

**EDUARDO MARTINS GONÇALVES**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DE BLENDA  
POLIMÉRICAS DE POLIANILINA COM POLI[P-HIDROXIESTIRENO]  
PREPARADAS COM OS SOLVENTES DMF E NMP**

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo

São Paulo

2004

**EDUARDO MARTINS GONÇALVES**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DE BLENDA  
POLIMÉRICAS DE POLIANILINA COM POLI[P-HIDROXIESTIRENO]  
PREPARADAS COM OS SOLVENTES DMF E NMP**

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo

Área de concentração:  
Engenharia de Materiais

Orientadora:  
Professora Doutora  
Wang Shu Hui

São Paulo

2004

## RESUMO

Blendas de polianilina dopada com o ácido sulfônico n-dodecil benzênico (PADB) de várias composições foram preparadas a partir de soluções de N,N-dimetilformamida (DMF) e N-Metil-2-Pirrolidona (NMP). Os filmes foram obtidos utilizando-se estufa à vácuo e foram caracterizados por medidas de condutividade, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (WADX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os filmes em DMF apresentaram uma variação de condutividade normalizada de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  S/cm para as composições de 1% a 5%. Para baixas concentrações de DMF (<5%), a dopagem secundária, resultante da adição de PHS ao sistema, é a responsável pelo aumento de condutividade. Ainda em relação aos filmes em DMF, para as concentrações de 10% a 50% os filmes apresentaram valores de condutividade normalizada de  $10^{-7}$  a  $10^{-3}$  S/cm e para composições acima de 50% foi observada uma dispersão não uniforme de PADB. Para estes filmes a condutividade normalizada foi de aproximadamente  $10^1$  S/cm em zonas de alta concentração,  $10^{-4}$  a  $10^0$  S/cm na interface e de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  S/cm em zonas de baixa concentração de agregados de PADB. Os filmes em NMP apresentaram valores de condutividade normalizada variando de  $1 \times 10^{-7}$  a  $2 \times 10^{-6}$  S/cm para concentrações de 1% a 10%. Para concentrações de PADB de 30% a 100% os filmes em NMP apresentaram uma variação de condutividade normalizada de  $4 \times 10^{-7}$  a  $10^{-4}$  S/cm.

## ABSTRACT

Blends of DBSA-doped polyaniline (PADB) and poly(*p*-hydroxystyrene) (PHS) of various compositions were prepared from N,N-dimethylformamide (DMF) and N-methyl-pyrrolidone (NMP) solutions. Free-standing films of blends were obtained by casting, which were characterized by conductivity measurements, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), wide-angle X-ray diffraction (WADX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). For PADB concentrations from 1% to 5% the DMF films have shown a variation of conductivity from about  $10^{-6}$  to  $10^{-4}$  S/cm. For low concentration of the PADB (< 5%), the secondary doping, resulting from the addition of PHS, is the responsible for the increase in the conductivity. For PADB concentrations from 10% to 50% the DMF films have shown an increase of conductivity from  $10^{-7}$  to  $10^{-3}$  S/cm and for values higher than 50% was observed a non-uniform PADB dispersion. For these DMF films the conductivity was approximately  $10^1$  S/cm at high concentration zones,  $10^{-4}$  to  $10^0$  S/cm at interface and from  $10^{-6}$  to  $10^{-5}$  S/cm at low concentration zones. For PADB concentrations from 1% to 10% the NMP films have shown a variation of conductivity from about  $1 \times 10^{-7}$  to  $2 \times 10^{-6}$  S/cm. For PADB concentrations from 30% to 100% the NMP films have shown a variation of conductivity from about  $4 \times 10^{-7}$  to  $10^{-4}$  S/cm.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Polímeros Condutores	3
2.1.1 Introdução	3
2.1.2 Síntese de Polianilinas	5
2.1.2 Síntese de Polianilinas	5
2.1.3 Síntese de Derivados de Polianilina	6
2.1.4 Dopagem	7
2.1.5 Estrutura e Morfologia de Polianilinas	9
2.1.6 Condutividade Elétrica	10
2.1.7 Processabilidade	11
2.1.8 Blendas Poliméricas	12
2.2 Medidas Elétricas de Polímeros Condutores	13
2.2.1 Resistência de Folha	13
2.2.2 Medida da Resistência de Folha	14
2.2.3 Medida de Quatro Pontas	14
2.2.4 Condutividade Intrínseca	18
3. METODOLOGIA	22
3.1 Materiais Utilizados	22
3.2 Equipamentos Utilizados	22
3.3 Parte Experimental	23
3.3.1 Desprotonação da Polianilina Dopada (PADB)	23
3.3.2 Blendas Poliméricas de PADB/PHS	23
3.3.3 Preparação dos filmes das Blendas Poliméricas de PADBS/PHS	24
3.3.4 Obtenção dos contatos de ouro	24
3.4 Caracterização dos Materiais Poliméricos	24
3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho (IR)	24
3.4.2 Microscopia Óptica (MO)	25
3.4.3 Difração de Raios-X (WADX)	25
3.4.4 Medidas de Espessura	25
3.4.5 Método Padrão de Sonda de Duas Pontas	25
3.4.6 Método Padrão de Sonda de Quatro Pontas	26
3.4.7 Análise de Imagens e Quantificação de Fases	27
3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 Caracterização dos Polímeros e das Blendas Condutoras de PADB/PHS	28
4.1.1 Caracterização da Estrutura Química dos Polímeros por IR	28

