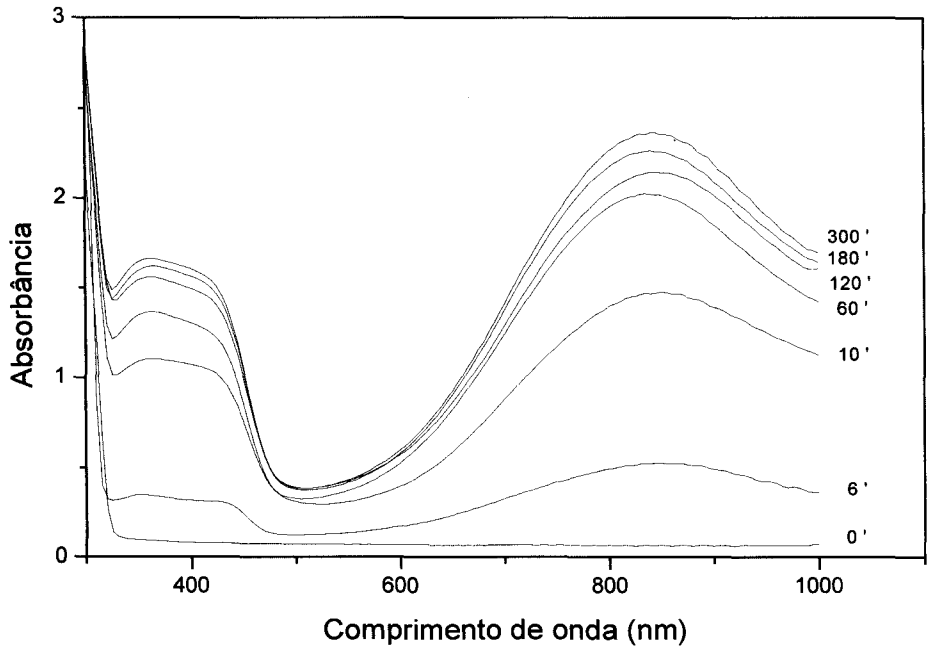


Figura 3.4 - Espectro de absorção da SQCDTA em função do tempo de polimerização.

Após a medida do espectro de UV-Vis-NIR, uma parte do filme de polianilina foi retirada do substrato com fita adesiva com o objetivo de medir sua espessura. Utilizou-se a técnica de microscopia de força atômica (AFM) e os resultados são apresentados na Tabela-3.3. As medidas foram feitas em três posições distintas das amostras e verificou-se que a dispersão dos resultados em cada amostra foi da ordem de $\pm$ 0,003 μm.

Na Figura 3.5 mostra-se a densidade da PANI (calculada a partir do volume e da massa depositada que foram retiradas em cada estágio da síntese). Na figura vê-se que a densidade cresce nos 10 primeiros minutos e em seguida diminui tendendo a um valor constante, de cerca de 1,34 g/cm^3, após 180 minutos de polimerização. O valor da densidade obtido aqui é da ordem de 1,4 g/cm^3 consistente com os valores obtidos por Zipperling Kessles & Co [58].

Tabela 3.3 - Densidade da PANI depositada na síntese SQCDTA. Tempos de polimerização de 6, 10, 60, 120, 180 e 300 minutos. Na última coluna mostra-se as correspondentes intensidades de absorção em λ=840nm.

Tempo de polimerização (min.)	massa da PANI (g)	(%) ganho de massa	Espessura (μm)	Volume (cm^3)	Dens. (g/cm^3)	Absorção (λ = 840 nm)
6	$0,2 \times 10^{-4}$	0,12	0,008	$8,3 \times 10^{-6}$	1,25	0,52
10	$3,0 \times 10^{-4}$	1,74	0,104	$104,3 \times 10^{-6}$	1,44	1,45
60	$4,6 \times 10^{-4}$	2,65	0,167	$167,0 \times 10^{-6}$	1,37	2,02
120	$4,9 \times 10^{-4}$	2,84	0,180	$180,2 \times 10^{-6}$	1,36	2,14
180	$5,3 \times 10^{-4}$	3,08	0,197	$197,0 \times 10^{-6}$	1,34	2,26
300	$5,6 \times 10^{-4}$	3,25	0,208	$206,0 \times 10^{-6}$	1,34	2,36

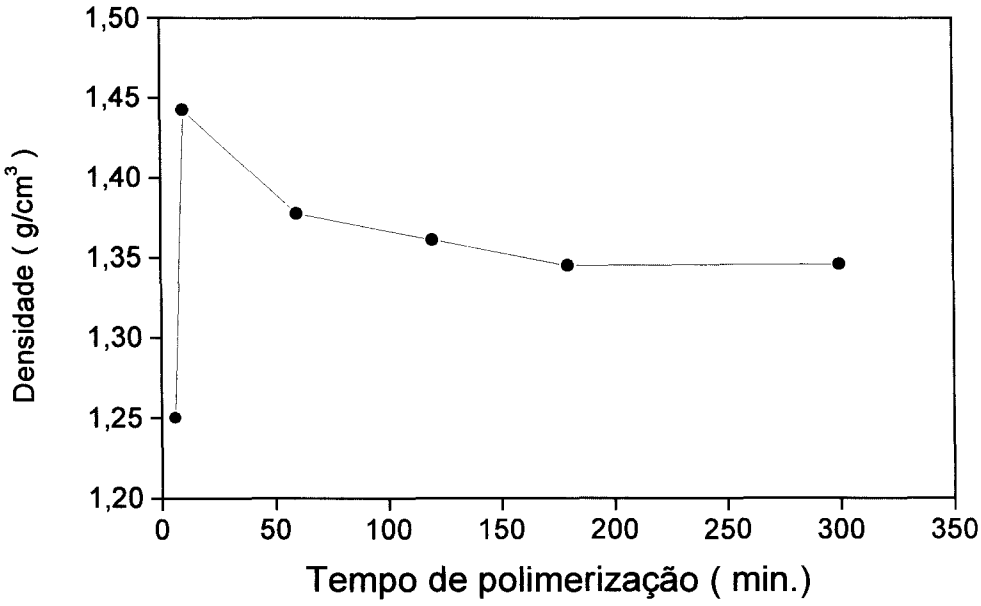


Figura 3.5 - Densidade da PANI obtida na síntese SQCDTA com o tempo de polimerização.

A deposição da camada da PANI é mais rápida nos primeiros dez minutos de polimerização e diminui para tempos maiores conforme apresentado na medida potencial de circuito aberto V_{oc}, observa-se que em ± 10 a 20 minutos, todo o agente oxidante da polimerização foi consumido

pela anilina estar em excesso e a deposição de toda a PANI está praticamente concluída conforme se confirma pelas medidas de condutividade e pela espectroscopia por UV-Vis-NIR.

Considerando os dados apresentados na Tabela 3.3 e na Figura 3.4, constroi-se curvas na Figura 3.6(a,b,c) o comportamento do ganho de massa, da espessura da polianilina formada na superfície do substrato e da absorbância em função do tempo de polimerização do pico polarônico em aproximadamente 840 nm.

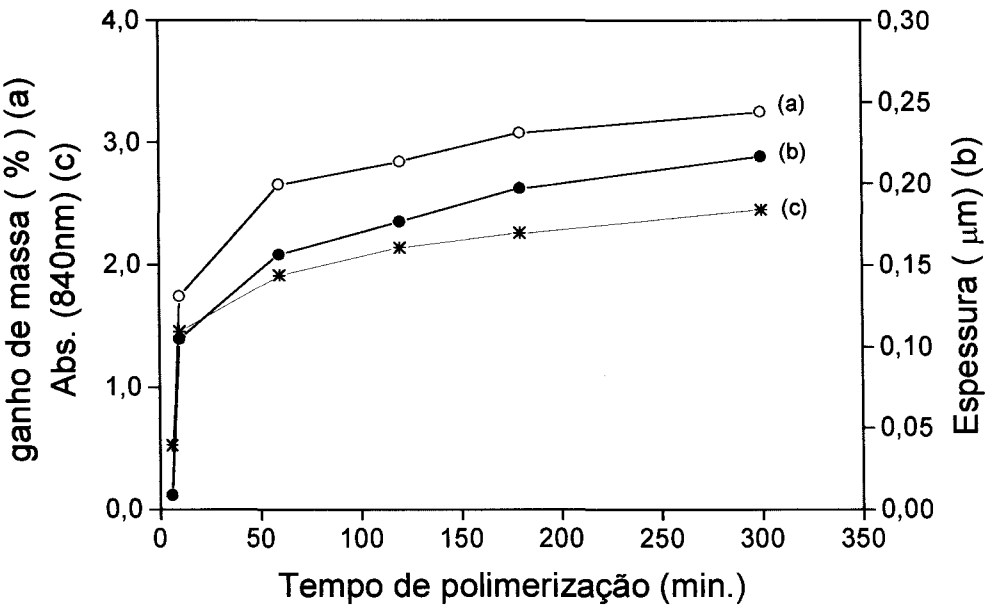


Figura 3.6 - Resultados do: (a) (%) do ganho de massa, (b) espessura do filme de polianilina no substrato e (c) absorbância, em função do tempo de polimerização.

Três estágios distintos são observados: no primeiro, a intensidade da formação da camada da polianilina no substrato é grande entre os primeiros 10 minutos da polimerização. O segundo estágio ocorre entre 10 e 60 minutos, mostrando que a taxa de formação da polianilina diminui. No terceiro a formação é mais lenta e ocorre entre 60 e 300 minutos tendendo a uma saturação. Estes estágios podem ser relacionados com as etapas de polimerização e deposição da polianilina em função do tempo de polimerização. Nos primeiros 10 minutos de polimerização da PANI, a taxa de deposição é maior devido à iniciação da polimerização. Logo, tanto o

percentual de ganho de massa quanto a espessura da PANI, aumentam rapidamente nesta etapa da síntese, conforme apresentado na Figura 3.6. A partir deste tempo, a polimerização atinge a fase de propagação ou crescimento da cadeia de PANI, conforme descrito na literatura [18], onde a deposição continua a ocorrer, porém a uma taxa menor tendendo para a etapa final de polimerização, onde a deposição tende a praticamente cessar.

A absorbância em função do percentual de ganho de massa e da espessura do filme de polianilina, mostrado nas Figuras 3.7 e 3.8, aumentam de forma linear (medidas em 840 nm do espectro de UV-Vis-NIR). Esta dependência linear permite obter facilmente uma curva de correlação do ganho de massa ou espessura da camada com a medida óptica (a qual pode ser mais fácil de ser feita), sendo uma maneira prática para se obter o recobrimento com a espessura desejada.

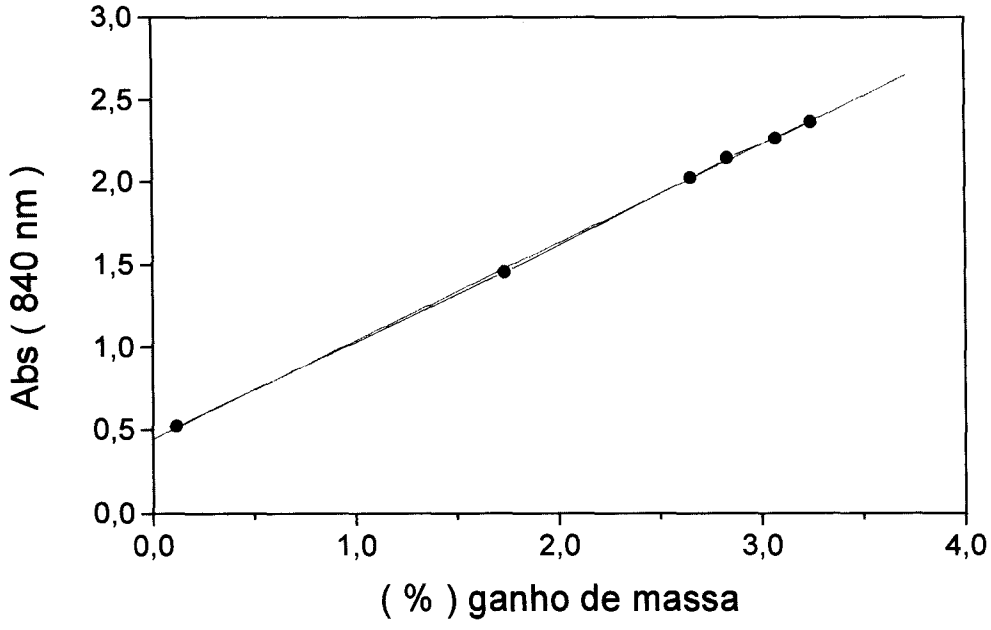


Figura 3.7 - Comportamento da absorção do espectro UV-Vis-Nir em 840 nm com o tempo de polimerização em função do percentual de ganho de massa.

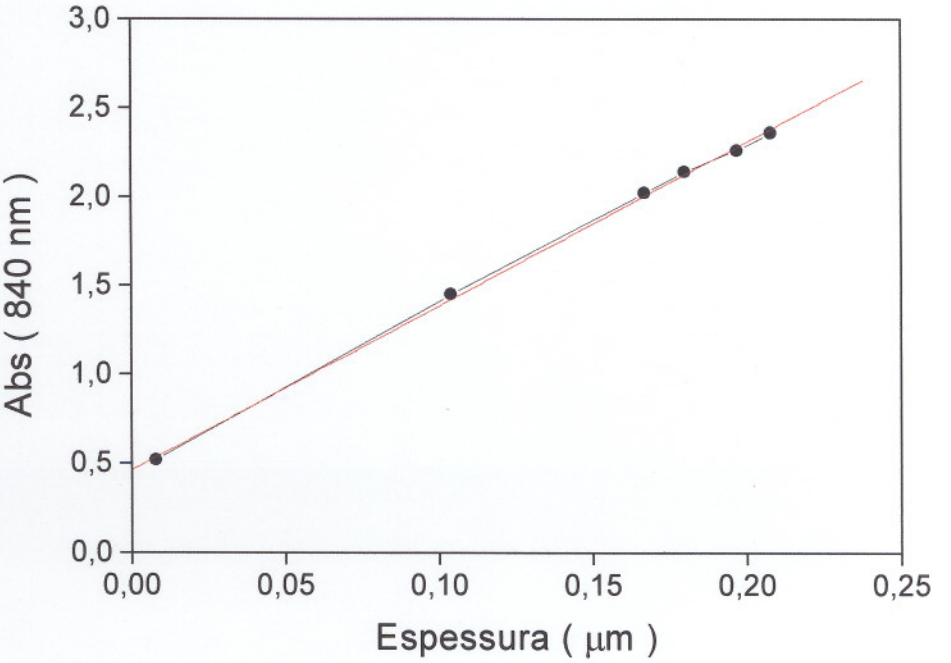


Figura 3.8 - Intensidade da absorção do espectro UV-Vis-NIR em 840 nm em função da espessura do filme de PANI.

3.6- Transparência do compósito

As transparências dos compósitos foram analisadas pelos espectros de UV-Vis-NIR em transmitância (%) em função do tempo de polimerização da síntese SQCDTA(4:1) conforme apresentado na Figura 3.9. O filme de PET puro apresenta transmissão de 80% acima de 350 nm. A partir do início da polimerização esta transparência tem uma diminuição considerável, com transmitância de 70% (que corresponde a linha tracejada na figura) entre comprimentos de onda na faixa de 460-580 nm no tempo de 6 minutos de polimerização. Para tempos maiores de polimerização a transmitância é de 40% nos intervalos de 476-600 nm no tempo de 10 minutos, de 476-560 nm no tempo de 60 minutos e de 495-530 nm acima de 120 minutos.

O percentual de transmissão diminui com o tempo de polimerização, pois a espessura da camada de polianilina formada na superfície do substrato aumenta conforme visto na tabela 3.3.

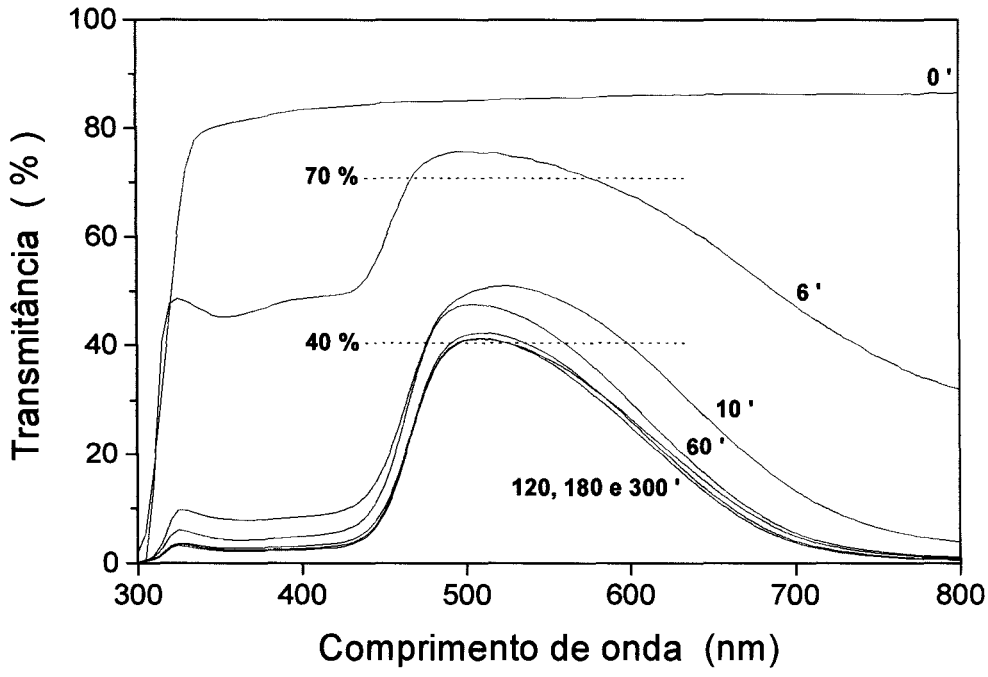


Figura 3.9 - Espectro de Transmitância (%) da SQCDTA com o tempo de polimerização.

A transparência da polianilina foi bem estudada de acordo com a literatura [59,60,61] e sempre comparada com a condutividade. Filmes de polianilina formados em substratos poliméricos pelo método de centrifugação e síntese química de vapor apresentam excelente transparência, por volta de 70 % (nestes casos os filmes possuem uma camada de PANI em apenas um dos lados do substrato). No processo de polimerização "in situ" (SQCDTA) é muito difícil alcançar uma superfície condutora com elevada transparência óptica devido a PANI ser depositada sobre a supefície do substrato em ambos os lados do substrato. Uma camada transparente e condutora é importante para algumas aplicações na indústria eletro-eletrônica.

4.0 - MORFOLOGIA DO COMPÓSITO PET/PANI

Compósitos PET/PANI dopados e desdopados, após serem secos por 72 horas, possuem camadas com pouca aderência. A adesão só ocorre com tratamento térmico, devido à interação da PANI com o substrato ou pela formação de ligações cruzadas (Item 3.2). Blendas de PVDF/Poli(*o*-metoxianilina) (POMA), derivado da polianilina, estudado por Malmonge [52], mostram claramente o aparecimento dessas ligações cruzadas. No DSC os picos exotérmicos tendem a desaparecer com o tratamento térmico por volta de 150 °C. No difratograma de raios-X aparece um pico de difração em torno de 7,0°, característico da POMA dopada, que vai diminuindo de intensidade com amostras tratadas a partir de 130 °C e desaparece em 150 °C. Porém, nossos resultados de DSC não confirmam a formação de ligações cruzadas devido talvez a falta de sensibilidade do DSC pois a massa de PANI depositada é pequena (aproximadamente 2,28%). No entanto, após o tratamento térmico a camada da PANI passa a ser insolúvel, mesmo após ser desdopado para o estado de base de esmeraldina (completamente solúvel no filme sem tratamento). Este resultado é uma forte indicação de formação de ligações cruzadas. Este comportamento e a condutividade elétrica nos levaram a estudar a morfologia do PET puro e dos compósitos PET/PANI-ES, PET/PANI-EB e PET/PANI-ES-TT utilizando as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e difratometria de raios X.

4.1- Microscopia óptica (MO)

Os filmes dos compósitos poliméricos condutores obtidos apresentam boa qualidade e deposição uniforme da PANI sobre a superfície do substrato. A fotografia apresentada na Figura 4.1, mostra o filme de PET puro e os compósitos em alguns estágios de preparação. O filme de PET puro mostrado na Figura 4.1(a) é totalmente transparente. Na Figura 4.1.(b) é mostrado o compósito PET/PANI condutor, dopado durante a síntese, possui a cor verde, característica do sal de esmeraldina. A Figura 4.1(c)

apresenta o compósito PET/PANI, também na cor esverdeada, tratado termicamente a temperatura de 200 °C por 2 horas e redopado em HCl 1M por 16 horas. Finalmente na Figura 4.1(d), é mostrado o compósito desdopado, apresentando a cor azul, que é característico da base de esmeraldina.

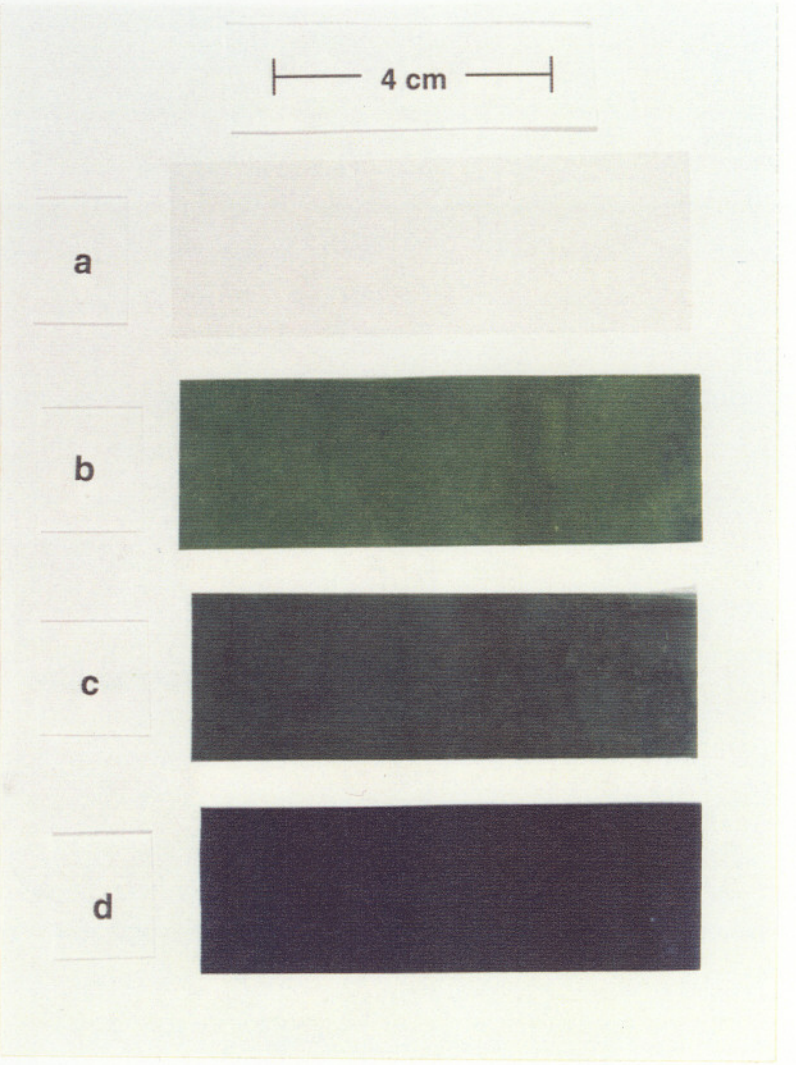


Figura 4.1 - Fotografia dos filmes: (a) PET puro, (b) compósito dopado durante a síntese, (c) compósito redopado após o tratamento térmico e (d) compósito desdopado.

4.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.2 mostra a fotografia do filme de PET puro. O filme foi lavado com acetona para retirar sujeira ou gordura da sua superfície. Este procedimento é usado para obter o compósito polimérico condutor descrito

no item 2. A superfície desse filme apresenta um aspecto sem estrutura característico dos filmes de PET, mas observa-se uma superfície com alguma rugosidade.

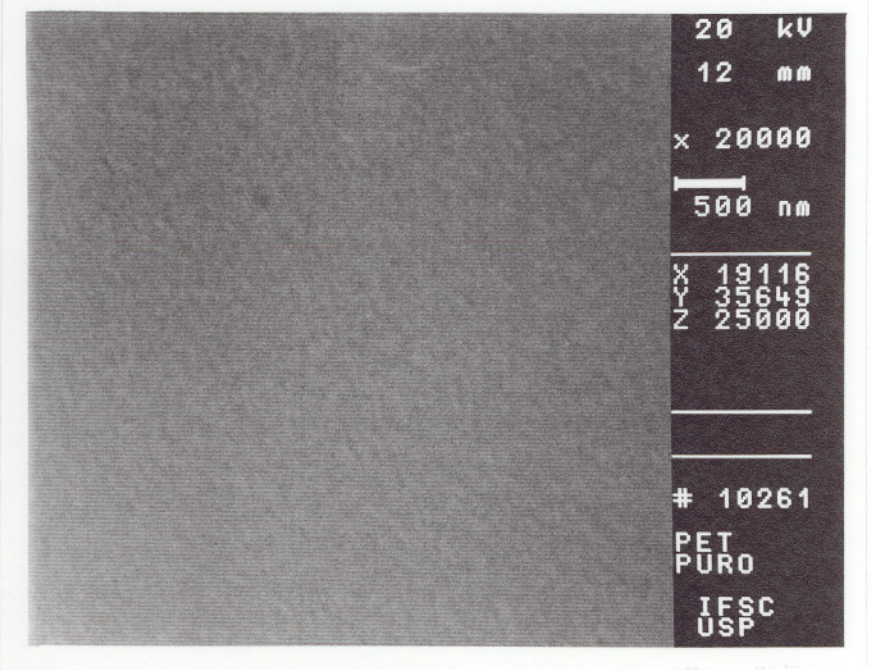


Figura 4.2 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de PET puro com amplificação de 20.000x.

Conforme é mostrado nas Figuras 4.3 e 4.4, os compósitos PET/PANI-ES e PET/PANI-EB, dopados e desdopados, respectivamente, obtidos, com polimerização "in situ", apresentam morfologia granular bem definidas e uniformes [33], com grãos de diâmetro da ordem de 60 nm e praticamente não apresentam nenhuma diferença significativa entre si. No entanto, para o compósito PET/PANI-ES-TT (Figura 4.5) nota-se que os grãos da polianilina são mais interligados e achatados, apresentando diâmetros ligeiramente maiores, da ordem de 80 nm.

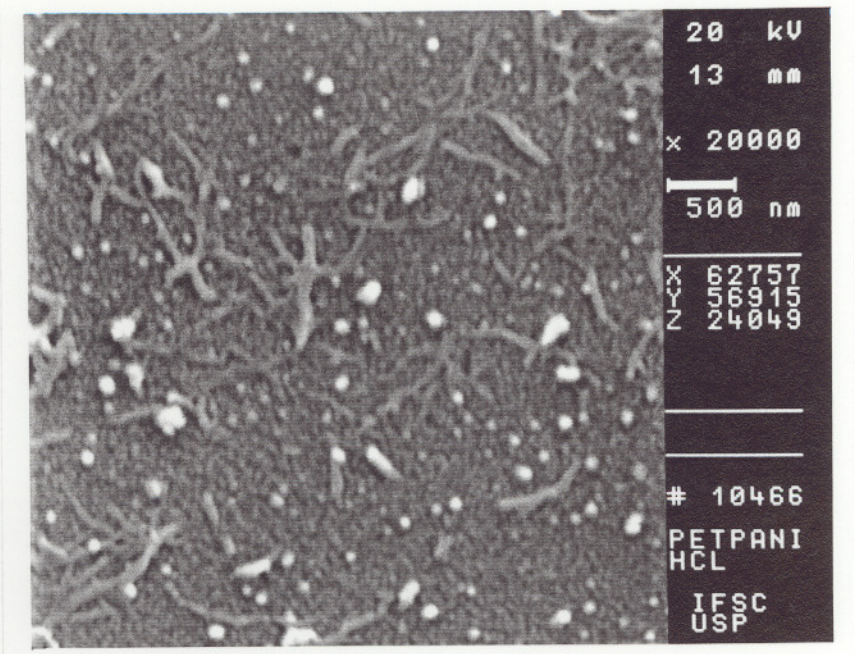


Figura 4.3 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-ES com amplificação de 20.000x.

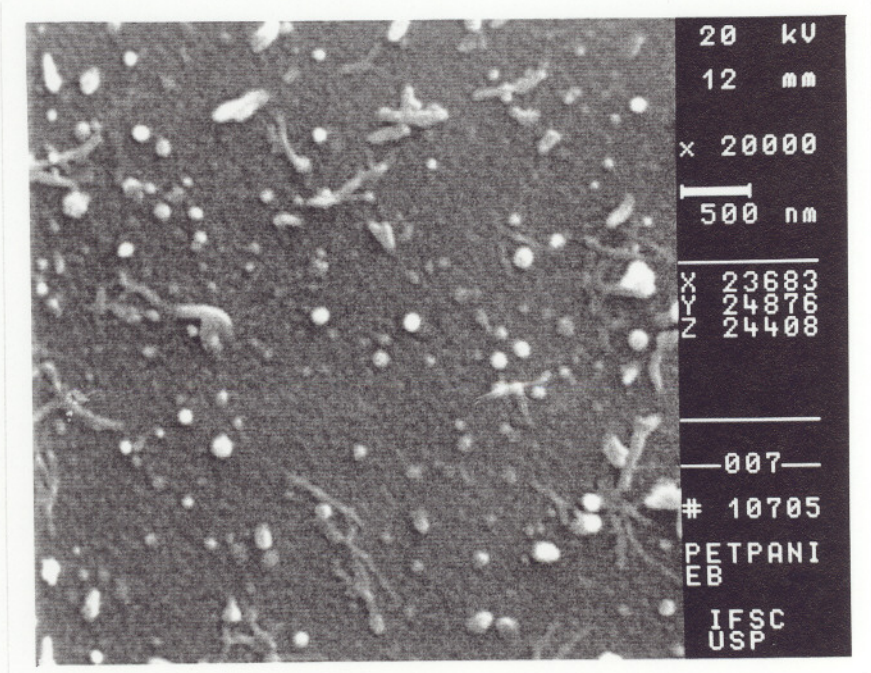


Figura 4.4 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-EB com amplificação de 20.000x.

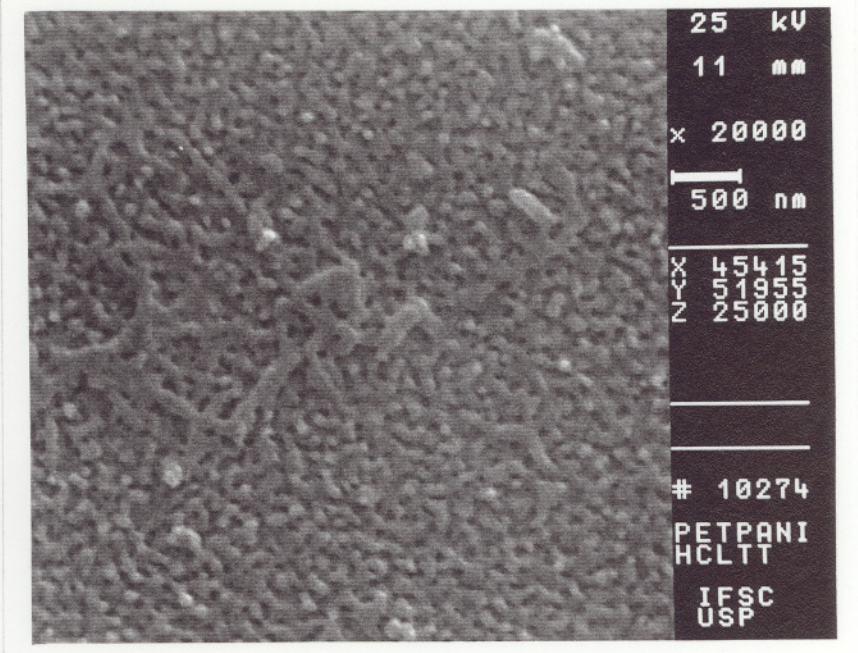


Figura 4.5 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-ES-TT, tratado termicamente a 200°C por duas horas, Amplificação de 20.000x.

Na amostra do compósito PET/PANI-ES estirado, apresentada na Figura 4.6, a polianilina influi muito pouco no estiramento, pois ela tem baixa resistência mecânica à tração e baixa ductilidade enquanto que o substrato tem alto módulo de elasticidade e alta tenacidade. Com isto, a polianilina rompe em pedaços com tamanho praticamente uniforme. Além disso, esta análise mostra claramente a formação de um filme contínuo de PANI sobre o PET, sobre o qual se encontram os agregados observados nas Figuras 4.3 a 4.6. Outra amostra do compósito PET/PANI-ES foi estirada a temperatura ambiente até se romper e levado ao MEV aonde foi medida a secção transversal do filme, Figura 4.7. Na microscopia é mostrado que a estrutura do filme do substrato é compacta e que a polianilina não penetra na estrutura do PET, podendo ser visto apenas na superfície. Nota-se na superfície do filme de PET, Figura 4.8, que o mesmo está coberto totalmente por escamas que surgem ao estirar o compósito acima do dobro do tamanho original. Pelo fato do substrato apresentar maior ductilidade do que a

polianilina, o filme de PANI rompe por não acompanhar o estiramento do substrato e solta-se parcialmente do mesmo por não ter boa aderência.

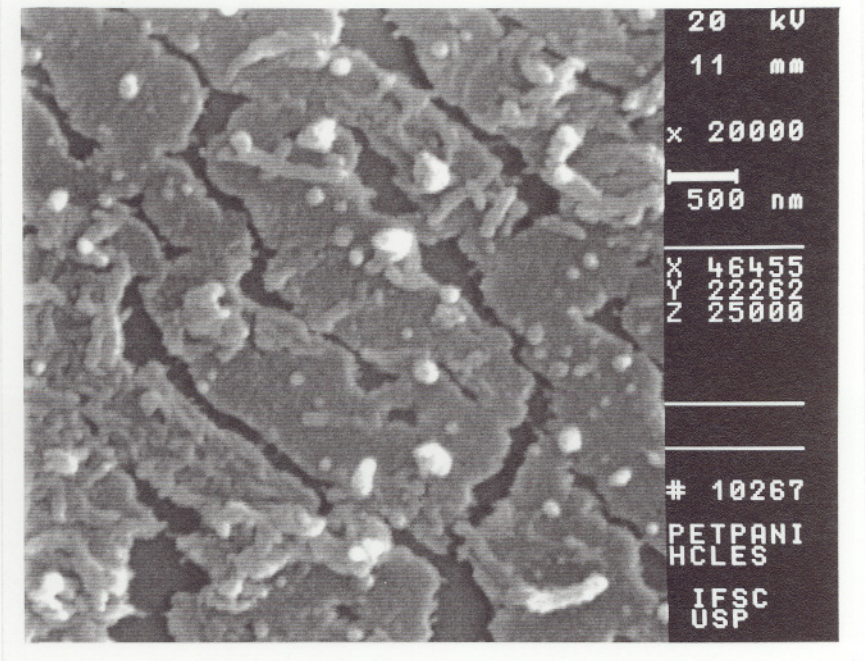


Figura 4.6 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-ES estirado com o dobro do tamanho original, com amplificação de 20.000x.

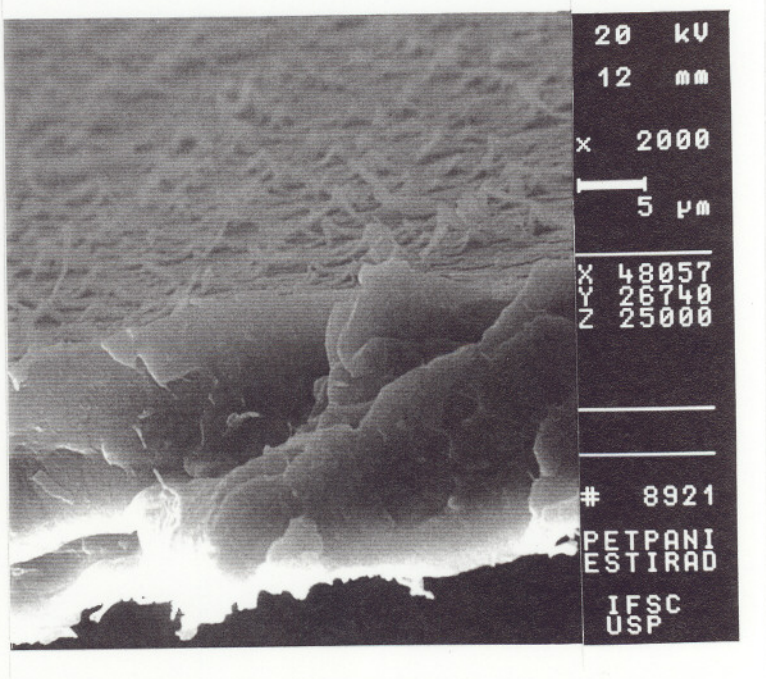


Figura 4.7 - Fotografia obtida por MEV do perfil do filme do compósito PET/PANI-ES, estirado a temperatura ambiente até o rompimento, com amplificação de 2.000x.

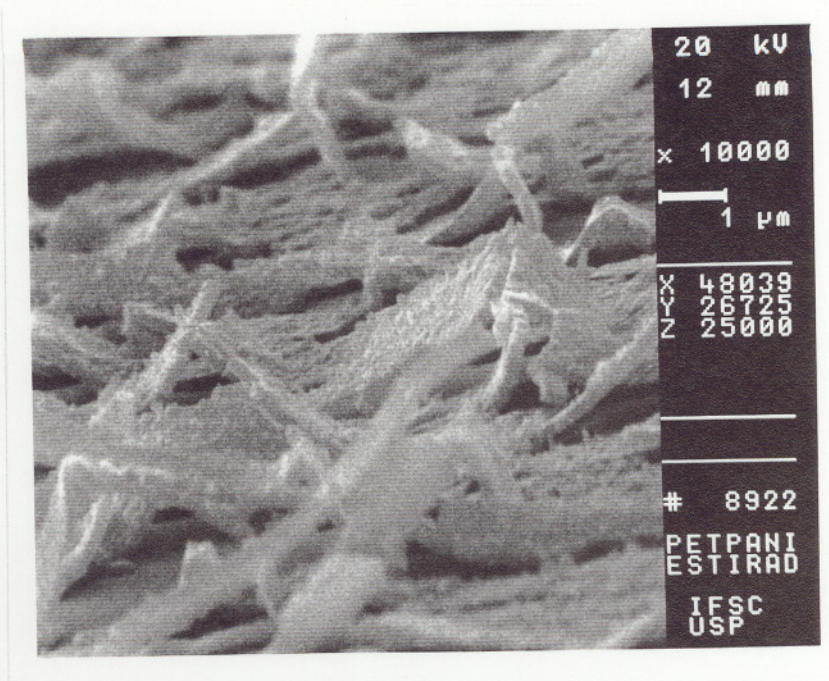


Figura 4.8 - Fotografia obtida por MEV do perfil do filme do compósito PET/PANI ES, estirado a temperatura ambiente até o rompimento, com amplificação de 10.000x.

A Figura 4.9 mostra a micrografia do filme do compósito após o teste de adesão à fita adesiva. O lado direito da fotografia mostra claramente que o filme de polianilina foi totalmente removido da superfície do substrato.

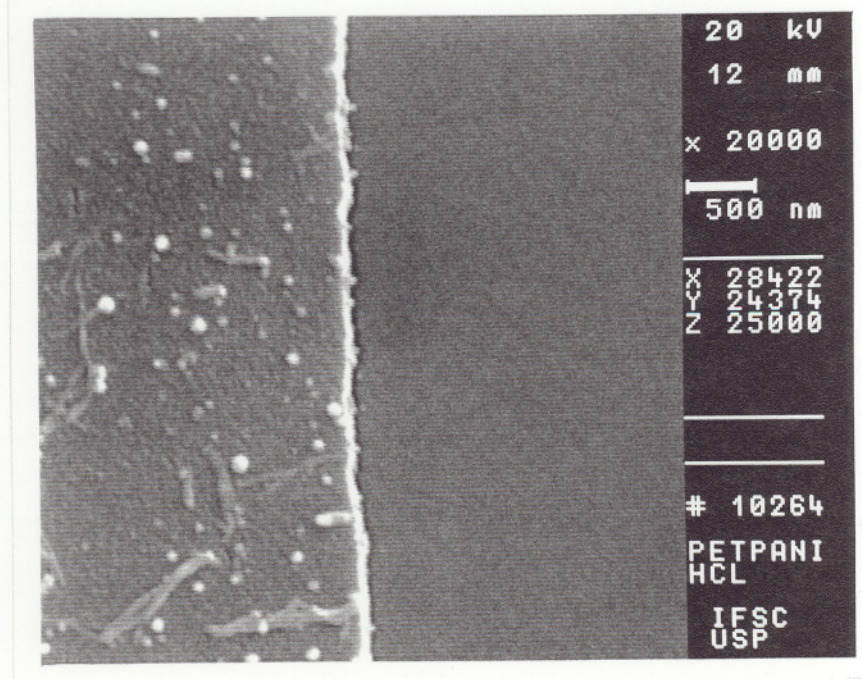


Figura 4.9 - Fotografia obtida por MEV da superfície do filme do compósito PET/PANI-HCl com a polianilina retirada do substrato com fita adesiva, com amplificação de 20.000x.

Como a maior adesão da polianilina foi observada no filme do compósito PET/PANI-ES-TT (Tabela 3.2) em relação ao PET/PANI-SE, uma amostra deste foi estirada a temperatura ambiente até alcançar o dobro do seu tamanho original, sem romper o filme, foi observado no MEV. No compósito tratado termicamente, ao contrário do compósito sem tratamento, a polianilina influi no estiramento pois ela adere ao substrato e apresenta boa resistência mecânica à tração. Resultados preliminares de DMTA (Análise termo-dinâmico-mecânica) confirmam também estes resultados. Como mostrado na Figura 4.10, o substrato apresenta durante o estiramento rompimentos localizados em apenas alguns pontos da camada, porém sem perder a conectividade da polianilina. Com o tratamento térmico a polianilina passou a apresentar elasticidade próxima ao PET. Na região não rompida, mostrada na Figura 4.11, a PANI se encontra na forma estirada e orientada (mesma amplificação das Figuras 4.3 e 4.5).

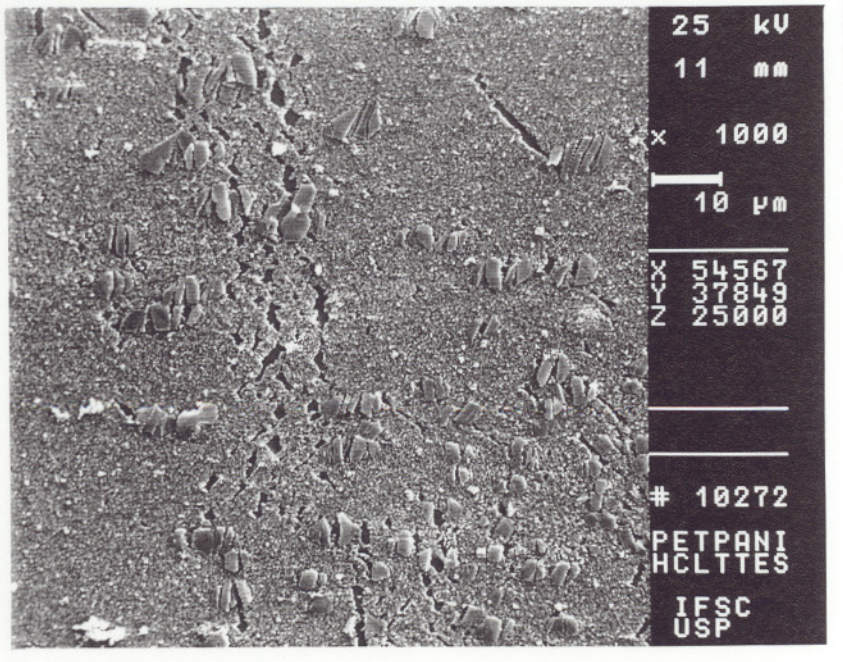


Figura 4.10 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI, tratado termicamente a 200°C por duas horas, e estirado com o dobro do seu tamanho original. Amplificação de 1.000x.

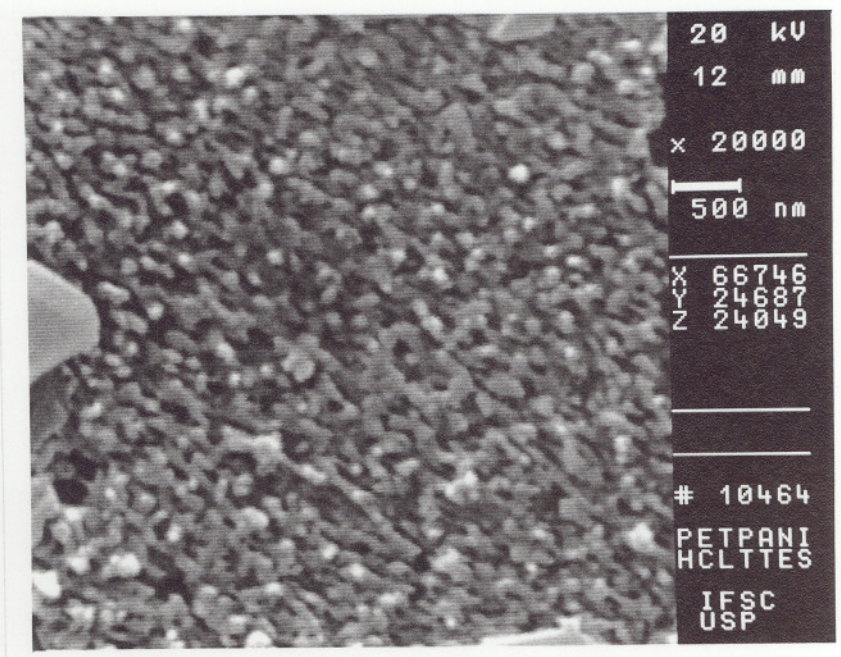


Figura 4.11 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme do compósito PET/PANI-ES-TT, tratado termicamento a 200°C por duas horas e estirado o dobro do tamanho original. Amplificação de 20.000x.

4.3- Microscopia de força atômica (AFM)

As técnicas de microscopia de varredura por força tem promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido principalmente a possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar no nível atômico. A microscopia de varredura por força é uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. No apêndice A é mostrado as vantagens desta microscopia, o princípio de funcionamento, o sistema básico, os modos de operação do microscópio e as forças envolvidas.

As imagens de microscopia de força atômica obtidas no modo não contato permitem visualizar melhor as superfícies dos polímeros estudados, comparados com as imagens obtidas no modo contato. Fez-se várias análises qualitativas e quantitativas das imagens obtida em ambos os modos com excelente reprodutibilidade. Estudos mostraram que as imagens feitas no modo contato tem maior resolução para efeito de análise quantitativa.

A imagem do filme de PET puro obtido pela microscopia de força atômica (modo não contato) é mostrada na Figura 4.12, para uma varredura de aproximadamente $(700\ nm)^2$. A imagem da superfície do filme possui maior resolução e é bem mais nítida, quando comparado com a Figura 4.2 obtida no MEV. Nota-se que a superfície não é totalmente lisa, apresentando uma rugosidade uniforme em toda amostra. Os perfis de rugosidade foram medidos e apresentaram valores da altura média de 1,65 nm e largura variando-se de 43 a 123 nm. Estas análises foram feitas em vários pontos ao longo do filme e não foi encontrado nenhuma irregularidade que comprometesse o filme.

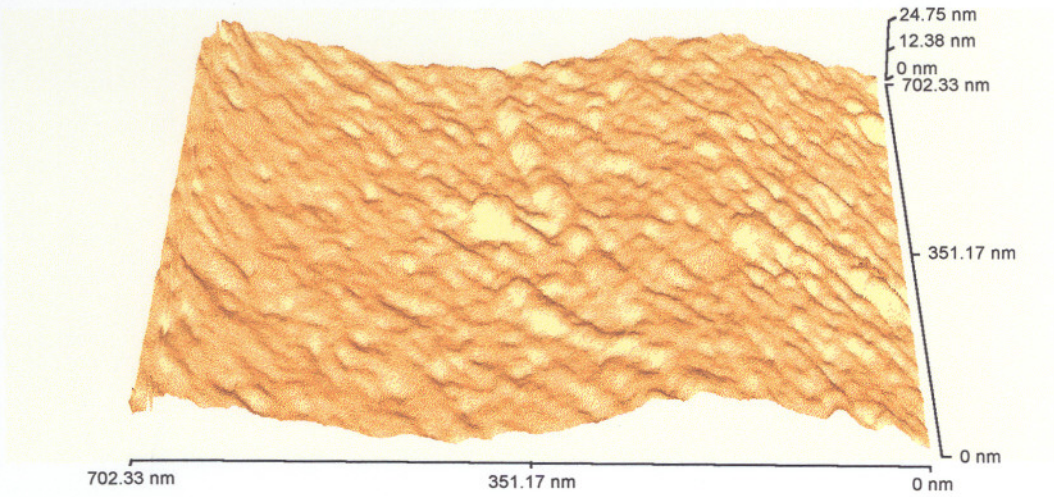


Figura 4.12 - Imagem do filme de PET puro obtida por microscopia de força atômica, em 3D, numa área aproximadamente de $(700\ nm)^2$.

A Figura 4.13 mostra a imagem da supefície do filme do compósito PET/PANI-HCl. A superfície é coberta de grãos com contornos bem definidos de forma uniforme e compacta. Estrutura semelhante também foi vista por microscopia eletrônica de varredura e por Hao Zhang e Changjiang Li [34], onde o compósito, obtido através de síntese química, também exibiu morfologia granular.

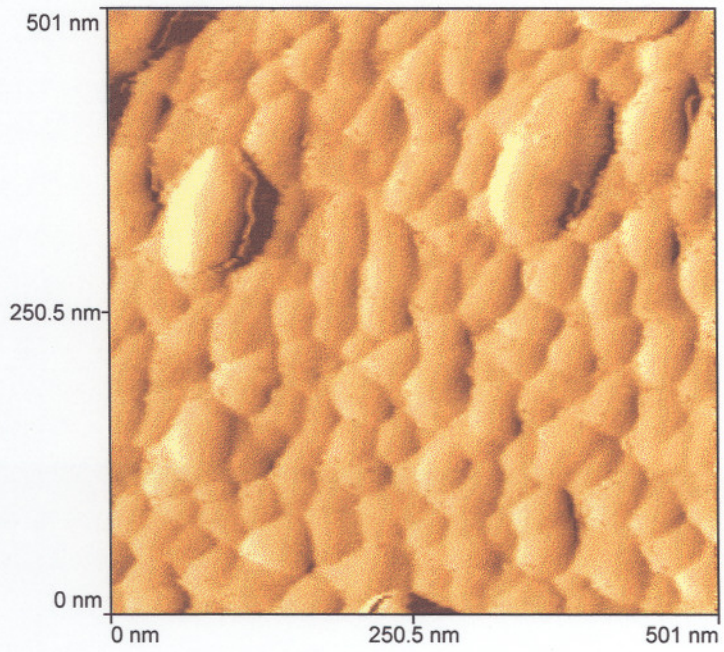


Figura 4.13 - Imagem obtida por microscopia de força atômica numa área aproximadamente de $(500\ nm)^2$, do filme de polianilina depositado sobre o PET, formando o compósito PET/PANI-ES.

Utilizando-se o programa de computador de análise de imagens, mediu-se a largura e a altura dos glóbulos formados no filme de polianilina sobre o substrato. Estas medidas foram feitas da seguinte maneira: traça-se uma linha horizontal que passa pelo grão e se marca dois pontos nos contornos do grão, conforme a Figura 4.14. A diferença dos dois pontos no eixo x nos dá a largura do glóbulo enquanto que a altura é dada pela diferença no eixo z. Os grãos obtidos (Figura 4.13) apresentam formas regulares com largura que variam entre 43 a 126 nm e altura média de 26,46 nm. Nota-se que os grãos do PET puro apresentam largura na mesma ordem de grandeza variando apenas na altura média dos glóbulos de PET que são aproximadamente 16 vezes menores.

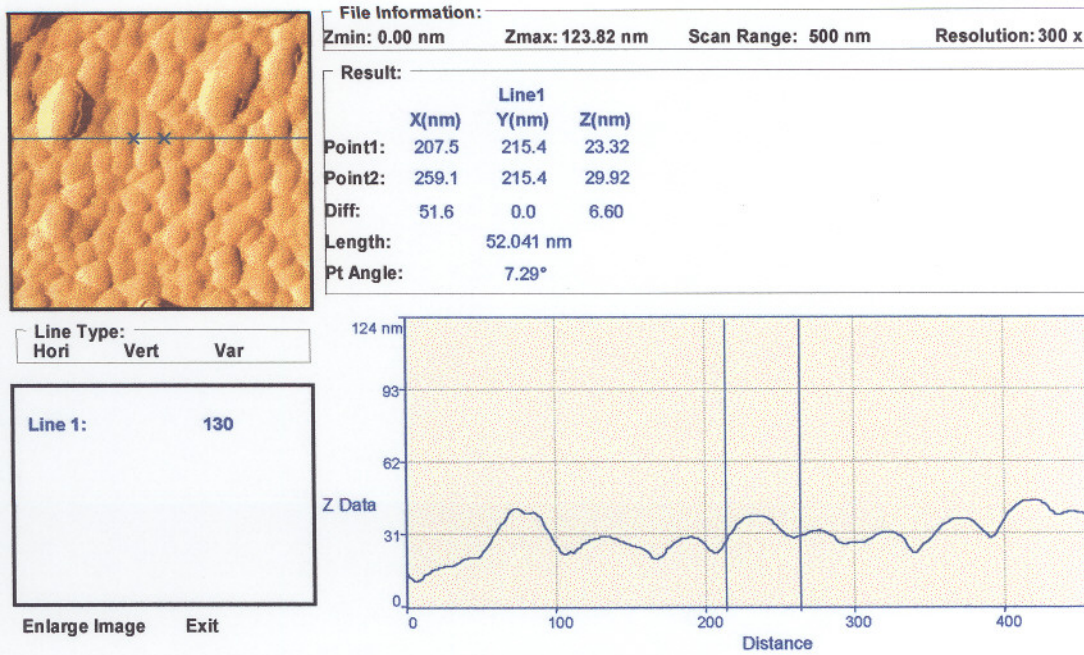


Figura 4.14 - Perfil da linha 130 da imagem 4.12 Ilustrando a medida da largura de um glóbulo da polianilina.

Uma parte do filme de polianilina do compósito foi destacada pelo método da fita adesiva, como mostrado na Figura 4.15, e o compósito foi analisado por AFM. A polianilina é destacada por completo do substrato pois o mesmo perde a coloração esverdeada, ficando completamente transparente. A parte da polianilina que não foi destacada apresenta um degrau em relação ao substrato. Este degrau foi analisado na área de (20 $\mu m)^2$, marcada na Figura 4.17, como sendo a espessura do filme de polianilina, aproximadamente 150 nm. Esta mesma área pode ser vista na Figura 4.16 por outro ângulo com inclinação para melhor visualização do degrau.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

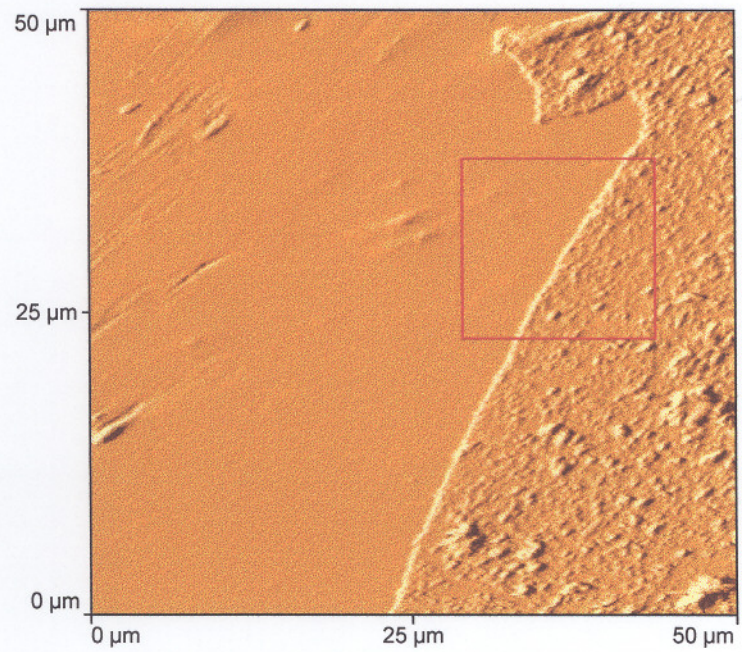


Figura 4.15 - Filme do compósito PET/PANI-ES com uma parte da polianilina destacada do substrato, área de $(50\ \mu m)^2$ e destaque da área de análise da medida da espessura do filme de polianilina.