4.1.2 Medidas de Espessura e Condutividade Elétrica das Blendas de PADB/PHS	29
4.1.3 Caracterização por WADX das Blendas Condutoras de PADB/PHS em DMF	34
4.1.4 Análise de Imagens em MO e Quantificação de Fases das blendas PADB/PHS em DMF	36
4.1.5 Análise de Imagens dos filmes de PADB/PHS em NMP por MO	39
4.1.6 Análise de Imagens dos filmes de PADB/PHS em NMP e DMF por MEV	42
5. CONCLUSÕES	53
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema da formação da banda de condução polarônica em polianilina	8
<b>Figura 2</b> - Paralelepípedo de altura $h$ , de base quadrada com lado $L$ e com uma resistividade $\rho$	13
<b>Figura 3</b> - Meio de condutividade $\sigma$	15
<b>Figura 4</b> - Uma corrente $I$ é injetada por $o$ , retirada por $o'$ gerando um potencial $V$ no ponto $P$	16
<b>Figura 5</b> - Quatro pontas: uma corrente $I$ é injetada em 1 e retirada em 4, potenciais $V_{12}$ e $V_{13}$ são medidos em 2 e 3 respectivamente	16
<b>Figura 6:</b> polarons delocalizados originados dos bipolarons ou polarons em condução	19
<b>Figura 7</b> -Diagrama esquemático para as medidas elétricas	25
<b>Figura 8</b> -Espectro de infravermelho de PHS	27
<b>Figura 9:</b> Condutividade da blenda PADB/PHS versus composição de PADB em diferentes solventes: (a) DMF e (b) NMP	32
<b>Figura 10:</b> Difratoogramas de raios-X de polianilina dopada (PADB) e de blendas de PADB/PHS: (a) antes do tratamento térmico e (b) após tratamento térmico a uma temperatura de 160 °C por 30 minutos	34
<b>Figura 11:</b> Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 100/0 em diferentes magnitudes	36
<b>Figura 12:</b> Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 90/10 em diferentes magnitudes	36
<b>Figura 13:</b> Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 70/30 em diferentes magnitudes	37
<b>Figura 14:</b> Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 100/0 em diferentes magnitudes	38
<b>Figura 15:</b> Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 90/10 em diferentes magnitudes	39
<b>Figura 16:</b> Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 70/30 em diferentes magnitudes	40
<b>Figura 17:</b> MEV da blenda de PADB/PHS 100/0 em NMP em diferentes magnitudes	42
<b>Figura 18:</b> MEV da blenda de PADB/PHS 100/0 em DMF em diferentes magnitudes	44
<b>Figura 19:</b> MEV da blenda de PADB/PHS 90/10 em NMP em diferentes magnitudes	45
<b>Figura 20:</b> MEV da blenda de PADB/PHS 90/10 em DMF em diferentes magnitudes	47
<b>Figura 21:</b> MEV da blenda de PADB/PHS 70/30 em NMP em diferentes magnitudes	48
<b>Figura 22:</b> MEV da blenda de PADB/PHS 70/30 em DMF em diferentes magnitudes	50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Medidas de espessura e condutividade elétrica das blendas PADB/PHS em DMF	29
<b>Tabela 2</b> - Medidas de espessura e condutividade elétrica das blendas PADB/PHS preparadas em solução de NMP	30
<b>Tabela 3</b> : Quantificação das blendas de PADB/PHS 100/0 em diferentes magnitudes	35
<b>Tabela 4</b> : Quantificação das blendas de PADB/PHS 90/10 em diferentes magnitudes	36
<b>Tabela 5</b> : Quantificação das blendas de PADB/PHS 70/30 em diferentes magnitudes	37
<b>Tabela 6</b> : Microscopia óptica das blendas de PADB/PHS 100/0 em diferentes magnitudes	38
<b>Tabela 7</b> : Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 90/10 em diferentes magnitudes	39
<b>Tabela 8</b> : Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 70/30 em diferentes magnitudes	40
<b>Tabela 9</b> : Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 100/0 em NMP em diferentes magnitudes	41
<b>Tabela 10</b> : Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 100/0 em DMF em diferentes magnitudes	43
<b>Tabela 11</b> : Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 90/10 em NMP em diferentes magnitudes	44
<b>Tabela 12</b> : Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 90/10 em DMF em diferentes magnitudes	46
<b>Tabela 13</b> : Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 70/30 em NMP em diferentes magnitudes	47
<b>Tabela 14</b> : Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas de PADB/PHS 70/30 em DMF em diferentes magnitudes	49