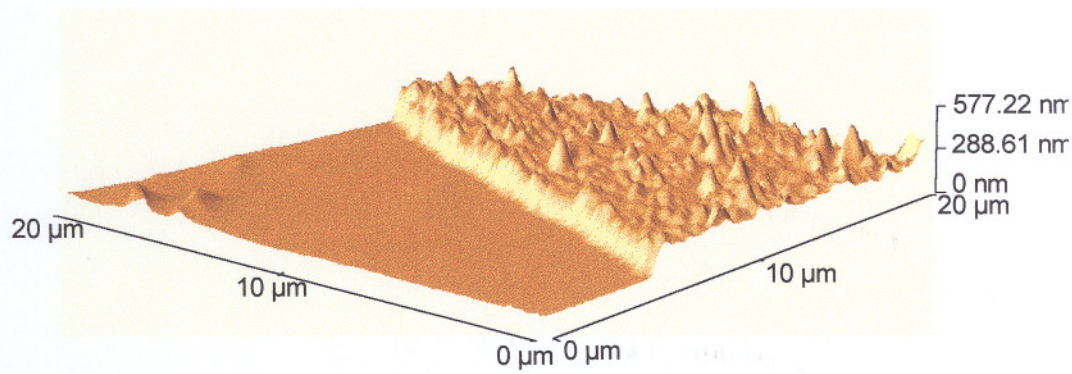
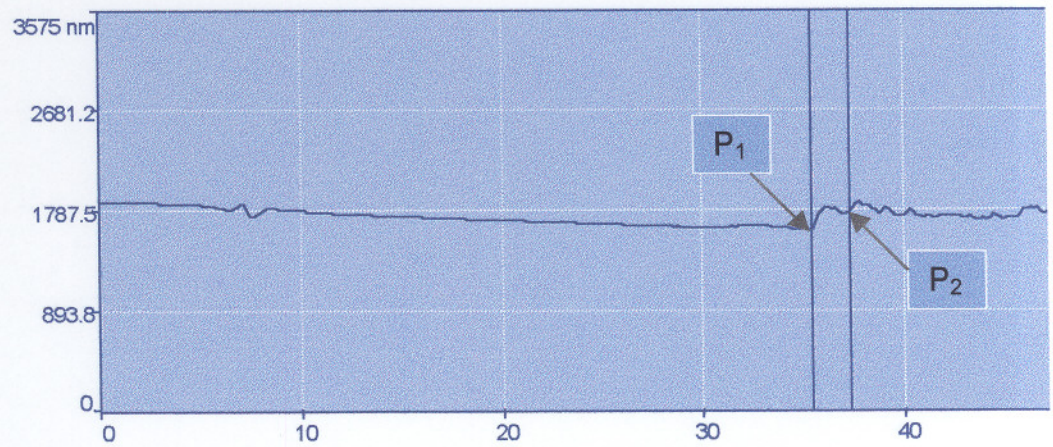


Figura 4.16 - Vista tridimensional do degrau do filme de polianilina formado na supefície do substrato, área de $(20\ \mu m)^2$.

Utilizando-se o mesmo método para medir o tamanho dos grãos da polianilina, mediu-se a espessura do filme de PANI formados no substrato (degrau). Traçou-se uma linha horizontal na superfície contornando o desnível do filme enfatizando o degrau e dois pontos foram marcados no desnível no eixo x. A diferença entre os dois pontos no eixo z, da Figura 4.17, (143,2 nm) é a espessura do filme de polianilina. C. Li [34] obteve a espessura da camada do filme de polianilina no PET por volta de 500 nm. Wessling [62] e Springer et al.[63] determinaram a espessura da camada de polianilina sobre o filme de PET (por MEV), variando entre 250 a 400 nm



Posições	X (μm)	Y (nm)
P_1	35,2	1622,1
P_2	37,1	1765,4
≠	1,9	143,2

Figura 4.17 - Ilustração do método de medida da espessura do filme de polianilina no substrato.

As imagens dos compósitos PET/PANI-EB e PET/PANI-ES-TT por microscopia são mostradas nas Figuras 4.18 e 4.19. Os grãos de polianilinas não apresentam contornos bem definidos como os do PET/PANI-ES da Figura 4.13 (as medidas de AFM foram feitas nas mesmas condições). As larguras (58 a 126 nm) e as alturas média (20,44 nm) dos grãos são aproximadamente as mesmas para os compósitos desdopados e tratados.

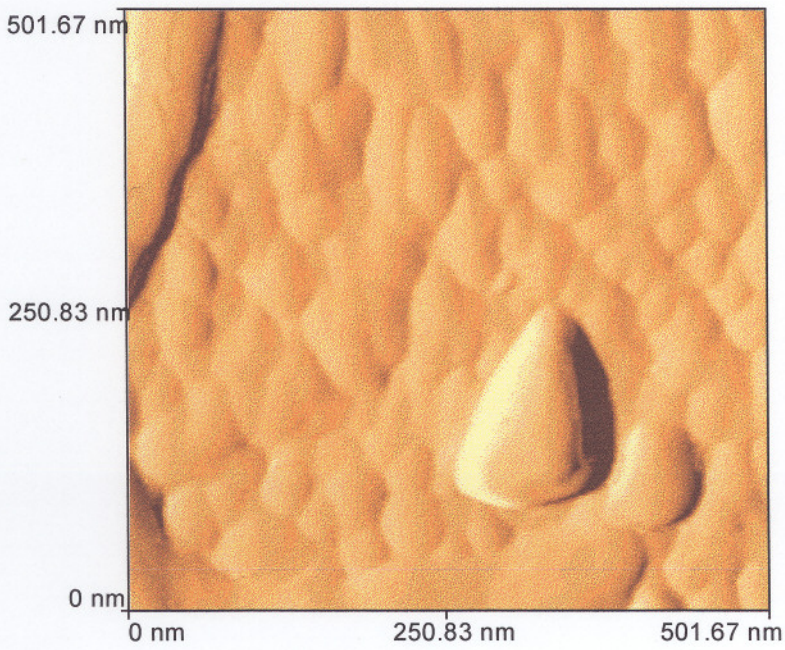


Figura 4.18 - Imagem do filme de compósito PET/PANI-EB obtida por microscopia de força atômica numa área aproximadamente de $(500\ nm)^2$.

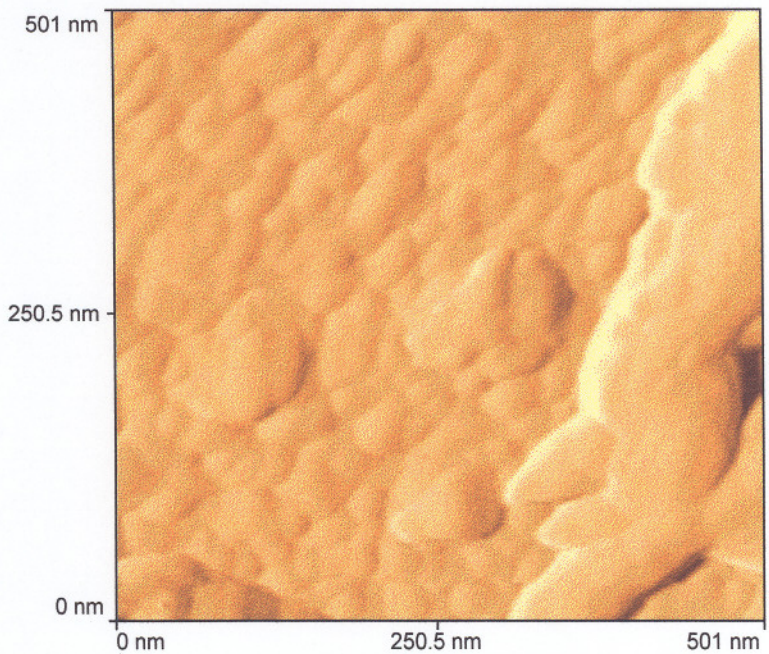


Figura 4.19 - Imagem do filme de compósito PET/PANI-ES-TT obtida por microscopia de força atômica numa área aproximadamente de $(500\ nm)^2$.

A pequena variação na altura dos glóbulos dos filmes desdopados e tratados termicamente pode ser pelo fato da retirada do ácido dopante da polianilina por desprotonação em NH_4OH ou por evaporação no tratamento térmico. Nota-se também, que algumas estruturas maiores similares a Figura 4.13 são vistas em pontos dispersos. Aparentemente a altura dos grãos está relacionada ao estado de dopagem da polianilina. A técnica de microscopia de força atômica foi bastante útil por apresentar maior resolução e viabilizar estudos de superfície nestes filmes poliméricos.

4.4- Difratometria de raios-X

No estudo de difratometria de raios-X o objetivo principal foi investigar o efeito da deposição da PANI na estrutura cristalina do PET.

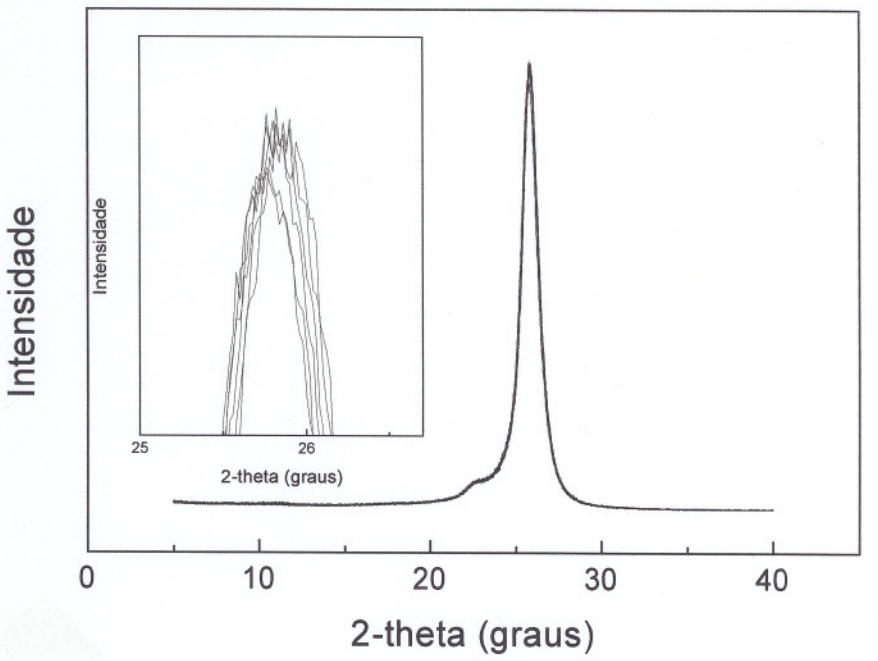


Figura 4.20 - Difratograma de raios-X dos filmes de PET puro, PET/PANI-ES, referente a SQCDTA em vários tempos de polimerização iguais a 0, 10, 60 e 300 minutos e PET/PANI-ES-TT, sobrepostos.

A Figura 4.20 mostra os difratogramas do filme de PET puro (foram normalizados pela área de cada pico), dos compósitos PET/PANI-ES (tempos de polimerização de 0, 10, 60 e 300 minutos, SQCDTA(4:1)) e do compósito PET/PANI-ES-TT. O único pico estreito de espalhamento em 2θ = 25,8 $\pm$ 0,1° (para todas as amostras) é atribuído à difração característica do PET puro [64]. A estrutura cristalina do PET predomina, independente do tempo de polimerização e do tratamento térmico, ou seja, a PANI praticamente não interfere na estrutura cristalina do substrato. Caso a quantidade da PANI depositada sobre a superfície do PET fosse grande, os picos de difração correspondentes a parte cristalina da PANI poderia ser observado nos difratogramas de raios-X, como ocorre nos filmes de blendas SEBS/PANI/CSA [65] (quando o conteúdo de PANI-CSA é aumentado acima de 20%). Neste caso, verifica-se picos característico da PANI indicado pelo aparecimento dos picos em 2θ = $\approx$ 12°, $\approx$ 20°, $\approx$ 26°, em acordo com o descrito na literatura [66].

5.0 - COMPORTAMENTO TÉRMICO

O estudo do comportamento térmico do compósito é necessário para avaliar o desempenho do material em possíveis aplicações tecnológicas. Estas propriedades foram estudadas em blendas, compósitos e filmes de polianilina por vários autores [67,68,69,70,71,72]. Neste trabalho, o estudo do comportamento térmico foi feito em: filmes de PET puro, compósito dopado, desdopado e tratado termicamente. Estudou-se a influência da polianilina na estrutura do PET pelos métodos de DSC, DMTA, TG, TSDC e a estabilidade da condutividade elétrica em função da temperatura.

5.1- Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O objetivo destas medidas foi investigar uma possível influência da deposição da PANI na temperatura de transição vítrea T_g e de fusão, T_m, e na cristalinidade do PET, pois na síntese o HCl o agente oxidante e a anilina poderiam afetar a estrutura do filme de PET.

Na Figura 5.1 são mostrados os resultados das análises de DSC para os filmes de PET puro e compósitos dopado e desdopado. As medidas foram feitas com a taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de 30 a 300 °C. Observa-se nos termogramas um único pico endotérmico da ordem de 256 °C em todos os filmes. Este pico é atribuído a fusão da parte cristalina do filme de PET puro. O filme de PANI depositado na superfície do PET não interfere no T_m do filme de PET. Além disso, a energia necessária para fundir a parte cristalina (ΔH_f) dos filmes permaneceram praticamente constantes na ordem de 5.6 J/g (a linha de base para o compósito desdopado é menor devido à calibração do equipamento).

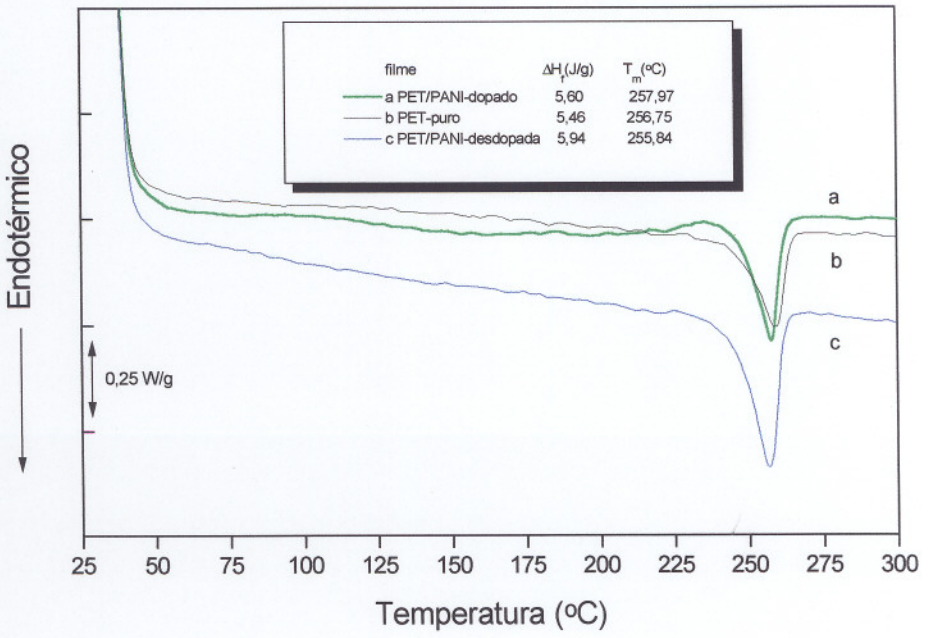


Figura 5.1 - Curvas de DSC para os filmes de PET puro e para os compósitos dopados e dedopados, enfatizando o ponto de fusão dos filmes.

Como pode ser visto na Figura 5.2, em torno de 125 °C uma ligeira diminuição na curva pode ser observada no compósito dopado. Este decréscimo é atribuído a transição vítrea, T_g, do compósito. Esta temperatura é o valor encontrado na literatura [67]. Estes resultados confirmam que o filme de PET usado neste trabalho é um polímero parcialmente cristalino. Pelo fato de T_g ser da ordem de 125 °C indica que o PET usado aqui é orientado (num filme sem orientação T_g seria da ordem de 80 °C).

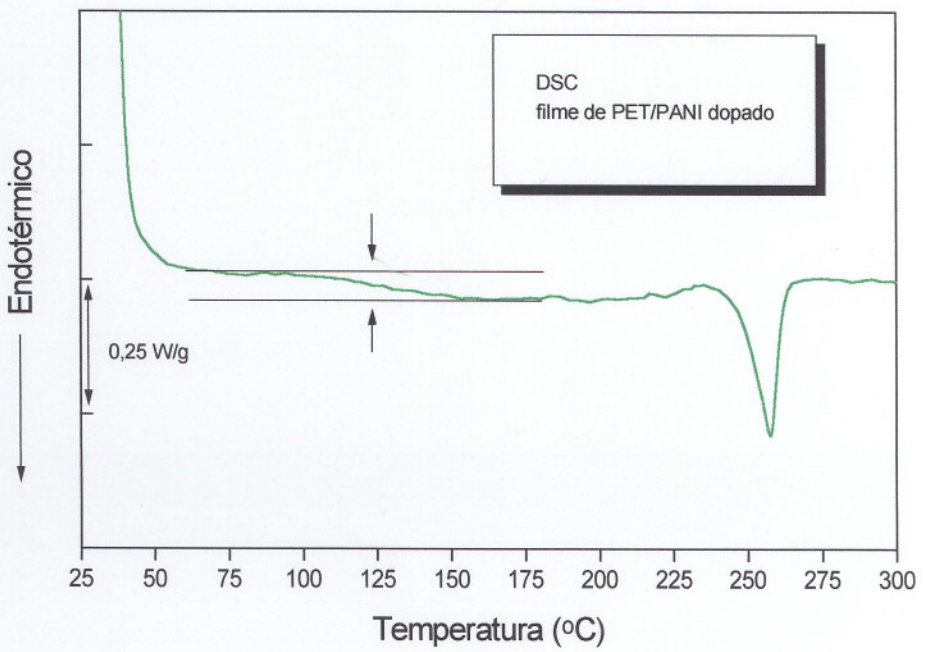


Figura 5.2 - Curvas de DSC para o filme de compósito PET/PANI dopado, enfatizando uma pequena inclinação da linha de base que caracteriza o T_g.

5.2- Análise termo-dinâmico-mecânicas (DMTA)

Com o objetivo de avaliar o efeito do recobrimento da PANI nas propriedades termo-dinâmico-mecânicas do compósito fez-se análises do filme do substrato, do compósito dopado, desdopado e tratado termicamente. As curvas de DMTA estão mostradas nas Figuras 5.3 e 5.4. A Figura 5.3 mostra a relação do módulo de perda (E") pelo módulo de armazenamento (E') (denominado de tan δ) em função da temperatura e a Figura 5.4 o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. Observa-se que as curvas do tan δ, para as quatro amostras apresentam um pico na faixa de temperatura entre 90-180 °C, apresentando o máximo em aproximadamente 125 °C. Este máximo é considerado a temperatura T_g destes filmes. Os resultados mostram que o filme de polianilina dopada e desdopada, formado na superfície do filme de PET basicamente não interferem na estrutura do PET e somente o compósito tratado termicamente desloca o máximo de pico para maiores temperaturas. A intensidade do pico

do tan δ diminui sensivelmente de 0,19 para 0,18; 0,16 e 0,15 respectivamente para os filmes de PET puro, compósito desdopado, compósito dopado e tratado termicamente.

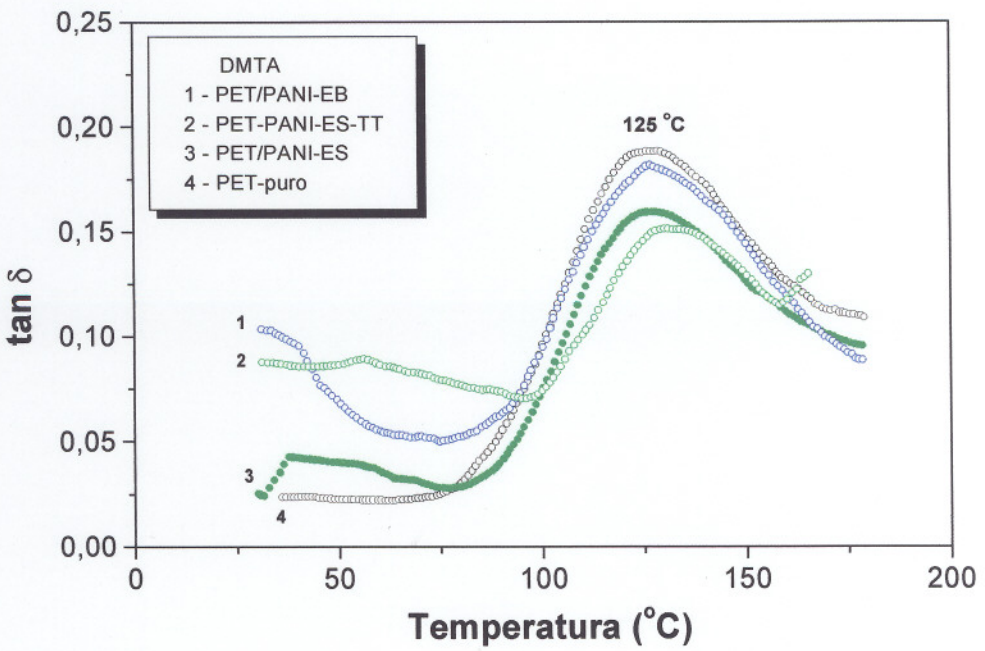


Figura 5.3 - Curvas de tan δ para os filmes de PET puro e para os compósitos PET/PANI dopado, desdopado e tratado, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e freqüência de 10 Hz.

Analisando as curvas de E' versus temperatura, mostradas na Figura 5.4, para filmes de PET puro e para os compósitos dopados, desdopados e tratados, tem-se que o compósito tratado termicamente tem maior módulo de armazenamento. A diminuição do E' está relacionado com a região eslástica, equivalente à ruptura dos filmes, que aumenta de 5 x 10^3 MPa para o PET puro para 12 x 10^3 MPa para o filme de PET/PANI-ES-TT. Os compósitos dopado e desdopado possuem menores E' do que o PET puro. Isto indica que o DMTA por ser mais sensível que o DSC detecta a presença de alguma alteração estrutural. A perda de resistência dos compósitos podem estar associados a degradação provocada pelo ácido ou oxidante utilizados na síntese da polianilina na formação do compósito, ou a desdopagem do compósito com NH_4OH (0,1 M).

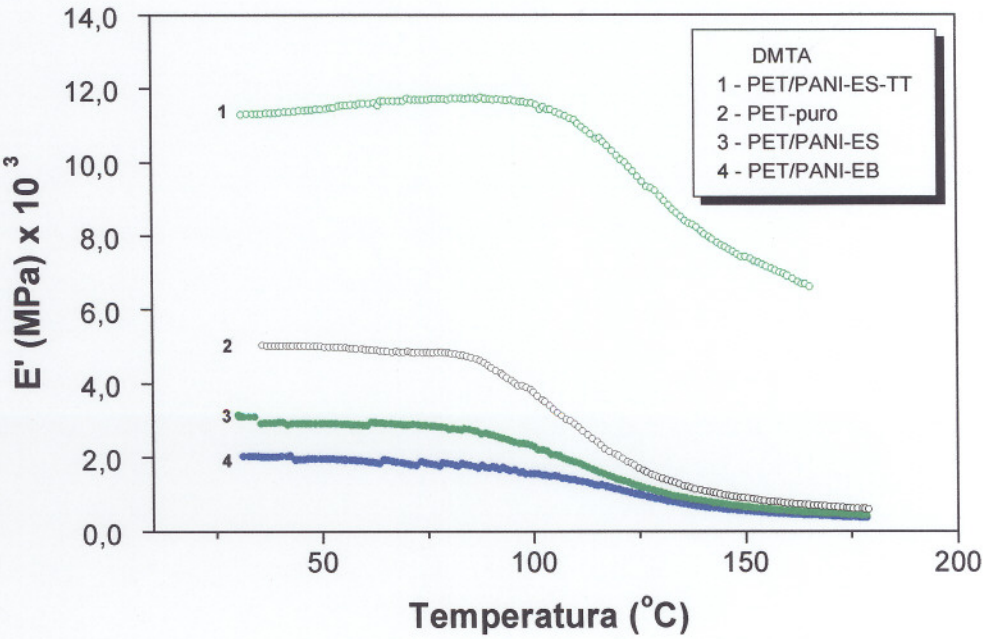


Figura 5.4 - Curvas de E' (módulo de armazenamento), para os filmes de PET puro e para os compósitos PET/PANI dopado, desdopado e tratado, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e freqüência de 10 Hz.

Estes resultados são consistentes com o estudo morfológico (capítulo 4) feito por MEV, onde se observou que a PANI durante o tratamento térmico sofre formação de ligações cruzadas aderindo ao substrato melhorando a resistência mecânica à tração do compósito.

5.3- Análise termo-gravimétricas (TGA)

Na Figura 5.5 mostra-se os resultados das análises de TGA para o material PET puro, e para os compósitos PET/PANI desdopado, PET/PANI dopado e PET/PANI tratado termicamente. Verifica-se que os materiais estão bem secos, pois até a temperatura de 100 °C não ocorre perda de massa que seria atribuída a volatilização das moléculas de água, conforme observado na literatura [68,69,70]. Estudos feitos [66,71,72], demonstram que a temperatura de aproximadamente 400 °C ocorre a degradação estrutural do polímero PET com uma perda de massa da ordem de 85%.

Para os compósitos PET/PANI dopado e PET/PANI tratado uma pequena perda contínua de massa é observado acima de 150 °C a qual pode ser atribuída a perda do dopante.

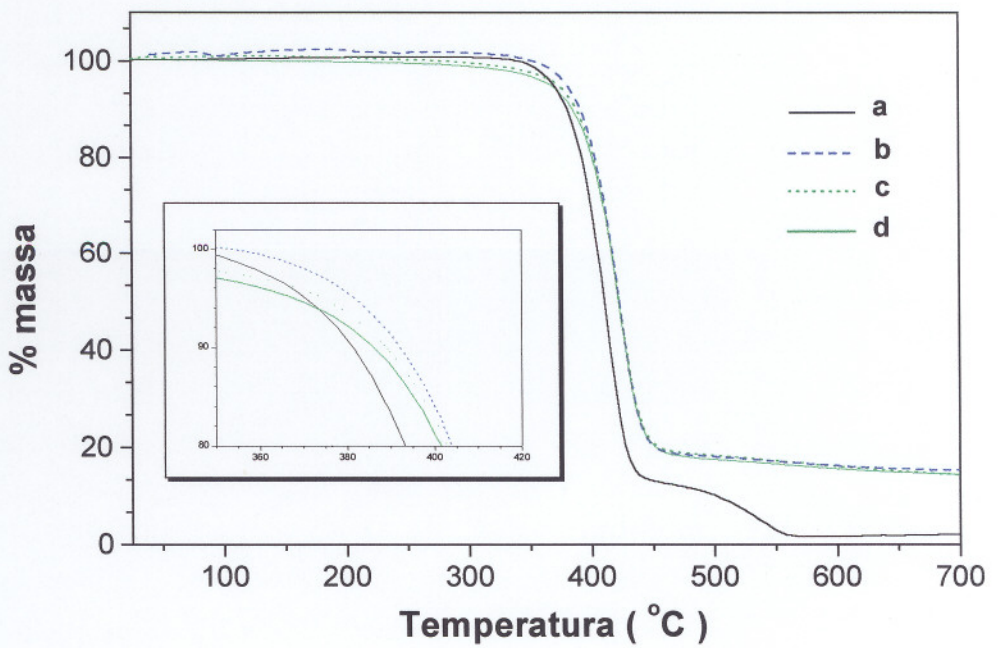


Figura 5.5 – Curvas termogravimétricas de filmes (a) PET puro, (b)PET/PANI desdopado, (c) PET/PANI dopado e (d) PET/PANI tratado termicamente.

A perda de massa mais significativa das amostras estudadas acontece na faixa de temperatura entre 300 a 450 °C. No quadro de destaque da Figura 5.5, verifica-se que a polianilina influencia na degradação da estrutura dos filmes a partir de 374 °C com perda de massa de 6%. Em 10% de perda de massa a temperatura de degradação para o PET puro é de 380 °C, de 385 °C para o compósito tratado termicamente, de 389 °C para o compósito dopado e de 392 °C para o compósito desdopado.

Dos resultados obtidos das análises de TGA nota-se que estes compósitos são estáveis termicamente não apresentando, praticamente nenhuma perda de massa até aproximadamente 340 °C.

5.4- Corrente de despolarização termo-estimulada (TSDC)

A técnica TSDC é normalmente usada para estudar a relaxação dipolar e iônica em dielétricos e é muito útil para determinar a temperatura de transição vítrea, T_g. A técnica de medida é apresentada em detalhes no apêndice B. As medidas de TSDC foram realizadas em amostras de filmes de PET puro e em filmes de compósitos PET/PANI dopado e desdopado, e metalizadas com alumínio em ambas as faces.

A temperatura de polarização, T_p, foi de 180 °C e o campo elétrico, E, de 5,0 x 10^4 V/cm permaneceu aplicado a esta temperatura durante 30 minutos, t_p. A seguir a amostra foi esfriada sob campo aplicado até T_a = 25 °C e então curto-circuitada e novamente aquecida a taxa de β = 2 °C/min. A corrente de despolarização termo-estimulada, mostrada na Figura 5.6, apresentou um pico para os filmes de PET puro, PET/PANI dopada e PET/PANI desdopada em torno de 110, 119 e 120 °C respectivamente. Estes picos de corrente são associados com a relaxação primária do tipo α, proveniente do movimento micro-Browniano da cadeia na fase amorfa, que começa a ocorrer à temperatura de transição vítrea, T_g.

Observa-se ainda na Figura que a intensidade do pico do filme de PET puro é maior comparado ao dos filmes dos compósitos PET/PANI dopado e desdopado. Para o PET puro parece indicar a existência de um segundo pico por volta da temperatura de 150 °C, podendo estar relacionado com a temperatura de pré-fusão [73]. Em estudos com temperatura de polarização mais elevada pode-se obter outros picos característico do PET. Na literatura [74,75,76,77,78], encontra-se vários trabalhos sobre TSC do PET, entre eles, Miyari et al.[74]. apresentam espectros com 4 picos distintos acima da temperatura ambiente.

Quanto aos picos únicos e distintos dos compósitos PET/PANI dopados e desdopados requer um estudo mais refinado pelo fato da polianilina aparentemente intervir na estrutura do compósito inibindo o segundo pico que é característico da fusão do PET. Este resultado precisa ser melhor estudado.

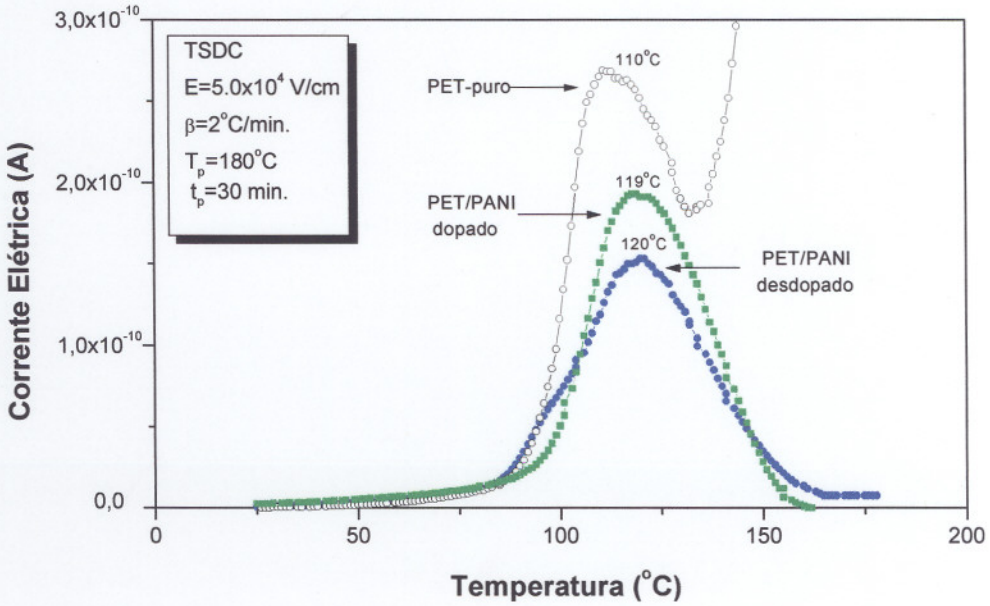


Figura 5.6 - Medidas de TSDC em amostras de filme de PET puro e filmes de compósitos PET/PANI dopada e desdopada. T_p = 180°C; t_p = 30 minutos; E = 5,0 x 10^4 V/cm; β = 2 °C/min.

Comparando os resultados das medidas de T_g pela técnica de DSC, DMTA e TSDC, observou-se que todas as técnicas fornecem o valor de T_g da ordem de 125 °C, que caracteriza um filme de PET cristalino e orientado.

5.5- Estabilidade da condutividade elétrica

Para verificar a influência da temperatura na estabilidade da condutividade dos filmes de polianilina dopados com HCl utilizou-se uma pequena estufa com temperatura controlada. Os filmes dopados após serem obtidos foram colocados na estufa e a condutividade monitorada em função do tempo de tratamento até 84 horas, conforme mostrado na Figura 5.7, a temperaturas de 25, 50, 75, 100 e 130 °C. Para as medidas interrompe-se o tratamento e mede-se a condutividade a temperatura ambiente. Para os filmes tratados a 25 e 50 °C a condutividade permanece praticamente constante. Para as temperaturas mais elevadas (75 e 100 °C) a condutividade decresce com o tempo de tratamento tendendo ao estado

estacionário da ordem de 10^{-3} S/cm. Para 130 °C a condutividade decresce até oito ordens de grandeza (de 10^{-1} para 10^{-9} S/cm) em apenas 36 horas. O decréscimo da condutividade ocorre devido à evaporação do ácido dopante.

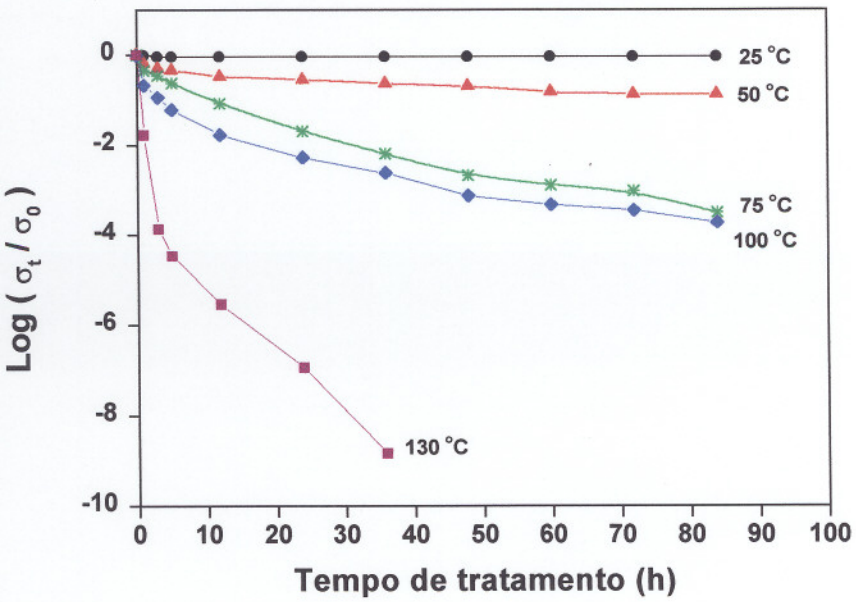


Figura 5.7 - Influência da temperatura na estabilidade da condutividade da polianilina em função do tempo. Onde, σ_0 = valor da condutividade no tempo zero (valor inicial) e σ_t = valor da condutividade no tempo t.

Malmonge [52] mediu a estabilidade da condutividade elétrica com a temperatura de 70, 90, 130 e 150 °C do filme de blenda de PVDF/POMA (75/25) dopada com TSA. Ele observou que a condutividade decresce por volta de uma ordem de grandeza a temperatura de até 130 °C em 36 horas.

Conclui-se que a temperaturas elevadas o decaimento da condutividade para o compósito é maior que nas blendas. Este fato está relacionado com a espessura dos filmes condutores. O filme de PANI depositado na superfície do PET apresenta aproximadamente 0,2 μm de espessura em cada lado do PET, enquanto que na blenda PVDF/POMA é da ordem de 30 a 40 μm. Acredita-se que na camada de PANI de fina espessura a evaporação do ácido dopante seja mais rápida.

O comportamento da estabilidade da condutividade elétrica com a temperatura em função do tempo de tratamento, em filmes de polianilina auto-sustentável é pouco estudada. Amano et al. [72] obteve o comportamento da estabilidade em pastilhas de polianilina em até 300 minutos de tratamento para temperaturas de 100, 130, 160 e 180 °C. A PANI foi sintetizada pela polimerização oxidativa de anilina em solução aquosa de ácido sulfônico tolueno (TSA) com agente oxidante de persulfato de amônio. As pastilhas foram obtidas por compressão do pó da PANI de $4,5x10^7$ kg/m^2 a temperatura ambiente, a medida da condutividade foi feita pelo método de quatro pontas. Amano mostrou que a condutividade da polianilina decai monotonicamente de uma e duas ordens de grandeza para temperaturas de 100 e 130 °C, respectivamente enquanto que a 160 e 180 °C a condutividade decai de 4 e 9 ordens de grandeza, respectivamente. Este comportamento foi verificado no tempo de tratamento de 5 horas. Comparando o mesmo tempo de tratamento (5 horas) para temperatura de 100 °C, observa-se que o decaimento da condutividade para o compósito PET/PANI também decai monotonicamente de duas ordens de grandeza. Em ambos os casos o efeito é devido a evaporação do ácido dopante.

6.0 - DOPAGEM DA POLIANILINA POR DESCARGA CORONA

A dopagem é um dos processos mais importantes em polímeros condutores, onde ocorre a transição do estado isolante para o condutor. Uma quantidade enorme de pesquisa [79,80,81,82.83,84] foi feita buscando um método prático e eficiente para aumentar a condutividade elétrica. Vários métodos de dopagem foram propostos e podem ser atraentes dependendo da aplicação final do produto. A solução ácida aquosa convencionalmente usada [79] na dopagem química ou eletroquímica da polianilina apresenta alguns problemas quando se pretende usá-la em aplicações tecnológicas [80], particularmente na indústria micro eletrônica [80,81]. Para resolver estes problemas outros métodos foram tentados, entre eles, a dopagem com radiações de alta energia tais como feixe de elétrons [82], raios-X [83] e radiação-γ [84]. O alto custo, a baixa eficiência, os danos causado no polímero pela radiação e a periculosidade desses processos têm limitado drasticamente seu uso.

Uma outra alternativa bastante atraente por ser realizada sem uso de soluções químicas ou radiação e pela simplicidade do método é o emprego da descarga corona. A seguir é mostrado como o processo pode ser efetuado e sua eficiência. Saliente-se que este novo método é uma contribuição inédita desta tese.

6.1- Introdução

A descarga corona é caracterizada como uma descarga elétrica estável que ocorre perto de uma extremidade metálica, como uma ponta ou um fio, submetida a uma alta tensão elétrica. O processo de ionização ocorre perto da ponta metálica e produz, além de íons, moléculas excitadas e um vento elétrico por efeito de transferência do momento mecânico, durante o processo de colisão do gás [85, 86].

O nome corona é oriundo da similaridade entre a luminescência da descarga e a corona do sol (coroa), que só é vista durante eclipses totais. A descarga corona também é produzida pela natureza, entre nuvens eletricamente carregadas causando os raios e trovões em uma tempestade.

A corona é uma descarga controlada, pois os portadores positivos ou negativos têm mobilidade baixa e cada polaridade apresenta regimes distintos [87]. Ela é definida positiva ou negativa, dependendo da polaridade da tensão aplicada na corona. Durante o processo de ionização ocorre a produção de moléculas excitadas as quais podem ser reativas e utilizadas para atacar superfícies de materiais.

A importância da descarga corona se deve ao fato desta ter amplas aplicações nas mais diversas áreas [88], entre elas citamos algumas mais importantes: carregamento de partículas em filtros eletrostáticos, eletrofotografia, deposição de cargas em dielétricos (produção de eletretos), produção de ozonio, tratamento de água, ataque químico de superfícies para melhorar a adesão para impressão, sistema de pinturas eletrostáticas, outros tratamentos de superfícies dos mais diversos materiais, etc.

6.2- Preparação das amostras e o sistema de corona

As amostras do compósito PET/PANI utilizadas no tratamento com descarga corona são as obtidas pela SQCDTA, apresentada no item 3.1.2 do capítulo 3. As amostras são desdopadas em NH_4OH 0,1M por 16 horas e secas em ar por 1 hora e colocada num dessecador com sílica gel por 72 horas. O compósito é então colocado na placa coletora do triodo de corona para tratamento.

O sistema utilizado é o triodo de corona, apresentado na Figura 6.1, formado de uma câmara com controle de gás, umidade e temperatura. É constituído de uma ponta, uma grade metálica e plano coletor. A ponta pode ser movida na direção vertical (d1 distância ponta-grade). Na ponta aplica-se uma alta tensão com uma fonte de corrente controlada. A grade e o plano coletor estão separados pela distância d2, a qual também pode ser variada.

A grade metálica, ligada ao terra, tem a função de evitar a deposição de ions e o aparecimento de um campo elétrico elevado na amostra a ser tratada, que ocasionaria ruptura dielétrica danificando a amostra. Usou-se uma fonte de tensão DC (Bertan, modelo 225, 0 a ±30 kV) que fornece tensão positiva e negativa.

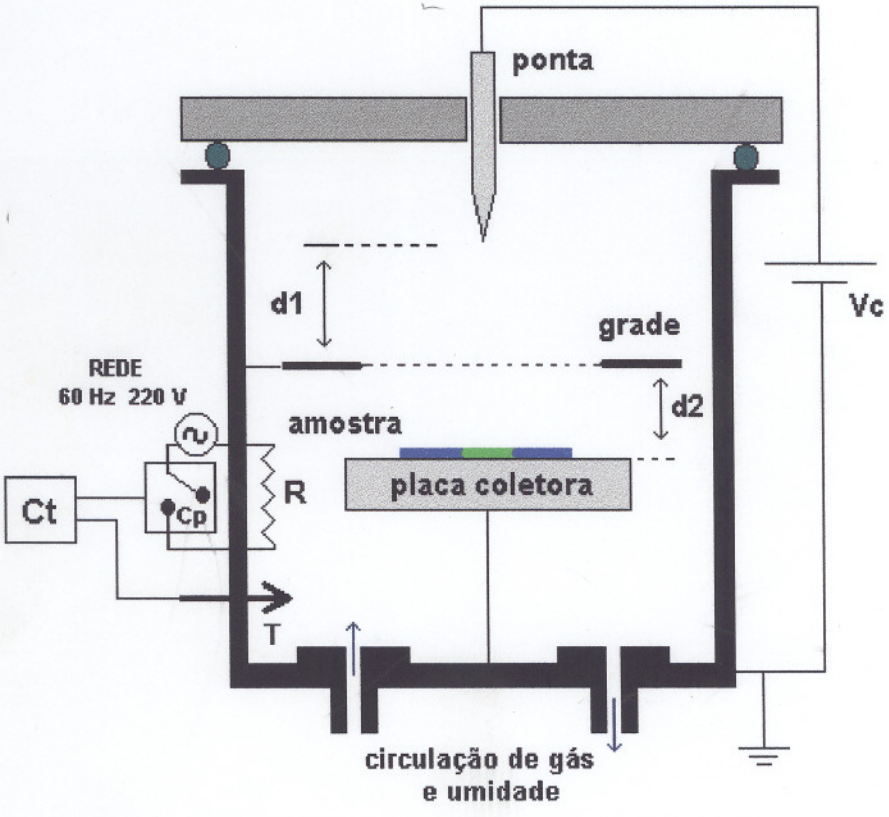


Figura 6.1 – Desenho esquemático do triodo de corona, onde:Vc- Fonte de tensão, R- Resistência, Cp- Controlador de potência, T- Termopar e Ct- Controlador de temperatura.

6.3- Cinética de dopagem da PANI por descarga corona positiva e negativa, por UV-Vis-NIR

A Figura 6.2 mostra o espectro de absorção na região UV-Vis-NIR mostrando a variação do espectro do compósito PET/PANI tratada por descarga corona para diferentes tempo de tratamento (t_t). (Os tempos de

tratamento são mostrados na figura). As condições experimentais foram: polaridade positiva, corrente de corona I_c=15 μA e umidade relativa de aproximadamente 60%. A distância da ponta à grade foi mantida em 13 mm e da grade à amostra em 5 mm. A grosso modo, observa-se que o pico de absorção em torno de 600 nm vai deslocando para 800 nm e aumenta de intensidade. A curva para t_t = 0 apresenta o espectro da polianilina desdopada (EB), onde aparecem uma banda de absorção por volta de 600 nm atribuída a transição excitônica. A curva para t_t = 2 horas de tratamento, mostra o espectro da polianilina dopada [89,90] e apresenta um pico de absorção por volta de 840 nm e um ombro em aproximadamente 440 nm, atribuído a formação de polarons na cadeia polimérica.

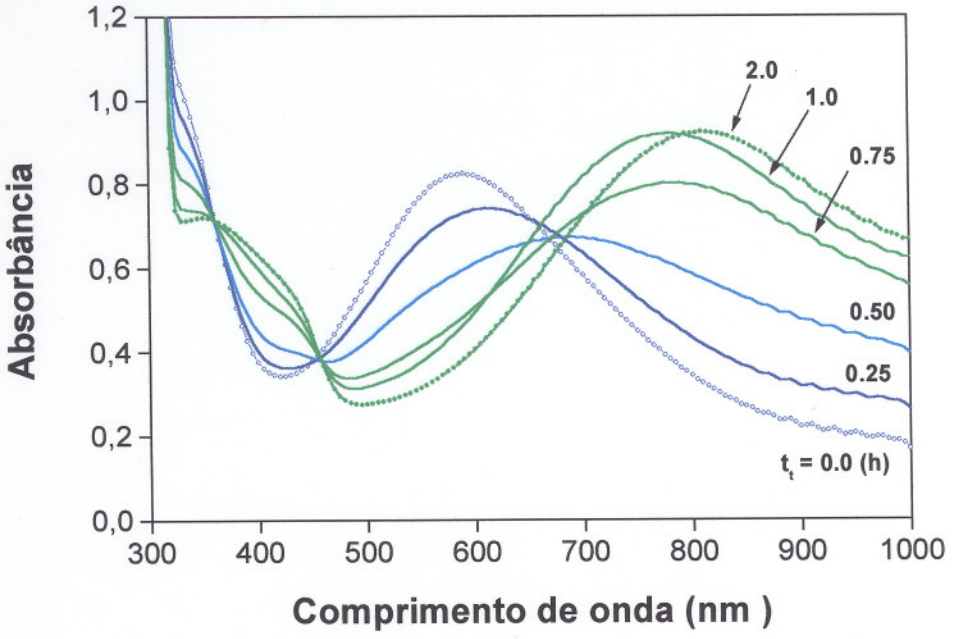


Figura 6.2 - Espectro UV-Vis-NIR mostrando a cinética de dopagem da polianilina por descarga corona positiva, t_t = 0.0; 0.25; 0.50; 0.75; 1.0 e 2.0 horas.

A Figura 6.3 mostra o espectro de aborção do PET/PANI com polaridade da descarga corona negativa. Foram mantidas as mesmas condições de tratamento com corona positiva. Nesta figura observa-se que o tempo de tratamento necessário para obter o mesmo efeito é maior quando

comparado com a corona positiva. No caso anterior a absorção aumenta com o tempo de tratamento até atingir o máximo em 2 horas de tratamento com comprimento de onda em 800 nm, enquanto que na corona negativa necessitou-se de aproximadamente 5 horas.

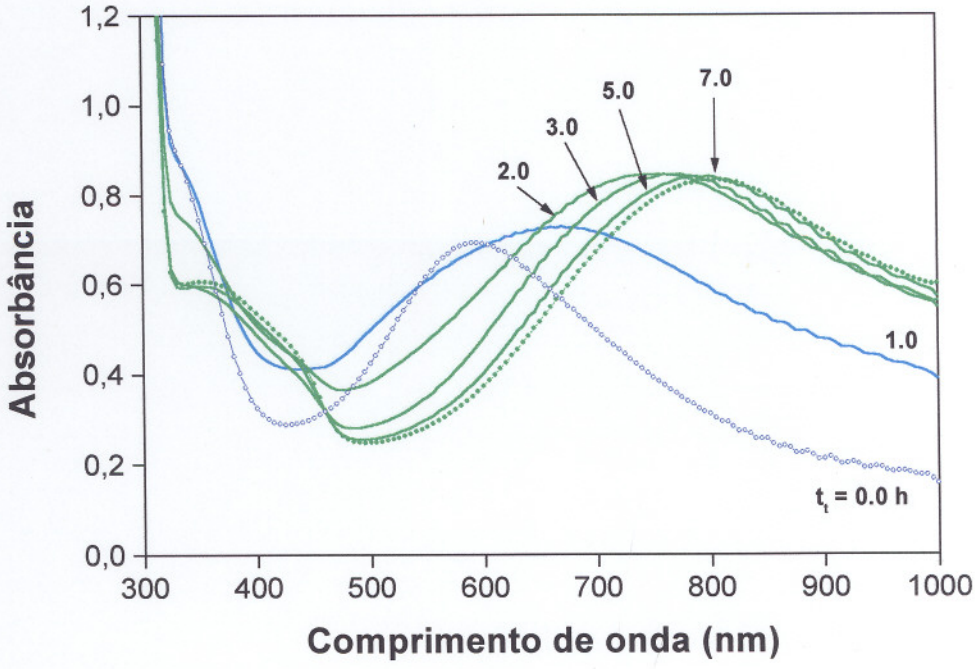


Figura 6.3 - Espectro UV-Vis-NIR mostrando a cinética de dopagem da polianilina por descarga corona negativa.

Através dos espectros de UV-Vis-NIR podemos agora discutir as cinéticas de dopagem. A Figura 6.4 mostra a amplitude do comprimento de onda, λ_{max}, correspondente ao pico de absorção que varia de 600 a 800 nm em função do tempo do tratamento da descarga corona. O valor de λ_{max} nos filmes dopados por corona positiva aumenta rapidamente de aproximadamente 600 nm já nos primeiros minutos, para 780 nm na primeira hora de tratamento. Em seguida o aumento é mais lento até atingir 840 nm em 4 horas, a partir do qual permanece constante até 12 horas de tratamento. Na corona negativa o λ_{max} permanece inalterado por mais de meia hora de tratamento em aproximadamente 600 nm e aumenta para aproximadamente 660 nm em 1 hora. Em seguida o aumento é mais lento

até 800 nm no tempo de 5 horas e permanece constante até o final do tratamento.

No tratamento com corona positiva λ_{max} varia mais abruptamente no início e atinge um λ_{max} maior quando comparada a corona negativa. Conclui-se que a corona positiva é mais eficiente para realizar o tratamento e este comportamento é provavelmente devido as diferentes espécies químicas formadas para cada polaridade da descarga corona.

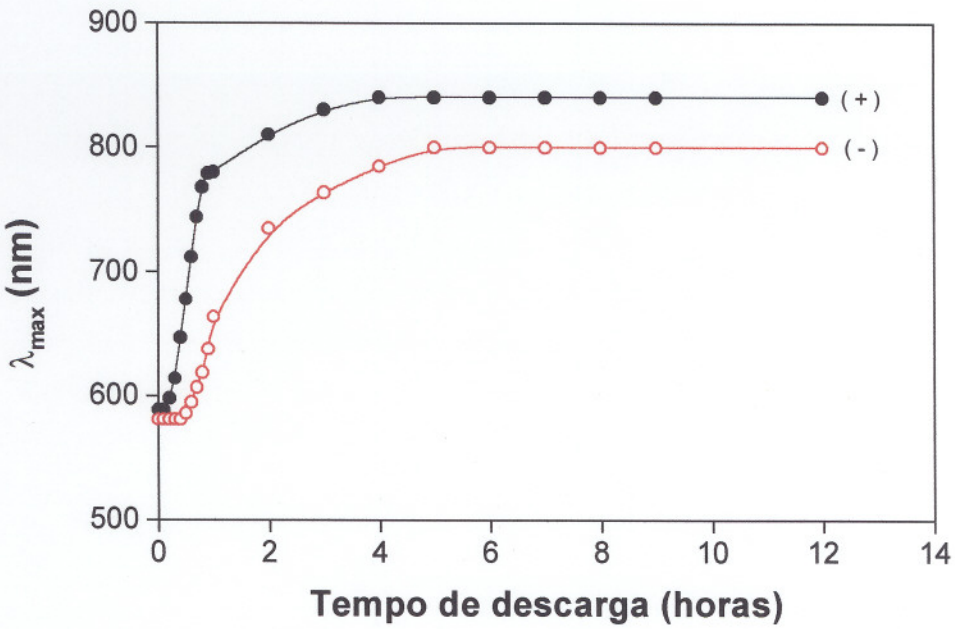


Figura 6.4 - Distribuição do comprimento de onda (nm) em função do tempo de descarga corona (horas), do espectro de UV-Vis-NIR da cinética de dopagem em ambas as polaridades.

A Figura 6.5 mostra o comportamento de λ_{max} em função da corrente de corona. O potencial em que ocorre a faísca (potencial de "spark") da corona negativa é sempre maior do que da corona positiva. De acordo com a teoria de dardos [91], a faísca acontece pela formação de um dardo no anodo. Na corona positiva, o anodo (ponta) é uma região de campo alto. No entanto, na corona negativa o campo no anodo (placa) é baixo, por isso é necessário um potencial maior para formação deste dardo do que na corona positiva.

Nota-se nos monitoramentos que o λ_{max} aumenta com o aumento da corrente de corona em ambas as polaridades, alcançando o maior comprimento de onda em aproximadamente 840 nm na corrente positiva em 20 e 25 μA. Com um pequeno aumento da corrente, ocorre os dardos, e na corona negativa em aproximadamente 40 μA permanecendo constante até 60 μA, o que para os parâmetros fixados já está na eminência de ocorrer a faísca.

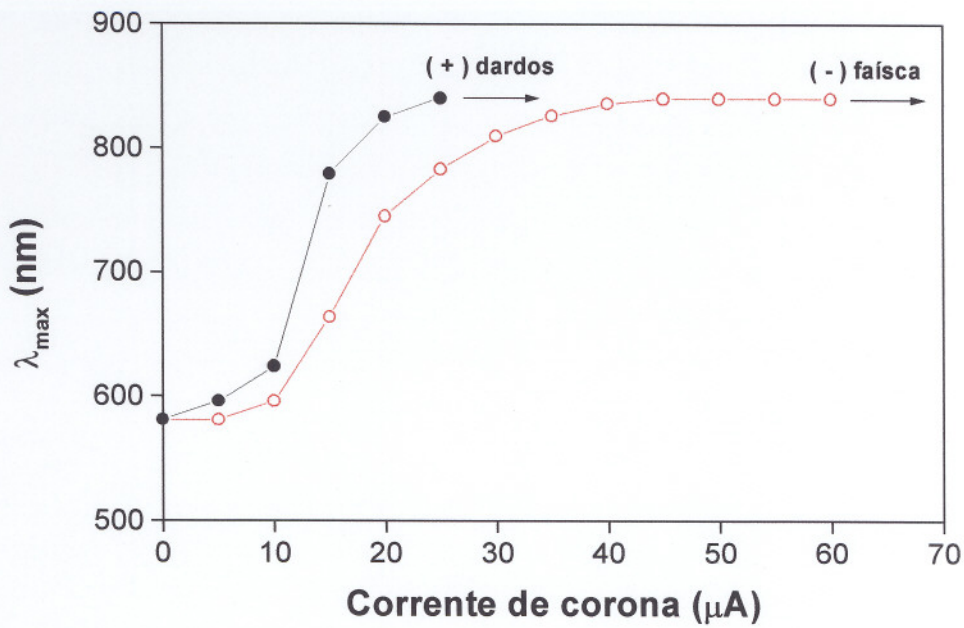


Figura 6.5 - Monitoramento da corrente de corona (μA) em função do comprimento de onda (nm), mantendo fixo a distância da ponta à grade em 13 mm e a distância da grade à placa em 5 mm, em ambas as polaridades.

Portanto, a melhor condição de tratamento depende da polaridade da corona. A corrente aplicada para se obter a maior dopagem do compósito PET/PANI, para corona positiva está na faixa de 15 a 20 μA e para corona negativa entre 25 a 50 μA.

6.4- Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a propriedade mais importante em polímeros condutores. Por esta razão a condutividade elétrica do PET/PANI dopado com descarga corona positiva e negativa foram medidas em função de vários parâmetros, entre eles, o tempo de descarga corona, temperatura, umidade relativa (%) e finalmente a estabilidade da condutividade em amostras tratadas.

6.4.1- Condutividade com o tempo de descarga

O objetivo foi medir a condutividade da camada de polianilina, para ambas polaridades de corona, nos tempos de tratamento de corona em 0; 0,17; 0,33; 0,5; 0,75; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 12 horas, os resultados estão mostrados na Figura 6.6.

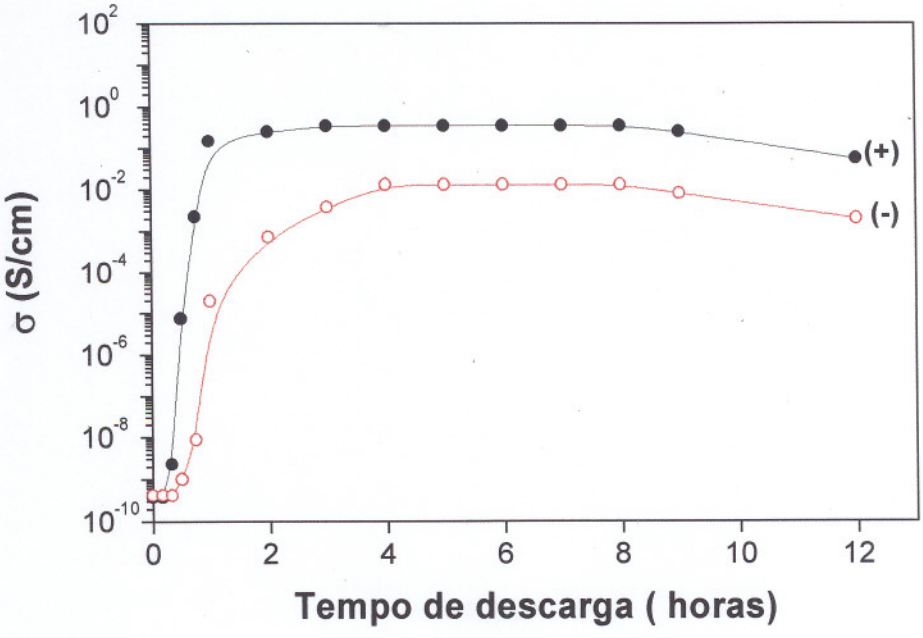


Figura 6.6 - Comportamento da condutividade elétrica (S/cm) da camada de polianilina dopada com descarga corona de polaridade positiva e negativa em função do tempo de descarga (horas) pelo método de quatro pontas.

Na corona positiva a condutividade aumenta com o tempo e em aproximadamente 1 hora atinge o maior valor, da ordem de 10^{-1} S/cm. Depois permanece constante até 8 horas e em seguida a condutividade também sofre um pequeno decréscimo (com o processo de degradação).

Para corona negativa o maior valor da condutividade foi da ordem de 10^{-2} S/cm, no tempo de 4 horas de tratamento, permanecendo constante até 8 horas e depois também aparece um decréscimo de σ.

6.4.2- Descarga corona em diferentes umidades relativas

Na Figura 6.7 é mostrada a influência da umidade do ar na dopagem da polianilina por descarga corona. Em uma câmara com a umidade controlada, fez-se tratamento com descarga corona em filmes de PET/PANI-EB com condutividade da ordem de 10^{-10} S/cm. Variou-se a umidade relativa do ar em 5, 20, 40, 60 e 80% e manteve-se fixo os parâmetros do sistema conforme indicado na Figura.

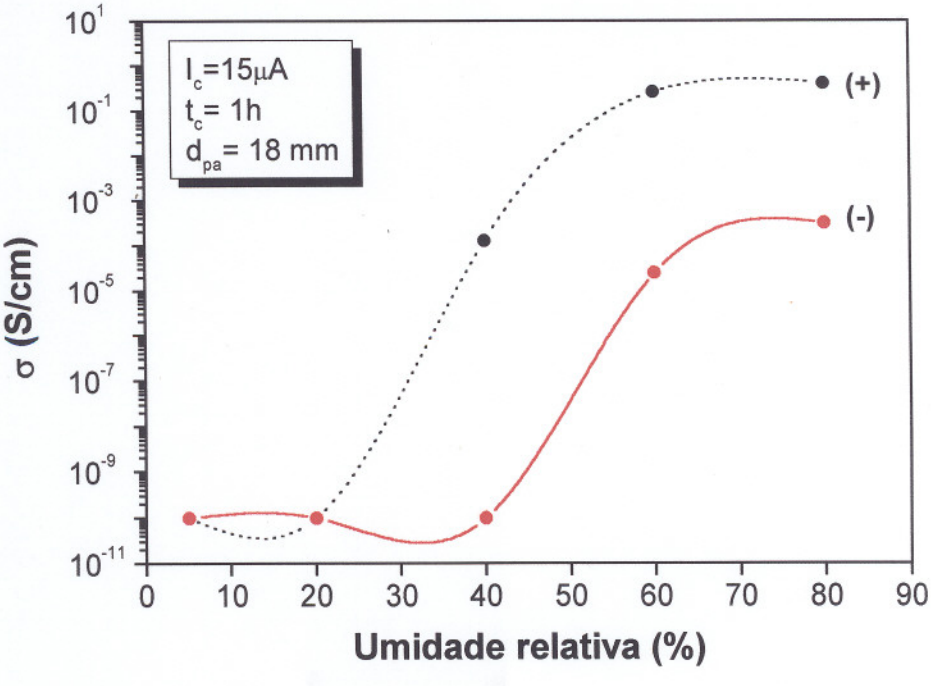


Figura 6.7 - Influência da umidade relativa do ar no tratamento com descarga corona de filmes PET/PANI.

A umidade do ambiente em que se realiza a descarga corona é fundamental na dopagem da polianilina. Para corona positiva, a dopagem passa ocorrer acima de 20% de umidade relativa, alcançando o valor máximo de condutividade na ordem de 10^{-1} S/cm em 60% de umidade, mantendo-se constante até 80%. Para corona negativa, a dopagem só ocorre acima de 40% e alcança o valor máximo de condutividade na ordem de 10^{-4} S/cm em 80% de umidade. Os resultados indicam que a corona negativa é menos efetiva para dopagem da polianilina visto que a condutividade obtida com polaridade negativa é menor do que a positiva, Figura 6.6.

Para a polianilina, ao contrário de outros polímeros condutores, a dopagem ocorre por protonação. Provavelmente a descarga corona dissocia as moléculas de água e desta forma pode-se obter íon protônico o qual penetra dentro da polianilina, promovendo a dopagem observada. Essa hipótese confirmada pela maior eficiência da dopagem com corona positiva. A descarga corona positiva produz mais agregados de $(H_2O)_nH^+$ (n é um inteiro que aumenta com a umidade) enquanto que a corona negativa produz íons O_3^-, NO_3^- e CO_3^- e uma menor quantidade de $(H_2O)_nCO_3^-$ íons [92]. Acredita-se que estes íons ao dissociarem produzem íons H^+ os quais penetram dentro do polímero.

6.4.3- Descarga corona em diferentes temperaturas

Apesar de não termos o conhecimento de como a descarga corona varia com a temperatura, o objetivo foi verificar o comportamento da condutividade dos filmes de PET/PANI dopados com descarga corona em diferentes temperaturas.

Os filmes foram secos em dessecador com sílica gel e tratados com descarga corona a temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C, com polaridades positiva e negativa, mantendo fixos os parâmetros do sistema, corrente de corona de 20 μA e tempo de descarga de 2 horas. Na Figura 6.8 é mostrado

o comportamento da condutividade elétrica, ela diminui para ambas as polaridades com o aumento da temperatura.

O decréscimo da condutividade elétrica na dopagem da polianilina por descarga corona com a variação da temperatura, pode estar ligado à diminuição da formação de agregados de moléculas de água pela descarga corona.

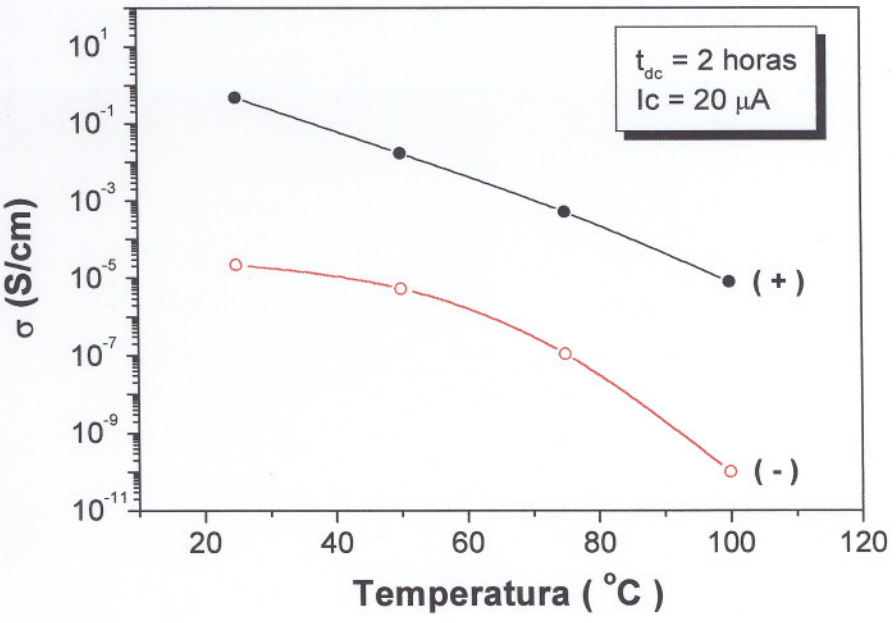


Figura 6.8 - Medidas de condutividade de filmes tratados por descarga corona em diferentes temperaturas e mantendo fixos os parâmetros do sistema.

6.4.4- Estabilidade da condutividade elétrica

Para verificar a influência da temperatura na estabilidade da condutividade dos filmes de polianilina tratados por descarga corona em função do tempo utilizou-se o mesmo sistema do item 5.5. Os filmes após tratados por descarga corona foram colocados na estufa e a condutividade monitorada em função do tempo de tratamento térmico até 84 horas em temperaturas de 25, 50, 75, 100 e 130 °C. (As medidas de condutividade elétrica foram realizadas interrompendo momentaneamente o tratamento, ou seja a temperatura ambiente), conforme mostrado na Figura 6.9. Para o

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

tratamento a 25 e 50 °C a condutividade dos filmes permanecem praticamente na mesma ordem de grandeza, enquanto que nas temperaturas mais altas, de 75, 100 e 130 °C, a condutividade decresce de uma, duas e cinco ordens de grandeza respectivamente (de 10^{-1} para 10^{-6} S/cm).

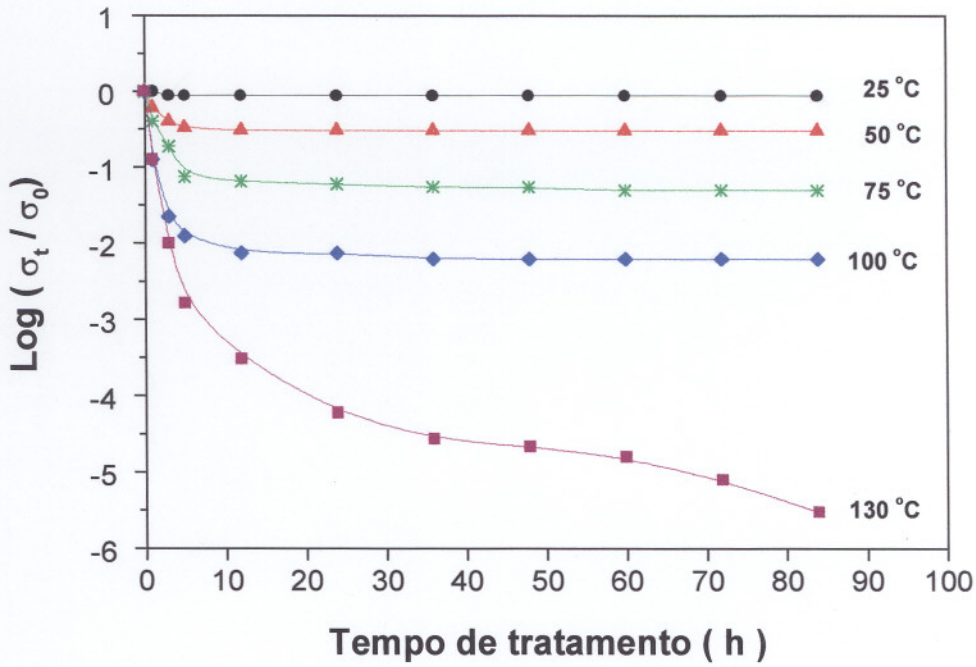


Figura 6.9 - Influência da temperatura na estabilidade da condutividade do compósito PET/PANI dopado com corona. Onde, σ_o = valor da condutividade no tempo zero (0,3 S/cm) e σ_t = valor da condutividade no tempo t.

O comportamento da condutividade elétrica dos resultados apresentados na Figura 5.7, a PANI foi dopada com HCl, decresce com o tempo de tratamento e depende da temperatura. Para temperatura de 25 °C a condutividade ficou constante em 1,0 S/cm, enquanto que para as temperaturas de 50, 75, 100 e 130 °C, a condutividade passou para 10^{-1}, 10^{-4}, 10^{-4} e 10^{-9} S/cm respectivamente (após 84 horas de tratamento).

No caso da dopagem feita com descarga corona, a temperatura de 25 °C a condutividade praticamente permanece constante na ordem de

10^{-1} S/cm. Para temperaturas de 50, 75 e 100 °C, o comportamento da condutividade elétrica cai de 10^{-1} S/cm nas primeiras 10 horas de tratamento e em seguida permanecem constantes na faixa de 10^{-1}, 10^{-2} e 10^{-3} S/cm respectivamente. Para a temperatura de 130 °C, a condutividade decresce cinco ordens de grandeza, de 10^{-1} para 10^{-6} S/cm.

A queda da condutividade elétrica nas primeiras horas de tratamento pode estar relacionada com a evaporação do dopante da superfície do filme. Para o tratamento a 130 °C, a condutividade cai abruptamente para 10^{-3} S/cm no tempo de 5 horas e em seguida, continua decrescendo suavemente. No tempo entre 24 a 60 horas de tratamento, a condutividade tende a um estado estacionário da ordem de 10^{-5} S/cm. Após 60 horas, a condutividade decresce novamente.

A comparação dos resultados apresentados nas Figuras 5.7 e 6.9, é mostrada na Figura 6.10. Nota-se uma diferença nítida do decaimento da condutividade para PET/PANI dopados com HCl (símbolo menor) e descarga corona (símbolo maior).

Os filmes dopados com solução ácida, o decaimento ocorre aparentemente de forma sub linear com o tempo, enquanto que para os filmes dopados com descarga corona, o decaimento da condutividade ocorre somente nas 10 primeiras horas de tratamento, em seguida, tende a um patamar. Na dopagem por descarga corona o patamar pode ser atribuído às fortes ligações do hidrogênio dos agregados das moléculas de água provocadas pela descarga. Como a condutividade depende da umidade da amostra, mesmo durante o tratamento térmico, ainda existem moléculas de água ligadas na estrutura da polianilina, tanto nos nitrogênios amina quanto imina.

Matveeva et al. [93], demonstrou que a energia necessária para romper as moléculas de água fortemente ligada (com energia de ligação de 15 – 18 kcal/mol) pode ser obtida com aquecimento entre 70 e 150 °C. Na literatura não existe nenhum estudo que demonstre o comportamento da estrutura da polianilina dopada com descarga corona após o tratamento térmico. O estudo feito por Matveeva mostra que mesmo para a polianilina desdopada ela ainda tem moléculas de água em sua estrutura. Entretanto,

não explica a estabilidade da condutividade da polianilina com a temperatura.

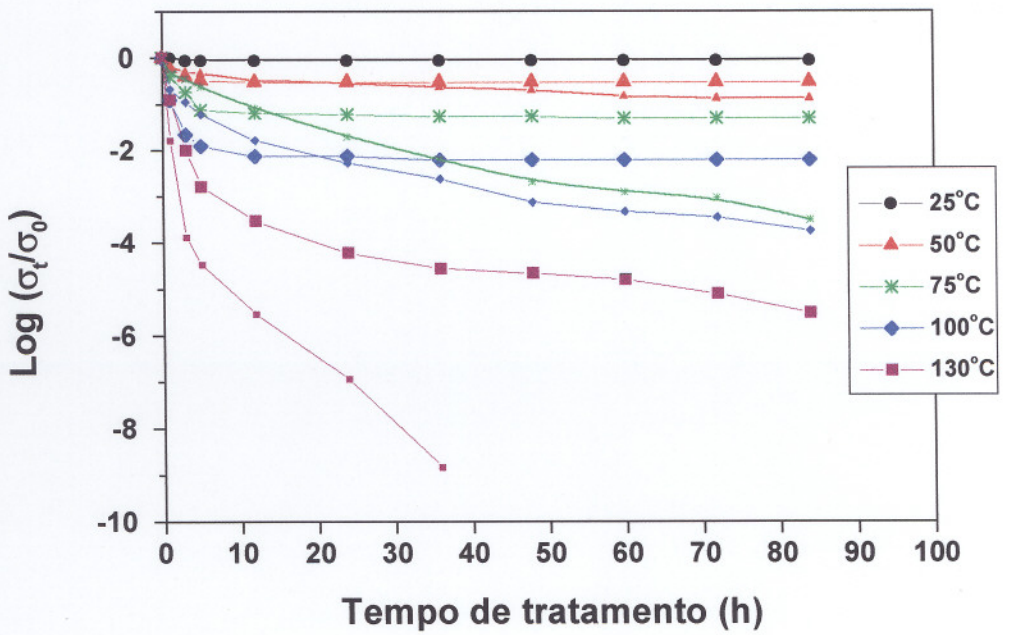


Figura 6.10 - Comparação da estabilidade da condutividade elétrica em função do tempo de tratamento térmico (h) dos filmes PET/PANI dopados com HCl (símbolo menor) e com descarga corona (símbolo maior).

6.5- Dopagem localizada

Este novo método de dopagem da polianilina vem de encontro à necessidade de se obter trilhas de polímeros condutores em isolantes para aplicações tecnológicas, em particular, nas indústrias de micro eletrônica. Com o método de corona, elimina-se o problema da migração do dopante. Isto é bastante crítico para dopagem em meio aquoso.

Para testar este tipo de aplicação foi empregado uma máscara vazada de folha de cobre com separação de 0,1 mm de largura [94], colocado sobre o filme de polianilina desdopada. Após a aplicação da descarga corona, obtem-se a imagem da figura vazada da máscara na superfície do filme de PET/PANI.

Na Figura 6.11 é mostrada a fotografia obtida por microscópio óptico com amplificação de 500X do tamanho original. A região verde é a polianilina dopada e a região azul é a desdopada. Nota-se claramente que por este método de dopagem, não ocorre difusão do dopante da região dopada para a região desdopada, o que difere do processo de dopagem por solução, onde a solução difunde para além da região desejada.

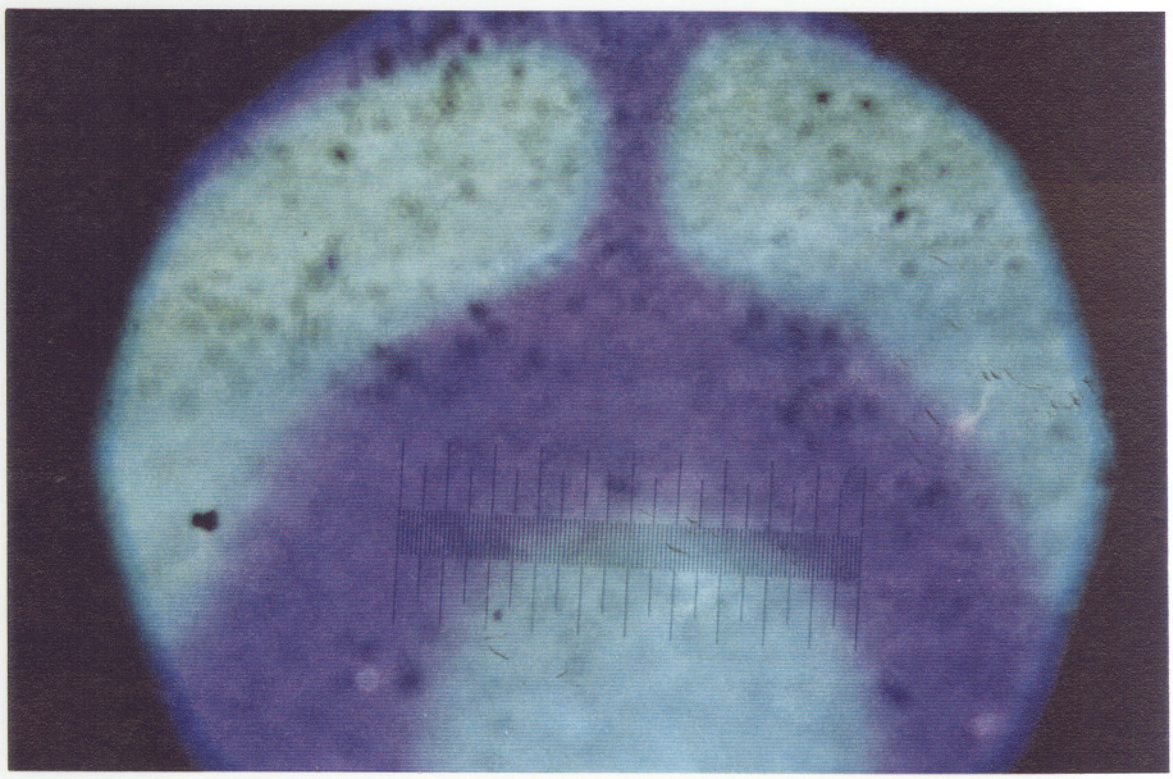


Figura 6.11 - Filme de polianilina dopada com descarga corona utilizando uma máscara para formação de trilhas condutoras em isolante.

Com a obtenção de trilhas poliméricas condutoras de décimo de milímetros, pode-se em trabalhos futuros, obter diferentes micros circuitos impressos em ambos os lados do filme com e diferentes condutividades elétricas, obtendo assim um *micro circuito flexível.*

6.6- Morfologia da polianilina dopada por descarga corona

A morfologia da polianilina dopada com descarga corona foi estudada utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM). Abrangeu-se

desde a visualização da morfologia da superfície e a rugosidade, até o exame mais detalhado da estrutura em escalas nanométricas.

A polianilina dopada com HCl, conforme apresentado nas Figuras 4.16 e 4.17 apresenta morfologia granular bem definida. Por outro lado conforme apresentado na figura 6.12 a camada de polianilina dopada com descarga corona apresenta morfologia granular, mas com aparência segmentada.

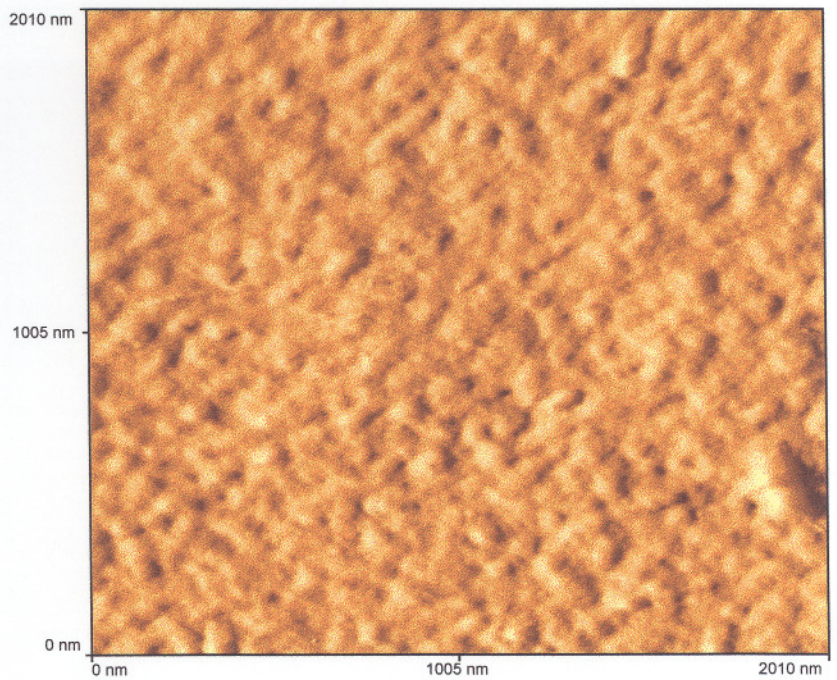


Figura 6.12 - Imagem obtida por AFM do filme de polianilina depositada sobre o filme de PET, dopada com descarga corona.

Na Figura 6.13 no filme de polianilina dopado com descarga corona, pode-se observar os glóbulos observados anteriormente em filmes tratados com HCl (mostrado na Figura 4.13). Comparando as imagens, no mesmo tamanho de área, observa-se que a largura dos glóbulos dos filmes tratados com descarga corona não diferenciam dos filmes tratados com HCl, apresentam valores na faixa de 41 até 124 nm. Observa-se também que os glóbulos dos filmes tratados com descarga corona são formados por segmentos que até então não tinham sidos detectados por outras técnicas.

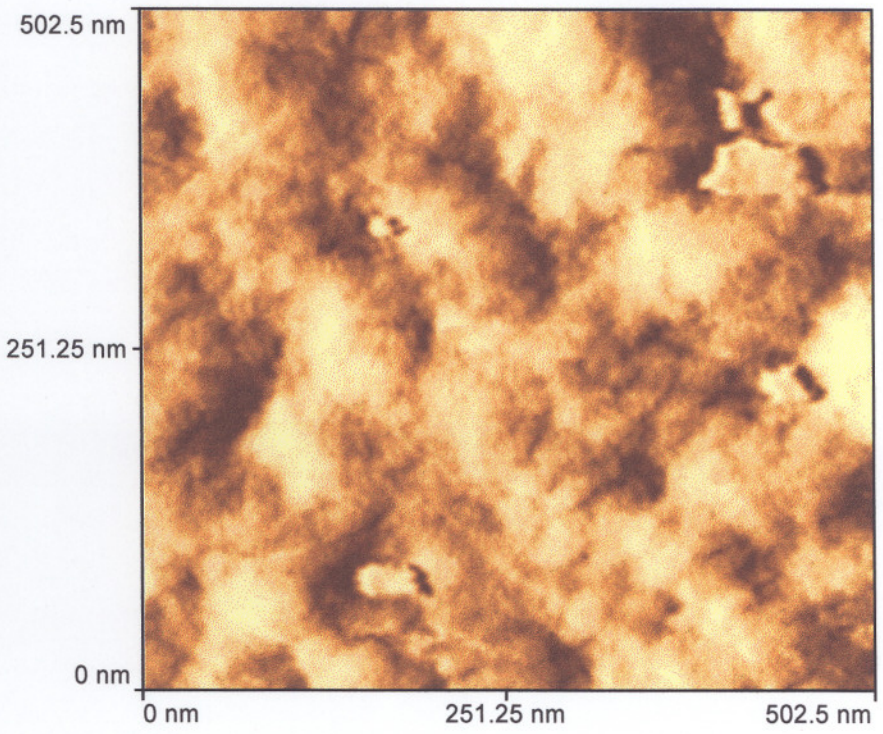


Figura 6.13 - Imagem obtida por AFM do filme de polianilina dopada com descarga corona.

A rugosidade da superfície pode ser determinada usando o programa de computador que analisa toda a área escolhida, calculando a rugosidade média, o erro de medida e a altura média, conforme Figura 6.14. A rugosidade obtida é de (0,55 ± 0,72) nm. Nota-se que o erro é maior do que o valor medido, o que se deve ao fato da superfície apresentar regiões de diferentes rugosidade. A altura média do perfil da rugosidade é de 2,29 nm enquanto que a altura máxima dos glóbulos é de 4,83 nm.

Esta mesma imagem também foi analisada pelo programa de computador onde mediu-se a largura e o comprimento dos glóbulos grandes e pequenos. A largura dos glóbulos grandes variam entre 41 a 124 nm e o comprimento entre 40 a 210 nm. Quanto aos glóbulos pequenos, a largura variou entre 20 a 30 nm e seus comprimentos entre 21 a 46 nm.

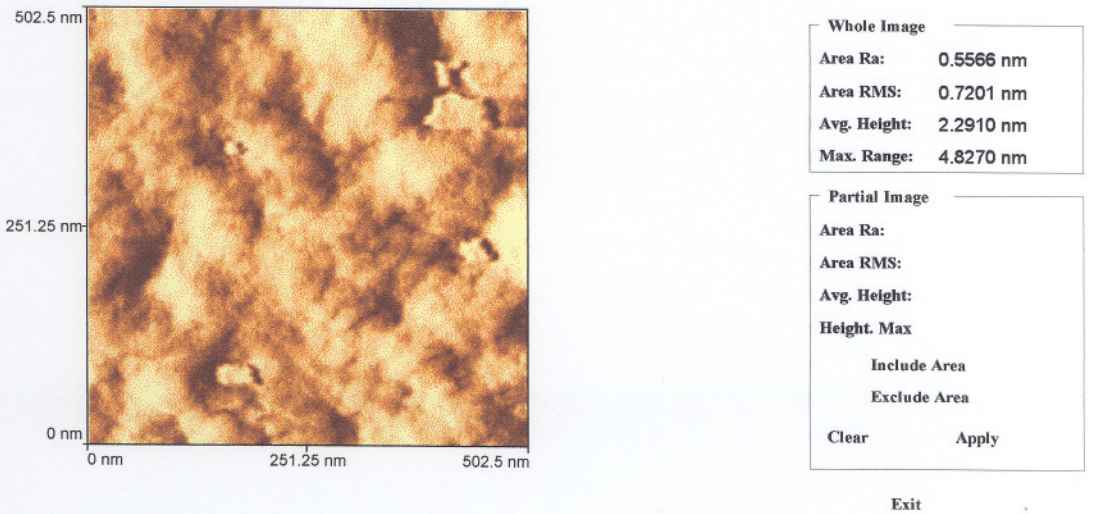


Figura 6.14 – Análise qualitativa e quantitativa da imagem obtida por AFM do filme de polianilina dopada com descarga corona numa área aproximadamente (500 nm)^2 pelo método de análise de área.

Wessling et al.[95] mediu os glóbulos por microscopia de tunelamento por varredura (STM) e por microscopia eletrônica por varredura (MEV) em filmes de polianilina depositada sobre o filme de PET e ouro. Por MEV (em uma secção transversal de 300 nm) ele obteve valores entre 50 a 100 nm de diâmetros para os glóbulos grandes, e de aproximadamente 10 nm para os glóbulos pequenos, denominando-os como sendo *a morfologia da partícula primária da polianilina*.

6.7- Teste de solubilidade do filme de PANI dopadas com descarga corona

Testes de solubilidade do filme de polianilina formado na superfície do substrato PET, foram feitos utilizando solvente N-metil-pirrolidona (NMP). Cada teste teve a duração de algumas horas. Filmes de polianilina dopados com ácidos inorgânicos não solubilizam em muitos solventes orgânicos, sendo a solubilidade neste caso inversamente proporcional a dopagem. Filmes de polianilina dopados com descarga corona foram imersos no solvente NMP e verificou-se que os filmes de polianilina não foram

Por engano a tese foi numerada de forma errada, não existindo, portanto a página 88.

dissolvidos, mantendo as mesmas características e cor, como os dopados em ácidos inorgânicos. Outros testes comparativos foram feitos com filmes dopados com ácido e com descarga corona e posteriormente desdopados. A dopagem do filme com descarga corona foi feita no tempo de 2 horas. Os filmes foram então desdopados em solução de NH_4OH 0,1 M, passando para a cor azul e então imersos em solução de NMP. O compósito polimérico que foi tratado com descarga corona mostrou ser parcialmente solúvel, ocorrendo apenas uma solubilidade superficial da polianilina e mantendo a mesma coloração observada também no UV-Vis-NIR. Por outro lado, no compósito que não teve tratamento com descarga corona, a polianilina dissolveu-se completamente deixando o substrato transparente e a solução de NMP azul. A polianilina tratada com descarga corona faz com que o polímero fique menos solúvel, o que pode ser atribuído a formação de ligações cruzadas.

7.0 - RIGIDEZ DIELÉTRICA

7.1- Introdução

Materiais poliméricos sintéticos, devido a sua facilidade de produção e baixo custo, como os polietilenos, são bastante empregados principalmente pelas suas características elétrica, mecânica, térmica e química. São utilizados em recobrimento de cabos condutores, isolantes, espaçadores em redes de distribuição de energia elétrica e outros.

Em materiais submetidos a altos campos elétricos pode ocorrer a injeção de cargas pelo eletrodo (emissão Schottky), geração de cargas de portadores no volume do material (emissão Poole-Frenkel), multiplicação de cargas, formação de cargas espaciais e aquecimento do dielétrico. Estes processos podem ocorrer simultaneamente ou não, podendo levar o material dielétrico à falha elétrica devido ao aumento súbito de corrente. Existe um nível máximo do campo elétrico (tensão por unidade de espessura do dielétrico) que o material pode suportar sem falhar, conceituado como rigidez dielétrica do material [96]. Esta propriedade é muito importante, pois em várias aplicações o material deve suportar elevados campos elétricos sem romper.

A ruptura dielétrica [97] dos materiais poliméricos está relacionada a fatores físicos e morfológicos e não diretamente a químicos. Porém, os fatores físicos e morfológicos são influenciados pelos fatores químicos. Os polímeros quando aplicados tecnologicamente, quase sempre estão combinados com um ou mais componentes (aditivos) [98,99,100,101], cuja escolha depende da natureza e da severidade das condições de processamento e das condições em que o produto estará submetido durante o seu uso [101]. Agentes de reforço, cargas, estabilizantes, antioxidantes, pigmentos e corantes, plastificantes, lubrificantes e auxiliadores de processamento são aditivos encontrados comumente em termoplásticos. Além disso, os materiais poliméricos podem ser formados por mais de um componente polimérico para formar copolímeros, blendas ou compósitos.

Todos estes aditivos e constituintes destes materiais influem no seu comportamento elétrico.

Neste trabalho estudou-se a rigidez dielétrica dos compósitos PET/PANI em função da variação do pH do ácido dopante, pelo fato da condutividade elétrica da PANI mudar com a variação do pH.

7.2- Materiais e Métodos

Os estudos foram feitos utilizando filmes de PET puro e dos compósitos PET/PANI-HCL, variando o pH da solução de ácido dopante em 1, 4, 7 e 10. As amostras dos filmes de PET foram lavadas com acetona para retirar sujeiras e seco ao ar a temperatura ambiente por 1 hora. Após a limpeza o filme é submetido aos testes de rigidez dielétrica. Conforme apresentado na figura 7.1, os filmes de compósitos foram preparados com anéis de guarda de PET puro, isolando assim as partes condutora da PANI. As espessuras dos compósitos foram medidas com equipamento mecânico de Mitutoyo, obtendo-se o valor de 13 μm para todos os compósitos.

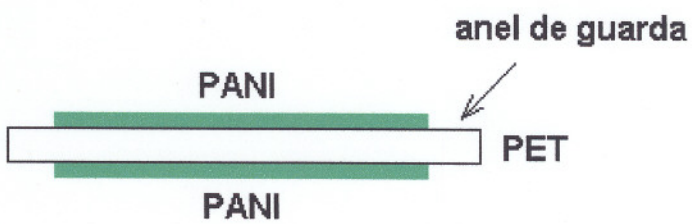


Figura 7.1 - Desenho esquemático das amostras do compósito PET/PANI com anel de guarda usado nos testes de ruptura elétrica.

Para os testes de ruptura dielétrica uma rampa de tensão positiva foi aplicada com taxa de subida de 500 V/seg entre os eletrodos do tipo esfera-plano, representados na Figura 2.5. O sistema eletrodos e a amostra foram imersos em óleo de silicone a temperatura ambiente (25 °C). Para cada amostra foram realizados 20 ensaios. Os resultados foram analisados estatisticamente usando-se a distribuição de Weibull.

7.2.1- Distribuição de Weibull

O modelo de Weibull de dois parâmetros (β e E_γ) é bastante utilizado para avaliar os resultados dos ensaios de rigidez dielétrica. A equação (7.1) apresenta a função distribuição acumulada de Weibull:

$$P_f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E_{rup}}{E_\gamma}\right)^{\beta}\right] \qquad (7.1)$$

onde: P_f é a probabilidade acumulada de falha, E_{rup} a rigidez dielétrica (MV/cm), E_γ a rigidez dielétrica a 63,2% de probabilidade acumulada de falha ou parâmetro de escala e β o parâmetro de forma (que está relacionado com aditivos no material e com a largura da distribuição de Weibull). Comumente, o valor E_γ é utilizado para comparar valores de rigidez dielétrica determinados nos ensaios de ruptura elétrica [102,103]. Os parâmetros desta distribuição foram determinados pelo Método Gráfico.

Método Gráfico

Os coeficientes β e E_γ foram determinados a partir da regressão linear da equação (7.1) quando linearizada na forma logarítimica:

$$Log(-Ln(1-P_f)) = \beta.Log(E_{rup}) - \beta.Log(E_\gamma) \qquad (7.2)$$

Conforme recomendação da norma IEC 56, empregou-se a função distribuição dada por:

$$P_f = (i - 0,5) / (n + 0,25) \qquad (7.3)$$

onde: i é o i-ésimo resultado quando os valores de E_{rup} são colocados em ordem crescente e n o número de pontos (n = 20).

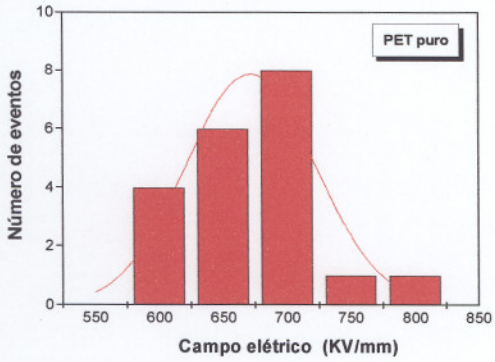
7.3- Resultados e discussões

As figuras 7.2(a), (b), (c), (d) e (e) apresentam os resultados experimentais do número de eventos de ruptura em função da tensão de ruptura. Utilizou-se um total de vinte medidas para cada filme de PET puro e dos compósitos PET/PANI dopados com solução de HCl com pH iguais a 1, 4, 7 e 10 respectivamente. Nos gráficos são mostrados as distribuições gaussianas ajustadas para os eventos de ruptura.

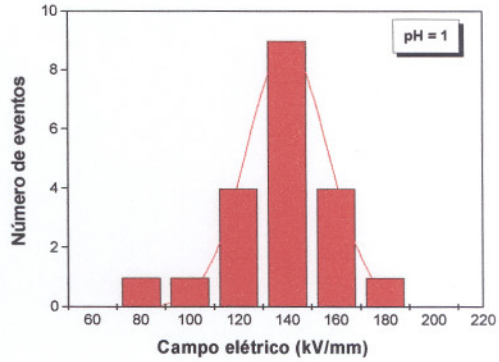
A Figura 7.3 apresenta a distribuição de estatística de Weibull para o PET puro e para os compósitos poliméricos condutores PET/PANI-HCL. Mostra-se que no filme de PET puro, o campo elétrico de ruptura a 63,2% de probabilidade é da ordem de 695 kV/mm e o parâmetro β = 13,0. Para os filmes dos compósitos poliméricos condutores PET/PANI-HCL estes parâmetros variaram com o pH da solução dopante, e, portanto com o grau de dopagem do polímero.

Os valores dos potenciais de ruptura obtidos no pico da distribuição da gaussiana (Figura 7.2) podem ser comparados com os obtidos no pico da distribuição da estatística de Weibull (Figura 7.3). Nota-se em ambos processos que os potenciais de ruptura elétrica são próximos.

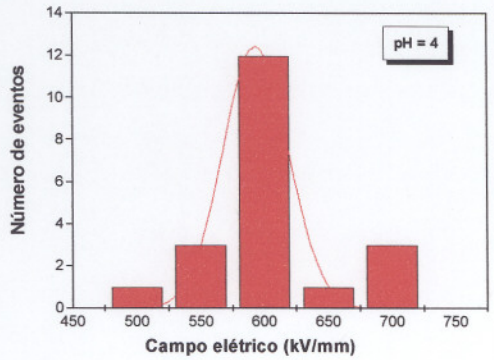
A figura 7.4 apresenta os resultados de E_γ em função do pH dos compósitos PET/PANI-HCL. Nota-se que o aumento da rigidez dielétrica é proporcional ao aumento do pH. Para pH=1, onde a PANI é caracterizada como altamente dopada e o campo de ruptura é baixo pelo fato da amostra ser condutora. Com o aumento do pH a polianilina vai do estado dopado para o estado isolante, (conforme apresentado na Figura 1.2 do capítulo 1). Com o aumento do pH, a polianilina se desdopa, e o campo de ruptura dielétrica é maior. Acredita-se que a polianilina desdopada captura elétrons na sua estrutura onde o anel quinóide atua como armadilha de cargas elétricas, fazendo com que o campo necessário para romper a amostra seja maior.



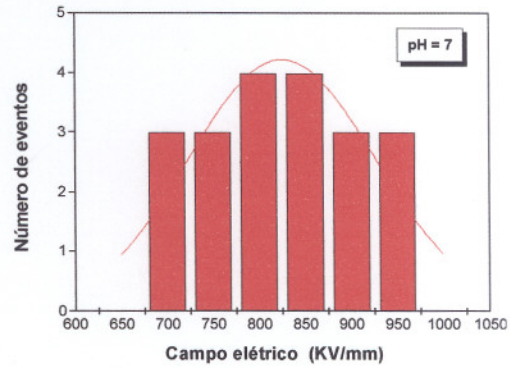
(a)



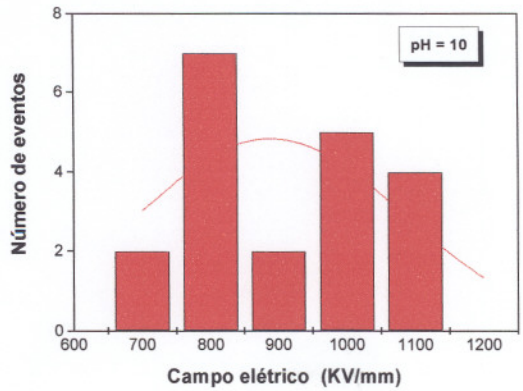
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 7.2 - Resultados experimentais do número de eventos em função do campo elétrico de ruptura para os filmes de (a) PET puro e para os compósitos dopados em solução de HCl com (b) pH = 1, (c) pH = 4, (d) pH = 7 e (e) pH = 10.

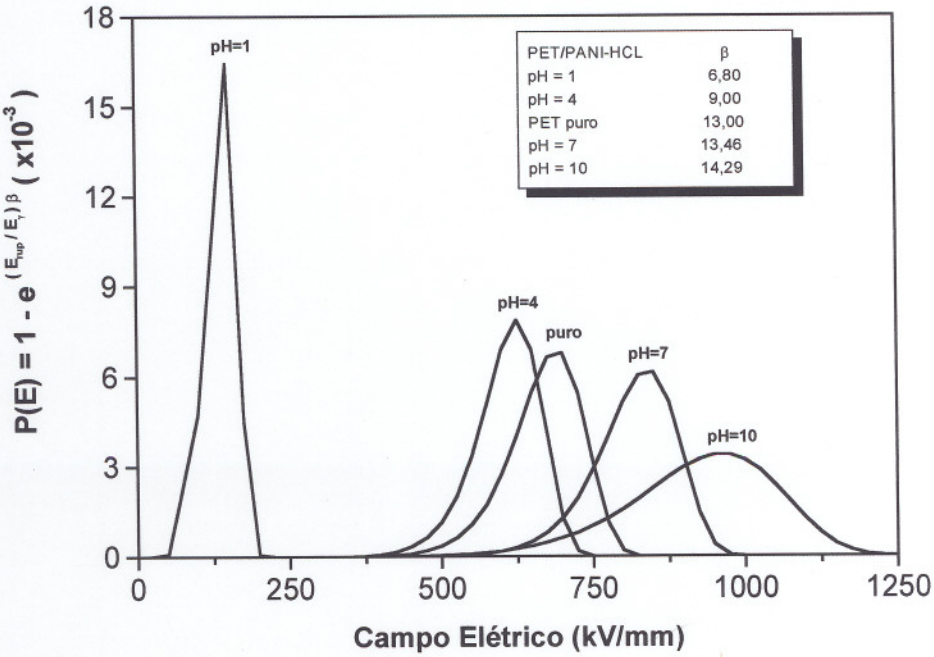


Figura 7.3 – Distribuições de Weibull para amostras dopadas com HCl com diferente pH.

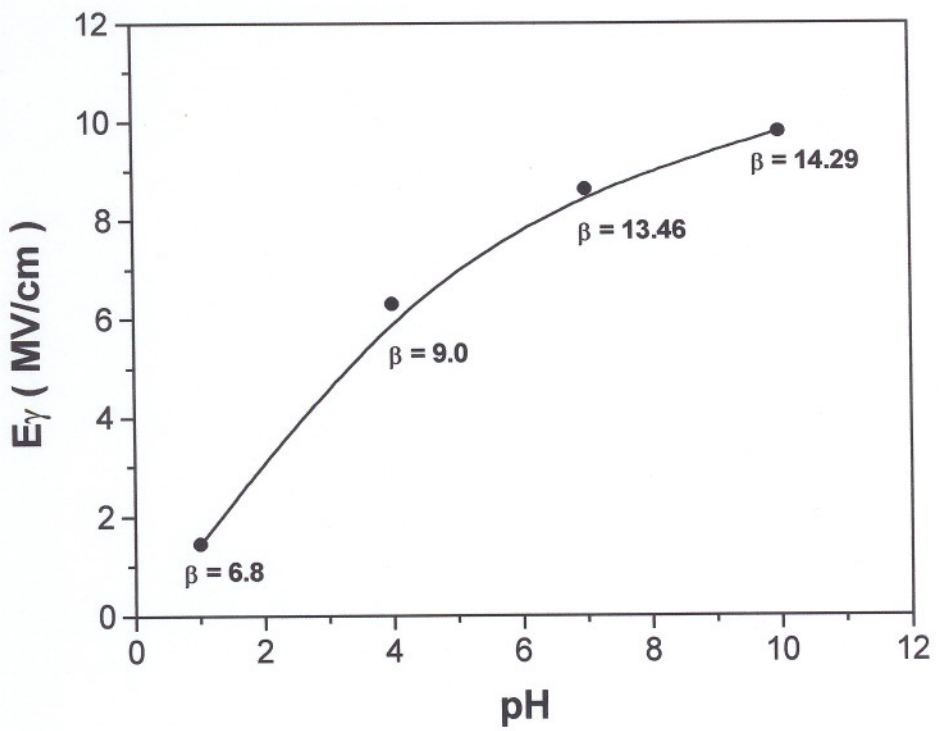


Figura 7.4 – Campo Eγ de ruptura dielétrica em função do pH do ácido dopante do compósito.

O parâmetro β geralmente é relacionado com a distribuição/dispersão de aditivos, cargas, etc., na matriz polimérica [104,105]. No nosso trabalho o parâmetro β pode estar relacionado com o estado de dopagem da polianilina ou ainda com a concentração de armadilhas, ou seja, defeitos que estimulam a condutividade. O parâmetro β diminui significativamente, quando o PET puro foi recoberto com PANI dopada. Sabe-se que a PANI é dopada protonicamente [18], portanto quanto menor o pH da solução dopante maior concentração de prótons e maior o grau de dopagem do polímero e a sua condutividade elétrica. Em solução com pH ≥ 7 ocorrem a desdopagem da PANI, que passa para o seu estado isolante. Neste caso β aumenta levemente (de 13 até 14,29) com a desdopagem. Novos estudos devem ser realizados para melhor explicitar esta dependência de β, pH e condições de mostra.

As Figuras 7.5a e 7.5b apresentam as micrografias óticas das amostras.

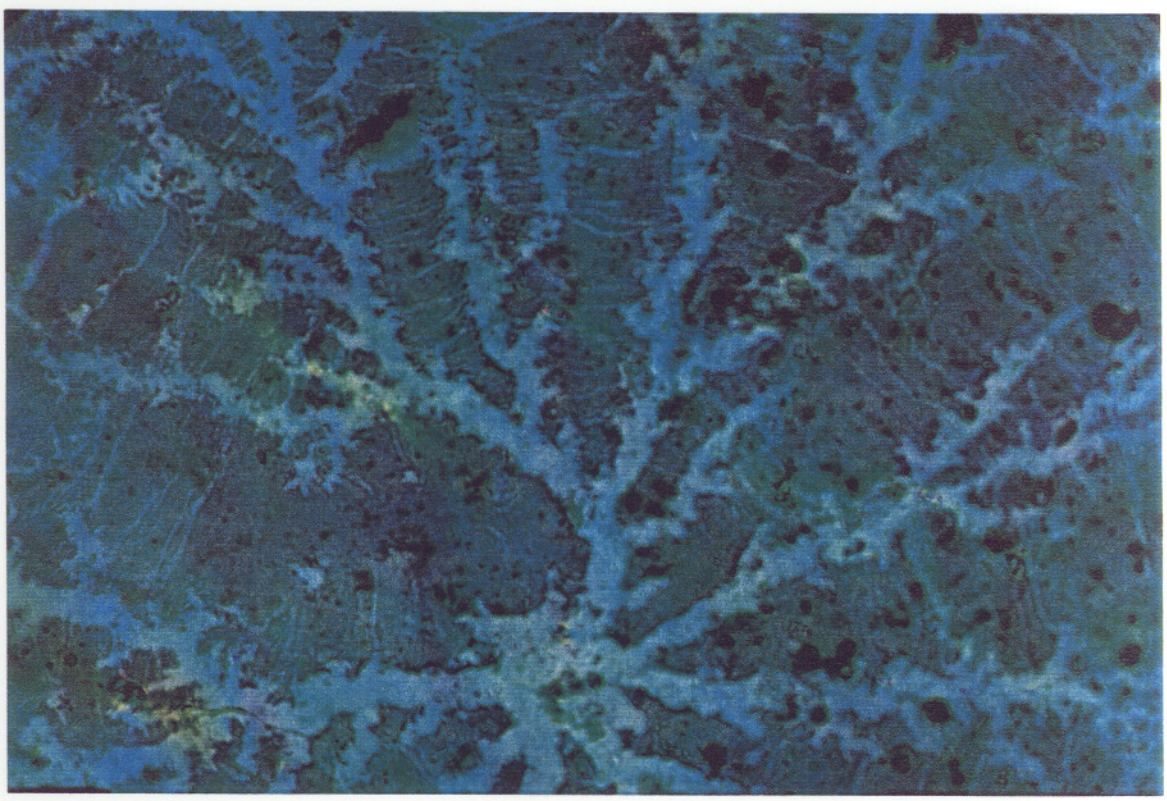


Figura 7.5a - Figura de Lichtenberg ocasionada pela descarga elétrica com polaridade positiva na superfície do compósito PET/PANI dopado.

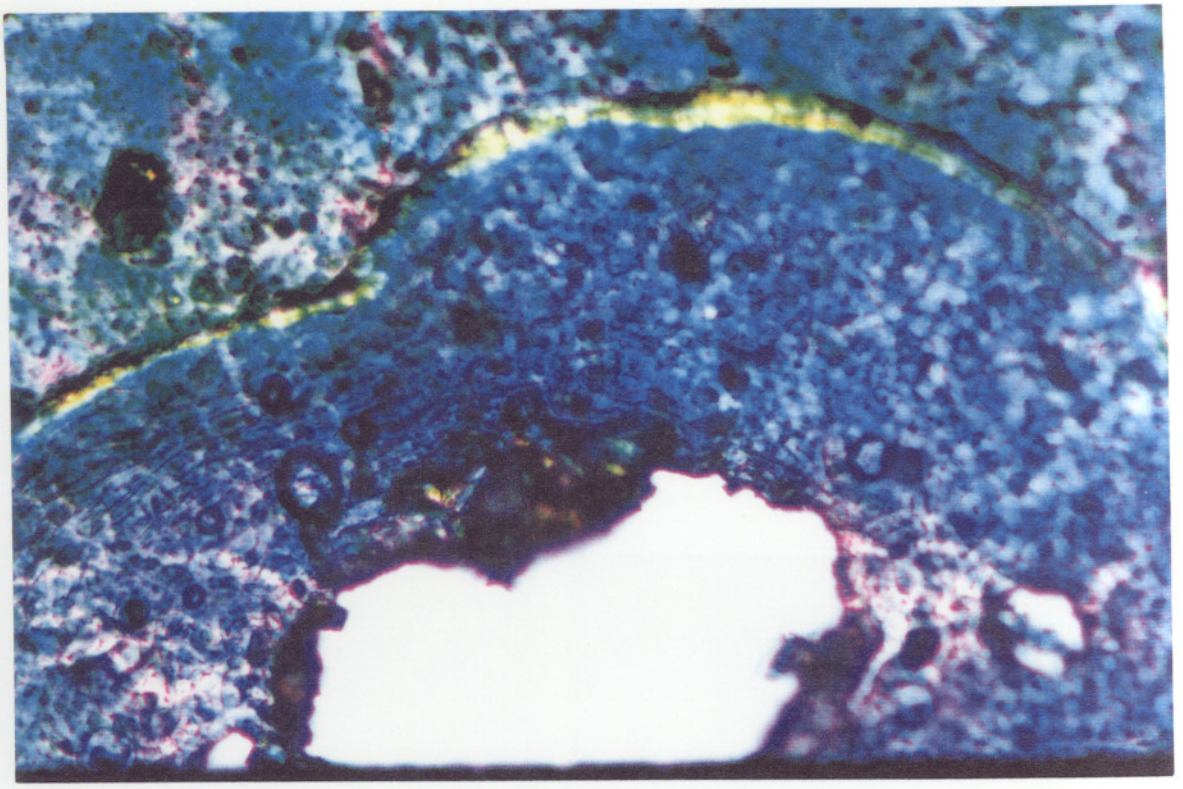


Figura 7.5.b - Ruptura eletrônica seguida de ruptura térmica mostrando a desdopagem da PANI do compósito PET/PANI dopado, amplificação de 500X.

Observa-se que a superfície da amostra apresenta os efeitos provocados pelas ruptura eletrônica e térmica. Este último processo ocorre quando o aquecimento Joule no dielétrico, devido à condução eletrônica, leva o dielétrico à instabilidade térmica. Neste caso, o aumento na temperatura aumenta a condutividade do dielétrico e assim sucessivamente [106,107], levando à falha devido à fusão, queima ou decomposição do sistema.

Observa-se também nas Figuras 7.5(a) e 7.5(b) a seqüência de como a ruptura eletrônica seguida da ruptura térmica ocorre no filme do compósito PET/PANI. Na Figura 7.5(a), no início quando ocorrem as primeiras descargas, devido à amostra ser condutora na superfície do filme, as cargas elétricas tendem a se deslocar sobre a camada condutora deixando seu rastro na superfície da polianilina, semelhante a raiz de uma árvore. Esta

figura é conhecida como Figura de Lichtenberg (1954), sendo observada em vários materiais isolantes por Akihiro et al. [108].

No compósito dopado, observa-se o canal de ruptura no filme e contornando o canal há uma degradação do filme, característica da alta temperatura ocasionada pela ruptura térmica. Observa-se ainda que a região degradada apresenta cor azul que é característica do estado isolante de base esmeraldina.

Desta forma, através dos ensaios de ruptura verificou-se que as variações do campo elétrico de ruptura e o parâmetro β da distribuição de Weibull são dependentes do grau de dopagem (pH do ácido dopante) da PANI no compósito e que está relacionado à condutividade elétrica da polianilina. Por outro lado, as rupturas nas amostras desdopam o compósito na região de ruptura, degradando-o.

8.0 - CONCLUSÃO

Compósitos poliméricos condutores com camadas de PANI depositada sobre a superfície do filme de PET foram obtidos com boa transparência e condutividade de superfície elevada pela síntese química convencional da polianilina por polimerização "in situ". Verificou-se que a técnica de obtenção do compósito é rápida, eficiente, de fácil manuseio, feito a temperatura ambiente, com concentrações das soluções monômero e oxidante reduzidas, tornando-se um compósito de baixo custo e de boa qualidade.

O método do potencial de circuito aberto foi útil neste trabalho para o monitoramento de parâmetros da síntese da PANI, identificando-se o tempo de cada reação. Pela medida do potencial V_{oc} verificou-se que o tempo de reação da SQCDTA (4:1) da polianilina, na forma sal de esmeraldina foi de 20 minutos de polimerização. Este tempo permite obter o máximo valor para a condutividade elétrica, da ordem de 10 S/cm e uma transparência mínima da ordem de 50%. Uma excelente transparência de 70% pode ser obtida (com condutividade na ordem de 10^{-1} S/cm) para o tempo de 6 minutos de polimerização.

Apesar da camada de PANI não ter muito boa aderência, logo após o processo de síntese "in situ", o tratamento térmico aumenta a adesão da polianilina à superfície do filme de PET. Tal fato ocorre devido a formação de ligações cruzadas, conforme foi indicado pela perda da solubilidade da camada após o tratamento.

A análise da morfologia e da estrutura dos filmes de PET/PANI-ES, PET/PANI-EB e PET/PANI-ES-TT, foram feitas por MEV, AFM, microscopia óptica e difratometria de raios-X. Os resultados indicam que a polianilina é formada na superfície do substrato, não interfere na estrutura do PET e apresenta formação globular. Os glóbulos apresentam dimensões laterais praticamente constante e altura dependente do estado de dopagem da PANI. Verificou-se que a espessura do filme de polianilina é dependente do tempo de polimerização. Observou-se que a velocidade da formação da

camada de PANI é grande na primeira hora de polimerização e após observou-se apenas uma pequena taxa no crescimento dos filmes.

O método de dopagem em filmes de polianilina por descarga corona é inédito. Mostrou-se que também produz filmes com condutividade elétrica elevada sem afetar a adesão da camada. Este novo método apresenta algumas vantagens sobre o método convencional, por exemplo: a condutividade da camada é mais estável, o processo pode ser realizado de forma contínua e totalmente a seco, não ocorrendo migração do dopante da região dopada para a desdopada (como no processo por solução). O processo é dependente principalmente umidade relativa do ar da camara e o tratamento com descarga positiva mostrou ser mais eficiente que a descarga com polaridade negativa. Conclui-se que o processo de dopagem está relacionado com moléculas de água contidas na atmosfera da camara de descarga corona. As moléculas de água são dissociadas na superfície do filme liberando os prótons que irão dopar a polianilina.

O compósito PET/PANI pode se tornar um material muito importante em eletrônica por ser flexível, apresentar camadas condutoras de polianilina nas superfícies de um polímero isolante (PET). Este sistema pode, por exemplo, ser usado como embalagem antiestática. O novo método de dopagem da polianilina com corona vem de encontro à necessidade da litografia em polímeros condutores em substratos, para aplicações tecnológicas, em particular, nas indústrias de micro eletrônica. O método de corona também poderá permitir a obtenção de trilhas poliméricas condutoras em superfícies isolantes de largura pequena da ordem de décimo de milímetros. Poderia ter aplicação na confecção de micros circuitos impressos em filmes.

9.0 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Síntese

Estender o uso da síntese SQCDTA de polimerização "in situ" a outros substratos como fibras vegetais e outros materiais poliméricos.

Compósito PET/PANI

a) Estudos dos testes de rigidez dielétrica nos compósitos com o objetivo de detalhar a dependência do potencial de ruptura com a variação do pH do ácido dopante e melhor compreender o fenômeno.

b) Utilizar a técnica de medidas de impedância elétrica para determinar a espessura da camada da PANI depositada sobre os filmes de PET.

c) Realizar medidas de corrente de despolarização termo-estimulada (TSDC) para temperaturas acima de 180 °C com objetivo de estudar eventuais picos de corrente em filmes com a PANI depositada no filme de PET.

Dopagem com Descarga Corona

a) Estudos do processo de dopagem em filmes de PANI auto sustentados seus derivados e outros polímeros.

b) Estudos em filmes finos (LB).

c) Dopagem da PANI, compósitos e seus derivados em diferentes gases.

d) Otimizar o processo da dopagem por corona na produção de trilhas condutoras e aplicar o método em dispositivos eletrônicos.

APÊNDICE A

MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Uma melhor visualização da morfologia de materiais é uma exigência natural dos pesquisadores. Equipamento de microscopia e programa de análise de imagem tem recebidas grandes atenções na melhoria de sua qualidade, com isto, sofisticadas técnicas de obtenção de imagens estão sendo desenvolvidas e novos equipamentos se encontram instalados em diversos centros de estudos, entre eles, se destaca o microscópio de força atômica (AFM).

Introdução

O microscópio de força atômica foi aplicado pela primeira vez no estudo de polímeros em 1988, logo depois da sua invenção. Hoje estudos em polímeros abrangem desde a simples visualização da morfologia até o exame mais avançado da estrutura e propriedades do material em escalas nanométricas. Dentre as aplicações de AFM [109,110,111,112,113,114,115] para o estudo de polímeros se destacam: morfologia da superfície, nanoestrutura, empacotamento e conformação das cadeias, estudo tribológico, distribuição de fases por topografia ou por diferença em módulo de elasticidade, nano indentação, estudo de mecanismos de desgaste, porosidade, rugosidade, mapeamento da distribuição de cargas elétricas, perfil de força de interação química específica, entre outras.

As técnicas de varredura de força têm sido utilizadas com sucesso para o estudo de polímeros condutores. Estes polímeros podem ter a sua superfície eletricamente carregada, sendo possível fazer com os microscópio de força por varredura (SFM) o mapeamento de cargas da superfície do material pela varredura de força elétrica.

A microscopia de varredura por força é uma das técnicas mais recentes no estudo de polímeros. A alta resolução da imagem obtida, a facilidade na preparação de amostras para análise e a disponibilidade de

instrumentos comerciais de alta qualidade fazem desta técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de materiais. O campo de aplicação do SFM, hoje em dia, envolve técnicas de medida de diversos tipos de força, tais como: mecânica (topografia), elétrica e magnética as quais abriram campos para a pesquisa e desenvolvimento que até 15 anos atrás eram inimagináveis. Outra possibilidade que se tem investigado é o estudo de filmes de poli(tereftalato de etileno) - PET recobertos com uma fina camada condutora de polianilina (PANI).

O microscópio de força atômica ("atomic force microscope" - AFM), o primeiro da linha do SFM, abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfície dos polímeros até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares em escala nanométrica. Embora os polímeros tenham uma grande importância tecnológica, muito ainda deve ser feito para o melhor conhecimento da sua morfologia e nanoestrutura. É por isso que o aparecimento da técnica de AFM tem causado um impacto tão grande na pesquisa e desenvolvimento de compósitos macromoleculares.

O precursor do AFM, foi o microscópio de varredura por tunelamento ("scanning tunneling microscope" - STM). A técnica chegou ao conhecimento da comunidade científica em 1982, com a publicação de um artigo, no Physical Review Letters [116]. Em 1986 os pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Henrich Roher, inventores desta técnica, foram laureados com o prêmio Nobel de física. No entanto, o STM ainda apresenta a limitação da necessidade de que a amostra e a agulha sejam semicondutores ou condutores, restringindo o número de materiais na qual a técnica pode ser empregada. Este tipo de problema levou a introdução, em 1986, do microscópio de força atômica [117].

O primeiro AFM para escala comercial, com produção em série, foi apresentado em 1989. Desde então, o número de publicações enfatizando os trabalhos com a técnica tem crescido significativamente, sendo no período de 2,5 anos (1993 a 1996) de cerca de 6000 artigos publicados [118]. Segundo dados de uma das três maiores empresas que produzem e comercializam os microscópio de varredura por sonda ("scanning probe microscopy" - SPM), o mercado mundial, potencial para ano o de 1997, é da

ordem de US$ 100 milhões. É importante esclarecer que o microscópio de varredura por sonda é uma família maior que engloba os outros dois tipos de microscópios, o de varredura por tunelamento e o de varredura por força. Devido a recente comercialização do SPM, vale a pena ressaltar que 75% das técnicas utilizadas, para obtenção e análise de imagem, foram desenvolvidas nos últimos cinco anos.

Vantagens da microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) e outras técnicas que pertencem a família dos microscópios de varredura por sonda (SPM), têm recebido uma grande quantidade de estudos e investimentos nos últimos anos, devido a sua maior resolução e menor custo comparada às microscopias eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM). Enquanto os melhores microscópios eletrônicos comerciais possibilitam aumentos de no máximo algumas centenas de milhares de vezes, o AFM pode obter imagens com aumento de várias dezenas de milhões de vezes, com a vantagem que ter esta mesma resolução nas 3 dimensões, o que não ocorre com os primeiros. Além disso, a alta energia do feixe de elétrons dos microscópios SEM danificam as amostras poliméricas limitando a operação do equipamento, na prática, para aumentos abaixo de 50.000 vezes para a maioria dos polímeros.

As principais vantagens do AFM, quando comparado ao SEM, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não existe necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, análise por fractal, pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades, permite a medida de propriedades mecânicas do material analisado em escala nanométrica, análise de amostras imersas em meio líquido e menor custo do que os microscópios eletrônicos.

No caso de polímeros, existem ainda algumas limitações desta técnica, devido justamente ao alto grau de complexidade da estrutura, baixo grau de ordenamento e cristalinidade e menor módulo de elasticidade destes materiais. No entanto, estudos ainda estão sendo feitos para melhor expandir a aplicação do AFM para polímeros nos seguintes aspectos: aumentar resolução até nível atômico, diminuir a interferência em amostras de baixa dureza, melhorar a análise quantitativa morfológica da amostra e utilizar novas técnicas de obtenção de imagens, tais como gradiente de força elétrica e potencial de superfície, entre outras.

Princípio de funcionamento

O conhecimento do princípio de funcionamento desta nova geração de microscópios é de extrema importância para se escolher a melhor técnica a ser utilizada para se analisar um determinado tipo de material. O principio básico de funcionamento dos microscópios de varredura por força - SFM pode ser visto no diagrama em blocos ilustrado na Figura A.1. Neste tipo de microscópios as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita por intermédio de um sistema piezoelétrico tubular, com deslocamento nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstron, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido a topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z, reconstrói-se a imagem por intermédio de software dedicado. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a

amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, esta força deve ser controlada para que não ocorra danos ao sistema amostra-agulha.

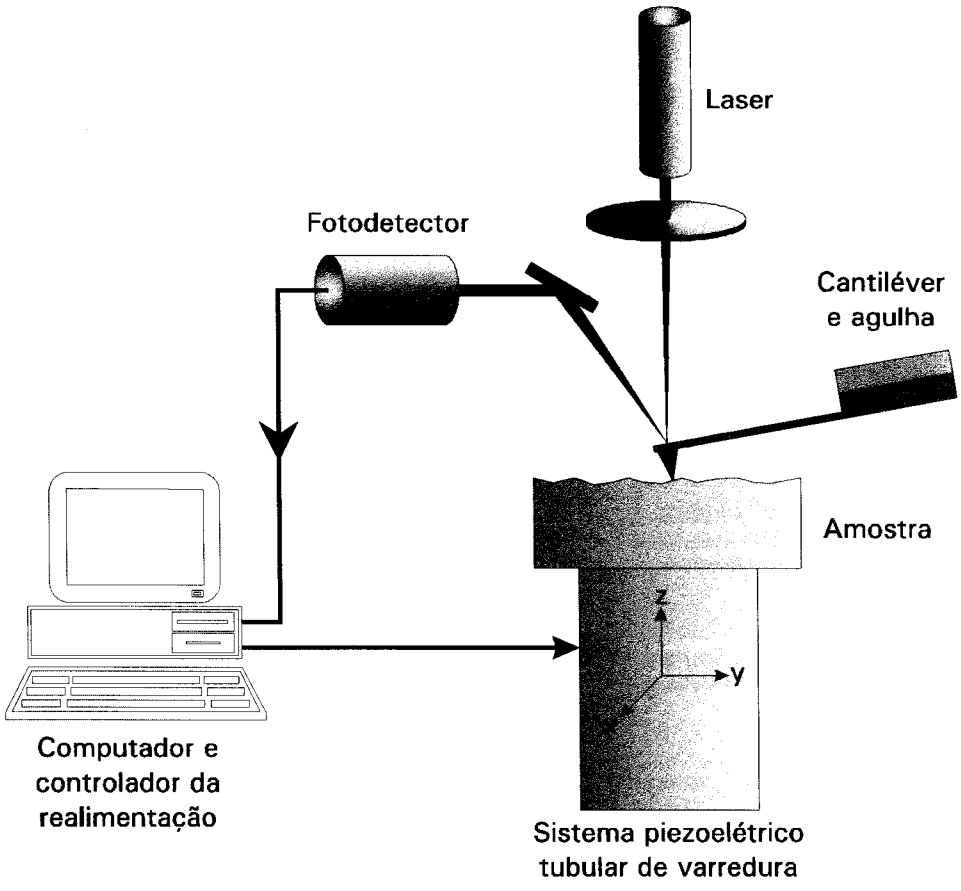


Figura A.1 - Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de varredura por força - SFM.

Sistema básico dos microscópios de varredura por força

O Cantiléver

O cantiléver e a agulha são os elementos sensores dos microscópios de varredura por força. A agulha, colocada no final do cantiléver, mapeia a amostra. O cantiléver mede a força de interação entre a amostra e a agulha. Para imagens de topografia normal, a agulha é colocada em contato

contínuo ou intermitente com a amostra sendo varrida ou arrastada sobre a sua superfície. O cantiléver é usualmente constituído de uma ou mais hastes de silício ou nitreto de silício que tem comprimento de 100 a 500 micra e espessura de 0,5 a 5 micra. A agulha possui alguns micra de comprimento, e diâmetro menor que 400 Angstrons.

A Figura A.2 mostra o cantiléver e a agulha de nitreto de silício (no detalhe); a imagem foi obtida com microscopia eletrônica de varredura. O cantiléver deve possuir um baixo valor de constante de mola, que seja menor do que a constante de mola efetiva que mantém os átomos da amostra juntos, o que está em geral em torno de 10 N/m. A constante de mola do cantiléver do AFM é determinada pelas propriedades geométricas (comprimento, largura e espessura) e pelo módulo elástico do material do cantiléver. Na prática, existem cantilévers comerciais com uma variedade de constantes de mola, desde 0,01 até 100 Newtons/metro, oferecendo uma vasta gama de opções de medida para uma infinidade de materiais.

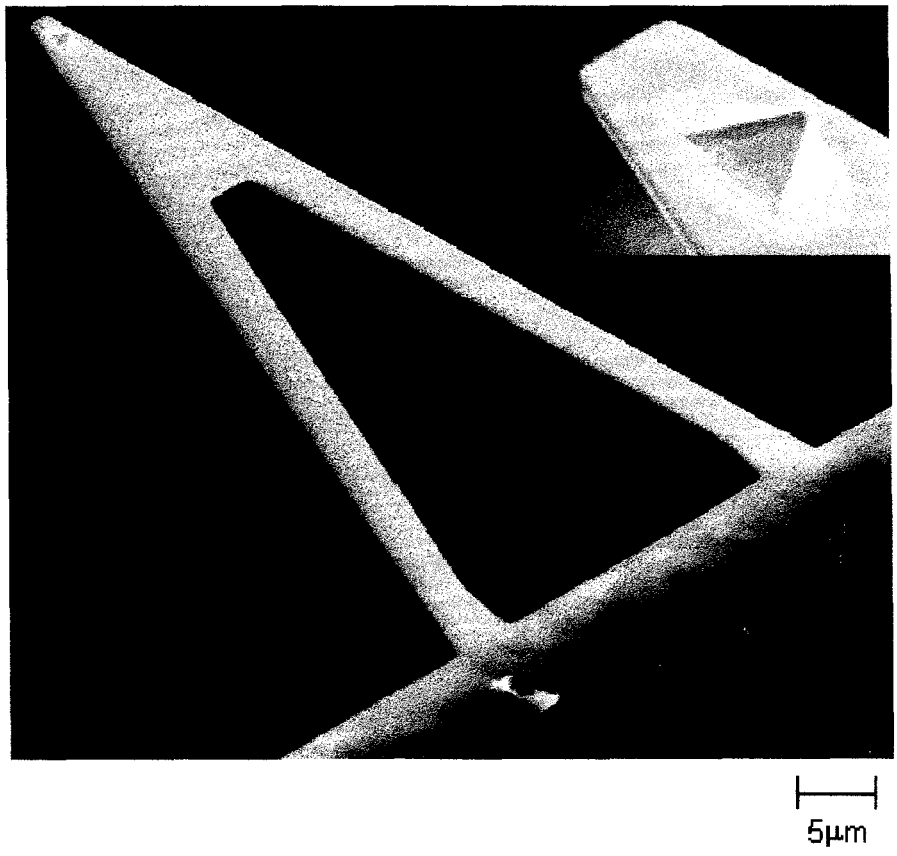


Figura A.2 - Microscopia eletrônica de um cantiléver de nitreto de silício com agulha acoplada.

O sistema de varredura

O sistema de varredura é outro elemento determinante da resolução dos SFM. Este é formado por um *sistema de varredura piezoelétrico* que gera a movimentação necessária (x, y e z) para obtenção de imagens topográficas nas 3 dimensões e medidas de força. O sistema piezoelétrico é um dispositivo que se move em escala nanométrica/micrométrica quando uma voltagem é aplicada entre seus eletrodos. Os sistemas de varredura são usados também para transladar a amostra até o cantiléver ou o cantiléver até a amostra. Um sistema de varredura bem construído pode gerar movimentos estáveis em escalas de décimos de Angstron. Os sistemas de varredura piezoelétricos para AFM podem transladar em três direções de forma a varrer dimensões desde alguns Angstrons até centenas de micra nos eixos X e Y e no eixo vertical Z de décimos de Angstrons a alguns micra.

O sistema de detecção do deslocamento do cantiléver

A medida de força e obtenção das imagens por SFM é realizada registrando-se o deslocamento da ponta livre do cantiléver quando esta é atraída ou repelida pela amostra.

O método de detecção que vem sendo utilizado, na maioria dos SFMs, comerciais, é o da reflexão do feixe de laser [119]. Este sistema mede o deslocamento do cantiléver através da incidência e reflexão de um feixe de laser na ponta livre espelhada do cantiléver. A maioria dos equipamentos comerciais utilizam laser com comprimento de onda de 650 nm e potência de 5 mW. As deflexões do cantiléver causam uma mudança no ângulo de reflexão do feixe de laser, que após refletir em um espelho, é detectado por um fotodiodo de segmento múltiplo. A sensibilidade da medida vertical do SFM depende do comprimento do cantiléver, ou seja, para uma mesma deflexão vertical o cantiléver mais curto produz uma deflexão angular menor do que o cantiléver longo.

Sistema de controle e realimentação

Nos sistemas comerciais a distância entre a amostra e a sonda é mantida constante (ou oscilando entre valores constantes), através da variação da tensão aplicada no piezoelétrico no eixo Z. Como as mudanças no piezoelétrico não são instantâneas, o sistema de realimentação controla o deslocamento no eixo Z para que ele ocorra da maneira mais fiel possível. As operações de controle e realimentação, assim como a aquisição de dados, construção e processamento das imagens são realizadas por um microcomputador.

Modos de operação do microscópio e forças envolvidas

Os microscópios de varredura por força não se limitam a obtenção de imagens, mas são técnicas poderosas que permitem a análise de forças e propriedades em escala nanométrica. Portanto, para melhor se explorar o potencial destas técnicas é importante conhecer os chamados *modos de operação* do microscópio, pois estes determinam o tipo de forças que estarão sendo envolvidas, e desta forma as características possíveis de serem analisadas na amostra em questão.

Vários tipos de forças contribuem para a deflexão de um cantiléver em um AFM. A Figura A.3 ilustra de forma simplificada as forças envolvidas, de acordo com a distância que separa a agulha da amostra [120]. A curva de força em função da distância é uma outra forma de se analisar esta interação [121,122]. Na Figura A.4 pode-se observar esta relação, a qual permite avaliar o regime e o modo de trabalho do sistema.

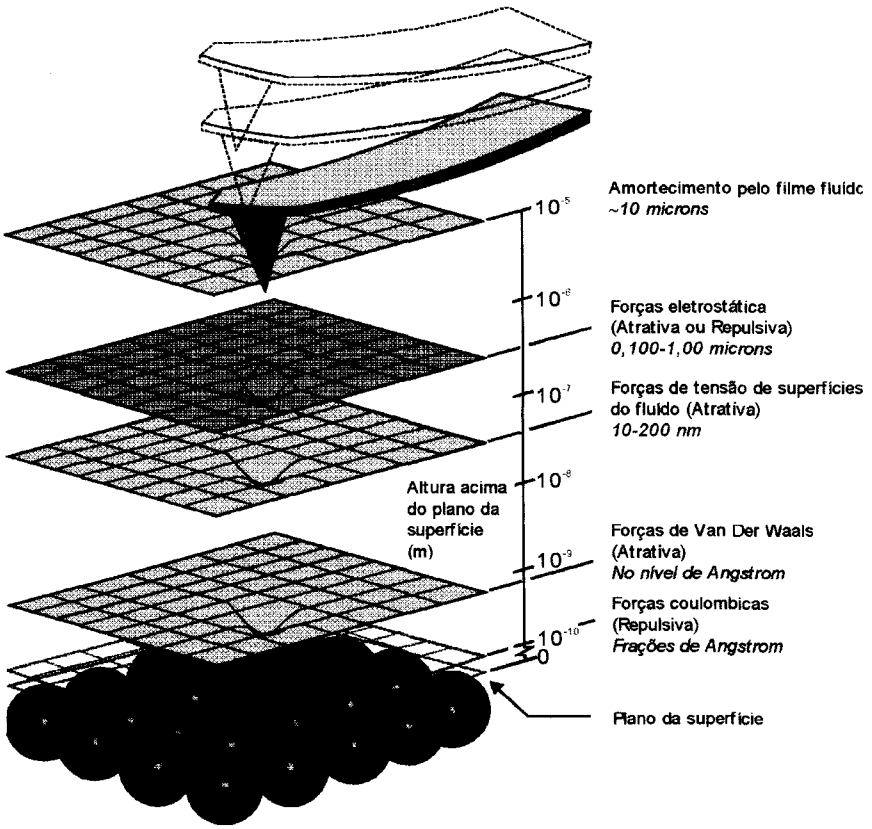


Figura A.3- Relação de forças que atuam entre a agulha e amostra em função da distância que as separa (Cortesia Digital Instruments) [120].

Para dois corpos eletricamente neutros e não magnéticos separados por uma ou várias dezenas de nanômetros, pode-se dizer que as forças de van der Waals (VDW) usualmente dominam a interação entre eles [109]. Estas forças são consideradas atrativas. Diminuindo a distância de separação entre os dois corpos, para alguns Angstrons, as forças que irão dominar serão as forças repulsivas, isto se deve principalmente a componente de força coulombiana. Desta forma, a distância agulha amostra determina o modo de operação do microscópio.

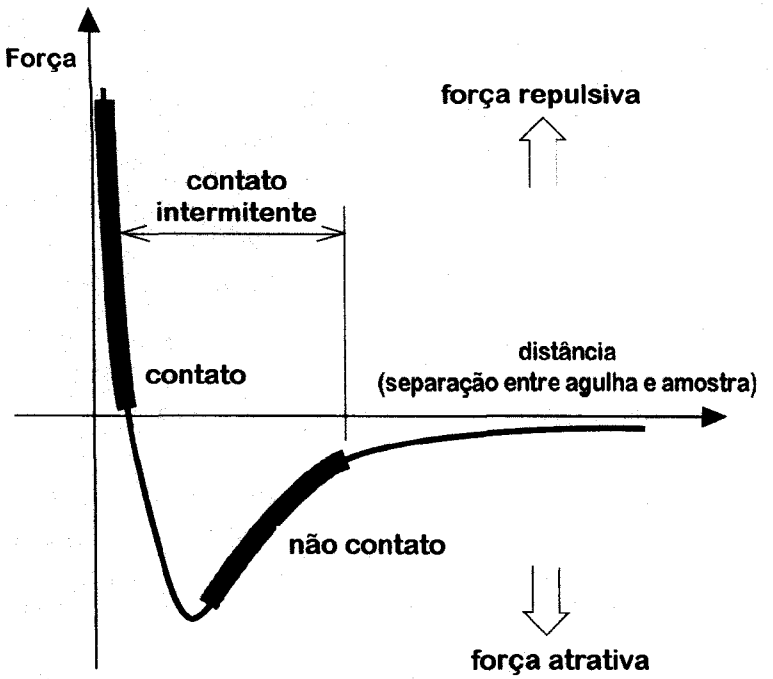


Figura A.4 - Curva de força pela distância de separação entre a agulha e amostra (Cortesia Park Scientific Instruments)[121].

AFM pelo modo contato

O modo contato, ou modo de detecção dc, é o modo mais básico de operação do AFM. Neste caso, a agulha varre a amostra mantendo a menor distância possível, na faixa das distâncias interatômicas. As forças envolvidas são forças de repulsão, sendo necessário um cuidado grande para que a agulha não danifique a amostra.

A força realizada pela ponta do AFM é calculada multiplicando-se a deflexão do cantiléver pela sua constante de mola, no caso do modo contato. Por exemplo, se um cantiléver com uma constante de mola de 1 Newton/metro é defletida de 1nm, a força de mola realizada pelo cantiléver é de 1 nN (10^{-9} N).

$$F = K \cdot Z$$

onde: F é a força em Newtons (N), K é a constante de mola ($N \cdot m^{-1}$) e Z é o valor da deflexão do cantiléver.

No modo contato a pequena força repulsiva entre a agulha e a amostra, é da ordem de 10^{-6} à 10^{-9} N. Neste caso, é de fundamental importância um sistema com boa sensibilidade para detectar a deflexão do cantiléver.

AFM pelo modo não-contato

A técnica de não-contato explora outros níveis de interação de força como mostrado pela Figura A.4. Este método, conhecido como método de detecção-*ac*, é sensível ao gradiente de força e oferece vantagem significativa quando comparado ao método de detecção-*dc* para medidas de deflexão do cantiléver usado para o estudo das forças de longo alcance. A força total entre a agulha e amostra, no regime de modo não-contato, geralmente está em torno de 10^{-12} N [115], o que é menor do que no modo contato, minimizando assim o contato físico agulha-amostra e consequentemente a deformação da amostra. O método baseia-se na separação da agulha em relação a amostra em torno de 10 a 100nm. Somente forças de interação de longo alcance interagirão, no caso, van der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético. O método para a medida da interação de força no modo não-contato com AFM é usualmente diferente do modo contato. Ao invés de medir a deflexão do cantiléver quasi-estática, o cantiléver é colocado a vibrar próximo da sua freqüência de ressonância pelo uso de um elemento piezoelétrico [117]. Mudanças no valor da freqüência de ressonância ocorrerão devido ao resultado da força de interação entre agulha-superfície. O uso da propriedade da resposta em freqüência do cantiléver faz com que haja uma melhora na relação sinal/ruído.

Novas técnicas de obtenção de imagem estão sendo desenvolvidas, tais como o *modo de força elétrica, força magnética e térmica*, fazendo com que novas fronteiras sejam abertas na pesquisa para o estudo de superfície de polímeros.

APÊNDICE B

CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO TERMO-ESTIMULADA (TSDC)

A técnica TSDC [123] é normalmente usada para estudar a relaxação dipolar e carga espacial em dielétricos e também útil para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) [124]. Neste trabalho, utilizou-se o sistema desenvolvido no Grupo de Polímeros, do Instituto de Física de São Carlos, pelo aluno de mestrado Odemir, M.B. [125].

Técnica experimental

O procedimento experimental utilizado na técnica TSDC consiste em manter a amostra aquecida na temperatura de polarização T_p. Mantendo-se a essa temperatura, aplica-se uma diferença de potencial V_0 durante um determinado intervalo de tempo t_p (tempo de polarização). Neste intervalo de tempo os dipolos presentes no material se orientam na direção do campo aplicado. A amostra é então esfriada até uma temperatura T_a menor que T_p sob campo elétrico aplicado (tensão V_0), "congelando" os dipolos na direção preestabelecida pela influência do campo e da temperatura.

A seguir, a amostra é colocada em curto-circuito por um intervalo de tempo igual ou superior a t_p. Mantendo o sistema em curto-circuito, a amostra é novamente aquecida a uma taxa constante (β). Deste modo os dipolos se desorientarão, gerando assim uma corrente termo-estimulada que deve ser registrada. O comportamento da corrente caracteriza os mecanismos pelo qual os dielétricos armazenam suas cargas. A Figura B.1 ilustra o procedimento experimental da técnica TSDC.

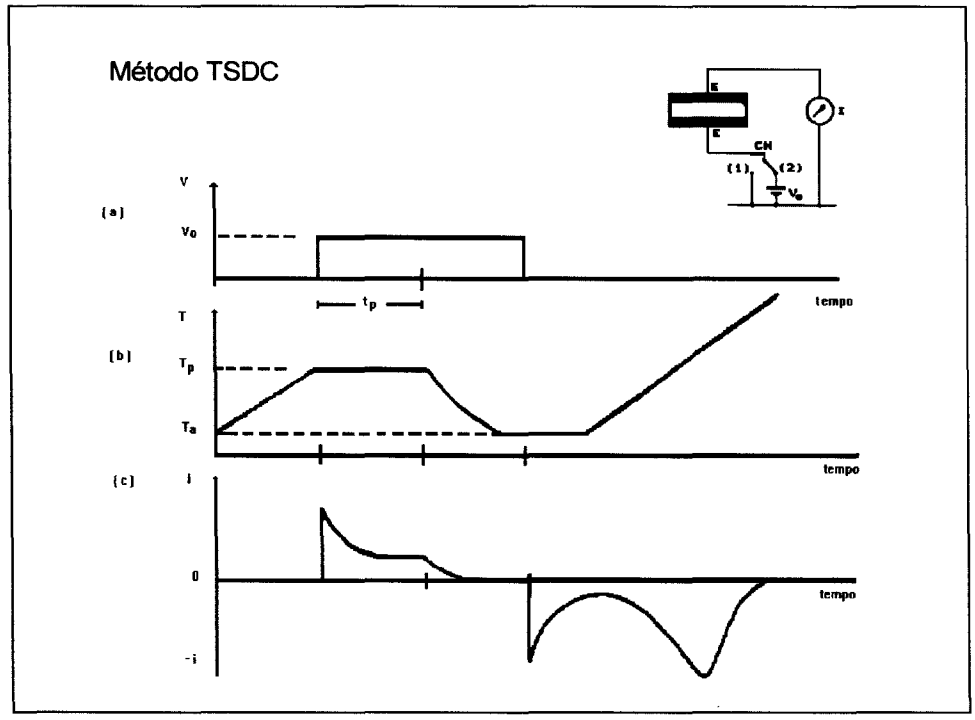


Figura B.1 - Ilustração da técnica TSDC: (a) Campo elétrico versus tempo; (b) Temperatura versus tempo; (c) Corrente elétrica versus tempo.

Sistema de medidas

A montagem experimental está ilustrada na Figura B.2. As amostras, metalizadas em ambas as faces, foram colocadas no interior de uma estufa entre dois eletrodos que permite a aplicação do campo elétrico. Os processos de aquecimento são controlados por um computador que regula a potência fornecida à estufa. Isto é feito via um controlador de potência conectado às resistências das paredes da estufa (detalhes nas Figuras B.3, B.4 e B.5). O microcomputador coleta e armazena os dados obtidos durante o experimento.

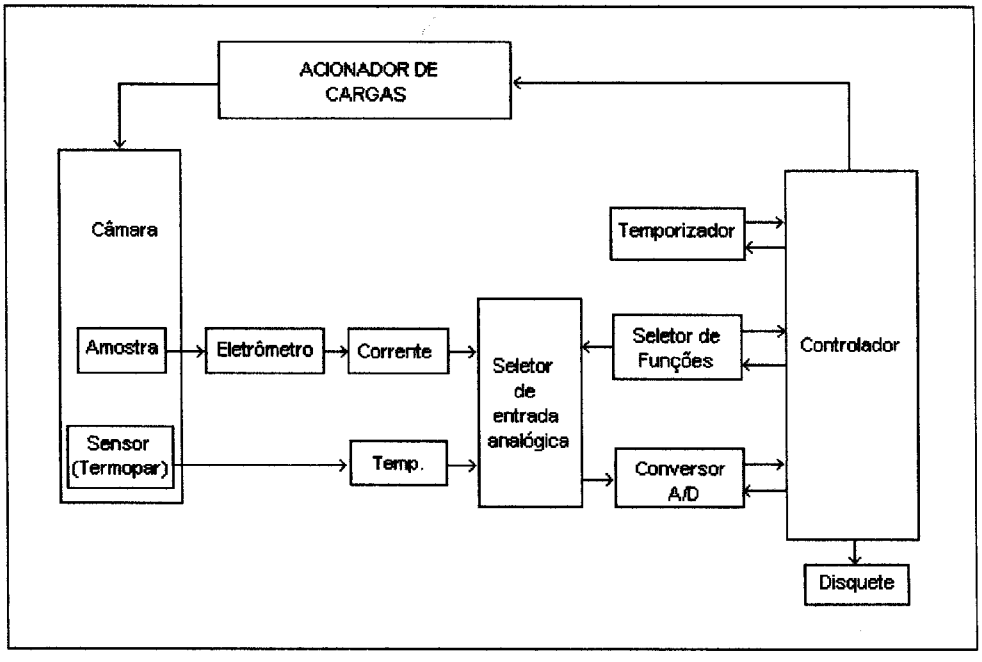


Figura B.2 - Ilustração do sistema de medida

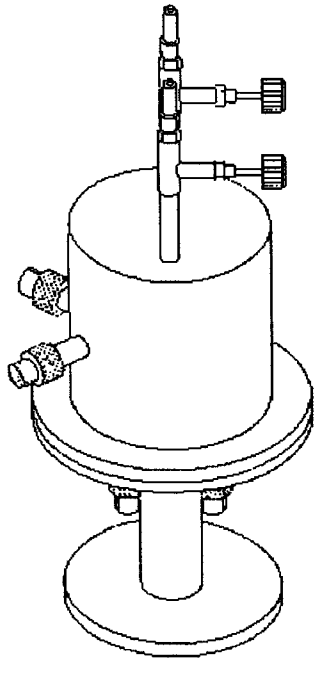


Figura B.3 - Ilustração da estufa

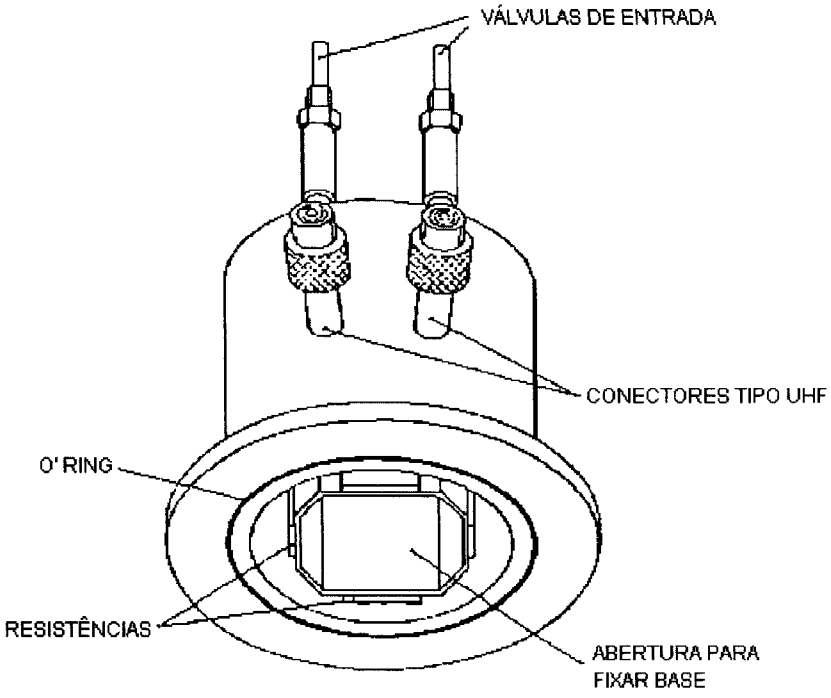


Figura B.4 - A cúpula da estufa.

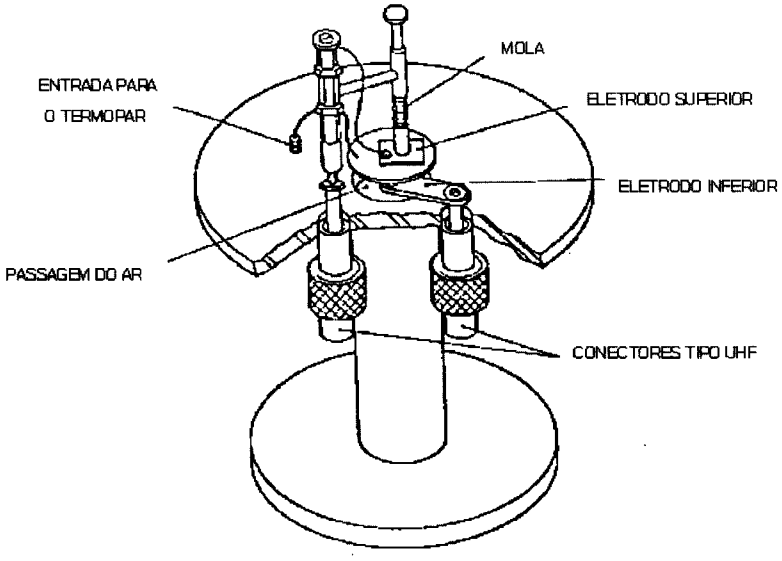


Figura B.5 - A base da estufa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MANO, E.B. - Introdução a Polímeros. São Paulo, Ed. Edgard Bucher, 1985.

[2] WILLIANS, D.; J. - Polymer Science and Engineering. New Jersey, Ed. Prentice-Hall, 1971.

[3] MACDIARMID, A.G. AND EPSTEINS, A.J.; SCIENCE AND TECNOLOGY OF CONDUCTING POLYMERS, PROCEED. FIRST CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMER RESEACH, ÍNDIA, JAN/1991.

[4] GÈNIES, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; and TSINTAVIS, C.; *Synth. Met.*, **v.36**, 139, 1990.

[5] LETHEBY, H.; *J. Chiem. Soc.*, **v.15**, 161, 1862.

[6] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; and MACDIARMID, A.G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, **v.82**, p.2385, 1986.

[7] NEOH, K.G.; KANG, E.T. and TAN K.L. *Evolution of polyaniline structure during synthesis. Polymer*, **v.34**, p.3921-3927, 1993.

[8] MATTOSO, L.H.C.; *Tese de doutoramento, UFSCar*, 1993.

[9] MATTOSO. L.H.C., MANOHAR, S.K., MACDIARMID, A.G. and EPSTEIN, A.J.; *Journal of Polymers Science*, **v.33**, p.1227-1234, 1995

[10] ROTH, S.; GRAUPNER, W.; *Synth. Met.*, **v.55-57**, p.3623, 1993.

[11] NESTE CHEMICAL; Nest-Uniax new technology development., Porvoo, Finland. **Catálogo**.

[12] UNIAX CORPORATION; Uniax Polymer Conduct^{TM}, Santa Bárbara, **Catálogo**.

[13] GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G.M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; and HEEGER, A.J.; *Nature*, **v.357**, p.477, 1992.

[14] SCHOCH, K.F. and SAUNDERS, H.E.; *IEEE Spectrum* ,1992, 1, June.

[15] GÈNIES. E.M.; SYED. A.A; and TSINTAVIS, C.; *Mol. Cryst. Liq.Cryst.*, **v.121**, p.181, 1985.

[16] MACDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.; SOMASIRI, N.L.D.; and EPSTEIN, A.J.; Conducting Polymers, In: Alcacer, L., *Ed. Reidel Pub, Dordrecht: Holland*, **v.105**, 1987.

[17] MACDIARMID A.G.; MANOHAR, S.K.; and MATTOSO, L.H.C.; **Patent Application**, N: UPN-1157, USA, FILED NOV. 06,1992.

[18] MATTOSO, L.H.C.; MACDIARMID A.G.; and EPSTEIN, A.J.; Synth. Met., **v.68**, p.1-11, 1994.

[19] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; and MACDIARMID A.G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **v.28**, p.2385, 1986.

[20] TRAVERS, J.P., CHROBOCZEK, J., DEVERUX, F., GENOUD, F. and NECHTSCHREIN, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **v.121**, p.195, 1985.

[21] GUSTAFSSON, G., CAO, Y., TREACY, G.M., KLARETTER, F., COLANERI,N., and HEEGER, A.J., *Nature (London)*, **v.357**, p.977 1992.

[22] DHAWAN, S.K. and TRIVEDI, D.C., *Polym. Int.*, **v.25**, p.55, 1991.

[23] ANDREATTA, A., CAO, Y., CHIANG, J.C., SMITH, P., and HEEGER,A.J., *Synth. Met.*, **v.26**, p.383, 1988.

[24] MACDIARMID A.G.; CHIANG, J.C.; HALPERN, M.; HUANG, W.S.; UM, S.L.; SOMASIRI, N.L.D.; WU, W.; and YANIGER, S.I.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **v.121**, p.173, 1985.

[25] MACDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.; and EPSTEIN, A.J.; *Synth. Met.*, **v.18**, p.285, 1987.

[26] RAY, A.; ASTURIAS, G.E.; KERSHNER, D.L.; RICHTER, A.F.; MACDIARMID, A.G.; and EPSTEIN, A.J.; *Synth. Met.*, **v.29**, E141, 1989.

[27] SU, W.P.; SCHRIEFFER, J.R.; and HEEGER, A.J.; *Phys. Rev. B*, **v.22**, p.2099, 1980.

[28] BREDAS, J.L. and STREET, G.B.; *Acc. Chem. Res.* **v.18**, p.309, 1985.

[29] MELO, C.P.; *Ciência Hoje,* **v.6**, p.38, 1987.

[30] NECHTSCHEIN, M.; GENOUD, F.; NENARDO, C., NIZOGUCHI,L.;TRA VERS, J.; and VILLERET, B.; *Synth. Met.*, **v.29**, E211, 1989.

[31] PELSTER, R.; NIMTZ, G. and WESSLING, B.- *Physical Review B*, **v.49**, p.12718-12723, 1994.

[32] ANGELOPOULOS, M.; RAY, A.; MACDIARMID, A.G.; and EPSTEIN, A.J.; *Synth. Met.*, **v.21**, 1987.

[33] LI, C.; and SONG, Z.; *Synth. Met.*, **v.40**, p.23, 1991.

[34] ZHANG, H.; and LI, C.; *Synth. Met.*, **v.44**, p.143, 1991.

[35] GREGORY, R.V.; KIMBRELL, W.C.; and KUHN, H.H.; *Synth. Met.*, **v.28**, C823, 1989.

[36] KUHN, H.H.; KIMBRELL, W.C.; FOWLER, J.E.; and BARRY, C.N., *Synth. Met.*, **v.55-57**, p.3707, 1993.

[37] HEISEY, C.L.; WIGHTMAN, J.P.; PITTMAN, E.H.; and KUHN, H.H.; *Textiles Res. J.*, **v.63**, p.247, 1993.

[38] KUHN, H.H., CHILD, A.D. - "Electrically Conducting Textiles"- *publ.*1998.

[39] VICKERSTAFF, T. - "The Physical Chemistry of Dyeing"- Inter Sci. *Publ. Ive, N.Y.*, 1954.

[40] PETERS, R.H. - "Terxtile Chemistry: The Physical Chemistry of dyeing", *Elsevier Sci. Publ. Co., N.Y.*,**v.3**, 1975

[41] MAUS, L., WITUCKI, E.F., WARREN, L.F., U.S. Patent 4,696,835-1987.

[42] NEWMAN, P.R., U.S. **Patent** 4,617,228-1986.

[43] VICKERSTAFF, T. - "The Physical Chemistry of Dyeing" - *InterSci. Publi. Ive, N.Y.*, 1954.

[44] SMITS, F.M.;. *The Bell System Tech. J.*, **v.20**, p.711-718, 1958.

[45] SKOTHEIM, TERJE A ; *Handbook of conducting polymers*. New York: Marcel Dekker, p.223-225, 1986.

[46] LETERRIER, Y.; WISER, Y.;and MANSON, J.A.E. - *J.Adhesion*, **v.44** p.213-227, 1994.

[47] CHOW, T.S.; LIU, C.A.;and PENWELL, R.C.- *Jounal of Polymers Science*, **v.14**, p.1305-1310, 1976.

[48] WOJCIECHOWSKI, P.H. and MENDOLIA, M.S.- *J.Vac.Sci.Technol.A7*- **v.3**, p.1282-1288, 1989.

[49] VALLI, J.; *J.Vac.Technol. A4*- **v.6**, p.3007-3014, 1986.

[50] STEINMANN, P.A.; and HINTERMANN - *J.Vac.Technol. A7*- **v.3**, p.2267-2272, 1989.

[51] MITTAL, K.L.; *J.Adhesion Sci.Tec.*, **v.1** n° 3, p.247-259, 1987.

[52] MALMONGE, L.F.; *TESE DE DOUTORAMENTO*, IQSC-SC-USP, 1996.

[53] WANG, X. H.; GENG, Y. H.; WANG, L. X.; JING, X. B.; and WANG, F. S.; *Synth. Met.*, **v.69**, p.263-264, 1995.

[54] MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; *Synth. Met.,* **v. 41-43**, p.711, 1991.

[55] MACDIARMID, A.G.; MANOHAR, S.K.; MASTERS, J.G.; SUN, Y.; WEISS, H.; EPSTEIN, A.J.; *Proced. ICSM*, Tubigen, Alemanha, 1990.

[56] MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.;* **v.247**, p.565, 1992.

[57] WAN, M.; *Synth. Met.*, **v.31**, p.51, 1989.

[58] KESSLER, Z.; http://www.zipperling.de/Products/PAni/datenbla/pulver-e

[59] CAO, Y., TREACY, G.M., SMITH, P., and HEEGER, A.J., Appl. Phys. Lett., **v.60**, p.2711, 1992.

[60] KULKARNI, V.G. CAMPBELL, J.C., and MATHEW, W.R., *Synth. Met.*, **v.55-57**, p.3780-3785, 1993.

[61] WAN, M., LI, M., LI, J., and LIU,Z.; *Thin Solid Films*, **v.259**, p.188-193, 1995.

[62] WESSLING, B., *Synth. Met.*, **v.41-43**, p.907-910, 1991.

[63] SPRINGER, J., TU Berlin, personal communication.

[64] AJJI, A.; COLE, K. C.; DOMOULIN, M. M. and BRISSON, *J.; Polymer,* **v.36**, p4023-4030, 1995.

[65] MANTOVANI, G. L.; *Dissertação de Mestrado* - UFSCar, 1996.

[66] POUGET, J. P.; JÓZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X. and MACDIARMID, A. G.; *Macromolecules*, **v.24**, p.779-789, 1991.

[67] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING; **v.12**, p.127, 1988.

[68] WEI, Y.; JNAG, G. W.; HSUEH, K. F.; SCHERR, E. M.; MACDIARMID, A. G. AND EPSTEIN, A. J., *Polymer*, **v.33**, p.314-322, 1992.

[69] WEI, Y.; JNAG, G. W.; HSUEH, K. F.; SCHERR, E. M.; MACDIARMID, A. G. and EPSTEIN, A. J. *Polym. Mater.Sci.Eng.*, p.916-920, 1989.

[70] NEOH, K. G., KANG, E.T. and TAN, K. L., Polym. Degrad. and Stab., **v. 43**, p. 141-147, 1994.

[71] WEI, Y. and HSUEH, K. F., *J. Polym. Sc. Polym. Chem.*, **v. 27**, p. 4351-4363, 1989.

[72] AMANO, K.; ISHIKAWA, H.; KOBAYASHI, A.; SATOH, M. and HASEGAWA, E., *Synth. Met.*, **v. 62**, p. 229-232, 1994.

[73] KE, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **v-6**, p.624, 1962.

[74] MIYAIRI, K. and YANAGISAWA, I., Japan. *J. Appl. Phys.* **v.17**, n.3, 1978.

[75] LILLY, A. C.; HENDERSON, R. M. and SHARP, P. S. J. *Appl. Phys.* **v-41**, p.2001, 1971.

[76] LILLY, A. C.; STEWART, L. L. and HENDERSON, L. L. J. *Appl. Phys.* **v-41** p. 2007, 1970.

[77] HINO, T. Japan. *J. appl. Phys.* **v-12** p. 611, 1973.

[78] TAYLOR, D. M. J. Phys. D; *Appl. Phys.* **v-9** p. 2269, 1976

[79] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D. and MACDIARMID, A.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, **v-82**, 2385, 1986.

[80] ROTH, S. and GRAUPER, W.; *Synth. Met.* **v-55-57**, 3623, 1993.

[81] HUANG, S.W.; ANGELOPOULOS, M.; WHITE, J.R. and PARK,J.M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **v-189**, 227, 1990.

[82] ANGELOPOULOS, M.; SHAW, J.M.; HUANG, W.S. and KAPLAN, R.D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **189**, 221, 1990.

[83] MALMONGE, J.A. and MATTOSO,L.H.C., *Synth. Met.* **84**, 779, 1997.

[84] WOLSZCZAK, M.; KROH, J. and ABDEL-HAMID, M.M., Radiat. *Phys. Chem.*, **v-45**, 71, 1995.

[85] RESS, J.A., "Electral breakdown in gases" New York, John Weley, 1973.

[86] LOEB, L.B., "Basic processes of gaseus electronics". University of California Press. Berkley , 1965.

[87] JOB, A. E., *Dissertação de Mestrado* - IFQSC-SC-USP, 1989.

[88] MOORE, A.D., "Eletrostatics and ists Applications". John Wiley -, New York, 1973.

[89] MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J.; *Synt. Met.*, **v.18**, p.285, 1987.

[90] MATTOSO, L. H. C., FARIAS, R. M.; BULHÕES, L. O. S. AND MACDIARMID, A. G.; J. Pol. Sci. Part A: *Polymer Chemistry*, **v.32**, p.2147, 1994.

[91] LOEB, L. B. & MEEK, J. M., "The Mechanism of the Electric Spark", Stanford Univ. Press, 1941.

[92] GOLDMAM, A. and AMOROUX, J., in "Electrical Breakdown and Discharge in Gases, Macroscopic processes and Discharge" edited by E. E. Kunhardt and L. H. Luessen, Plenum, New York, 1983.

[93] MATVEEVA, E.S., DIAZ, R., PARKHUTIK., *Synth. Met.*, **v.72**, p.105-110, 1995.

[94] Máscara cedida pelo Prof. Dr. Francisco E.Gontijo Guimarães do IFSC.

[95] WESSLING, B., HEISGEN, R., MEISSNER, D., *Acta Polymer.*, **v.44**, p.132-134, 1993.

[96] KU, C. C. and LIEPINS, R. In: Electrical Propperties- *Chemical Principles*, p.102-199, 1987.

[97] PHILLIPS, P.J., *IEEE Trans. Electr.Insul.*, **v-EI-13**, n-2, p.69-81, 1978.

[98] BILLMEYER, F. W., Textbook of Polymer Science. 2ª ed. USA: *John Wiley & Sons*, p.589, 1971.

[99] ROSEN, S. L., "Fundamental Principles of Polymeric Materials", 2ª ed., USA: *John Wiley & Sons*, p.420, 1993.

[100] GÄCHTER, R. and MÚLLER, H., "Plastic Additives Handbook", 3ª ed., Munich: *Sanser Publishers*, p.970, 1990.

[101] ALLEN, N. S., Polymer Degradation and stability, **v-24**, p.17-31, 1989.

[102] BARTINIKAS, R. Surface Failure Measurements, In: Engineering Dielectric, Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Measurement Techniques, Volume IIB. USA: *ASTM Special Technical Publications,* **v-926**, p. 221-312, 1987.

[103] BAIN, L.J. Statistical Analysis of Reliability and Life. Testing Models. New York: Marcel Dekker, Inc., **v-24**, p.450, 1978.

[104] UEKI, M.M., ZANIN, M., CEIDP – Minesota, USA, p.170-172, 1997.

[105] UEKI, M.M., ZANIN, M.; CEIDP – Minesota, USA; p.173-176, 1997.

[106] BLYTHE, A. R., In: Eletrical Properties of Polymers. Oxford: Cambridge Univ. Press, p.140-155, 1979.

[107] BUDENSTEINS, P. P., IEEE Trans. Eletr. Insul., **v-EI - 15, n.3**, p.225-239, 1980.

[108] KAWASHIMA A and HOH S., *IEEE Trans. Electr. Insol*, **v-EI-13, n° 1**, Feb., 1978.

[109] WIESENDANGER, R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. *Cambridge University Press, Cambridge*, 1994.

[110] FROMMER, J., *Thin Solids Films*. **v.273**, p.112-115, 1996.

[111] BINNING, G.; FUCHS, H.; GERBER, C.H.; ROHRER, H.; STOLI, E.; TOSATTI, E. *Europhys. Lett*. **v.1**, p.31, 1986.

[112] BINGGELI, M.; MATE, C.M., *J.Vac.Sci.Technol.B*, **v.13**, n.3, p.1312-1315, 1995.

[113] OVERNEY, R.; MEYER, E., *MRS Bulletin*, p.26-34, may 1993.

[114] BHUSHAN, B. ed. Handbook of Micro/Nanotribology. *CRC Publishers, Boca Raton*, FL, 1995.

[115] FROMMER, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **v.31**, p.1298-1328, 1992.

[116] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, CH.; WEIBEL, E., *Physical Review Letters*, **v.49**, n.1, p.57-61, 1982.

[117] BINNIG, G.; QUATE, C.F.; GERBER, CH., *Physical Review Letters*, **v.56**, N.9, P.930-933, 1986.

[118] BOTTOMLEY, L.A.; COURY, J.E.; FIRST, P.N., Scann. Probe Microsc. *Analytical Chemistry*. **v.68**, p.185R-230R, n.12, 1996.

[119] MEYER, E. Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*. **v.41**, p.3-49, 1992.

[120] DIGITAL INSTRUMENTS, NANOSCOPE® COMMAND REFERENCE MANUAL.

[121] PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS, *A practical guide to scanning probe microscopy*, p. 74, 1996.

[122] ISRAELACHIVILI, J. Intermolecular and surfaces forces, *Academic Press, San Diego*, CA, p.312, 1992.

[123] TURNHOUT, J. VAN: Thermally Stimulated Discharge of Electrets, in Electrets, by G. M. Sessler, p. 81, 1980.

[124] BILMEYER, F. W. JR. Textbook of Polymer Science, p. 207-211, 1971.

[125] ODEMIR MARTINEZ BRUNO, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, IFSC-SC-USP, 1995.