## LISTA DE ABREVIATURAS

PANi – Polianilina	polianilina
DMF	N,N-dimetilformamida
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PANi-EB	polianilina desprotonada
PADB	polianilina dopada com o ácido dodecilbenzeno sulfônico
PHS	poli(p-hidroxiestireno)
IR	Espectroscopia de infravermelho
MO	Microscopia óptica
WADX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

## 1. INTRODUÇÃO

Este trabalho foi baseado no projeto de iniciação científica cujo título é “Blendas poliméricas de polianilina com poli(*p*-hidroxiestireno) e poli(*p*-hidroxiestireno)-*b*-poli-isopreno” do aluno Eduardo Martins Gonçalves, sob orientação da professora Dra. Wang Shu Hui, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Este trabalho de iniciação científica (Processo FAPESP Nº 03/02583-1) teve seu desenvolvimento vinculado aos projetos “Polímeros em bloco contendo segmento rígido” - Processo FAPESP Nº 99/01783-0 e “Estudo de polímeros emissores de luz” – Processo FAPESP Nº 01/12849-3.

O mérito deste trabalho e também o seu elemento motivador estão no pioneirismo de sua proposta aliado à combinação dos polímeros utilizados. É preciso ressaltar que nenhum estudo sobre a blenda de polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico com o poli(*p*-hidroxiestireno) foi reportado na literatura até a data de entrega (10/2004) do último relatório FAPESP do projeto de iniciação científica base deste trabalho. O interesse do uso do poli(*p*-hidroxiestireno) reside no fato do mesmo poder atuar como dopante secundário, atuação observada por seus homólogos fenólicos de baixa molar.

Por meio do presente trabalho procurou-se abrir um caminho nos estudos de tais blendas e espera-se que os resultados encontrados possam de alguma forma auxiliar trabalhos futuros sobre este tema.

O trabalho consistiu na caracterização elétrica e microestrutural de filmes de blendas de polianilina e poli(*p*-hidroxiestireno), preparadas de soluções de N,N-dimetilformamida (DMF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP).

A primeira parte deste Trabalho de Formatura apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a estrutura química, dopagem, morfologia, processabilidade, blendas e condutividade elétrica das polianilinas e derivados. A segunda parte consiste na descrição experimental que está dividido em Materiais e Metodologia, onde são apresentados os procedimentos de desprotonação da polianilina dopada (PADB), a preparação das blendas condutoras e as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais poliméricos e as blendas condutoras.

Este trabalho de formatura originou trabalhos que foram apresentados nos seguintes congressos:

II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat realizado de 26 a 29 de outubro de 2003 no Rio de Janeiro:

**Trabalho:** CONDUCTIVITY OF POLY(*p*-HYDROXYSTYRENE) AND POLYANILINE BLENDS

**Autores:** Eduardo Martins Gonçalves, José Carlos Moreira, Roberto Koji Onmori and Shu Hui Wang.

**Tipo de Apresentação:** Pôster

International Conference on Synthetic Metals (ICSM 2004), congresso realizado entre 28 de junho e 03 de julho de 2004 em Wollongong, Australia:

**Trabalho:** CONDUCTIVITY OF POLY(*p*-HYDROXYSTYRENE) AND POLYANILINE BLENDS

**Autores:** Eduardo Martins Gonçalves, José Carlos Moreira, Roberto Koji Onmori and Shu Hui Wang.

**Tipo de Apresentação:** Pôster

CBECIMAT 2004, realizado em Porto Alegre, RS:

**Trabalho:** MORPHOLOGY OF POLY(*p*-HYDROXYSTYRENE) AND POLYANILINE BLENDS

**Autores:** Eduardo Martins Gonçalves, José Carlos Moreira, Roberto Koji Onmori and Shu Hui Wang.

**Comentário:** Este trabalho deverá gerar uma publicação na Materials Research.

**Tipo de Apresentação:** Pôster

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta etapa do trabalho foi feita uma revisão bibliográfica sobre a estrutura química, dopagem, morfologia, processabilidade, blendas e condutividade elétrica das polianilinas e derivados.

### 2.1 Polímeros Condutores

#### 2.1.1 Introdução

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP – “intrinsically conducting polymer”) têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta [1], tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas [2-3]. Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados Metais Sintéticos (“Synthetic Metals”) [4]. Um grande impulso foi dado nos últimos anos [3-8] na aplicação tecnológica destes materiais em baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, biosensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais, etc.

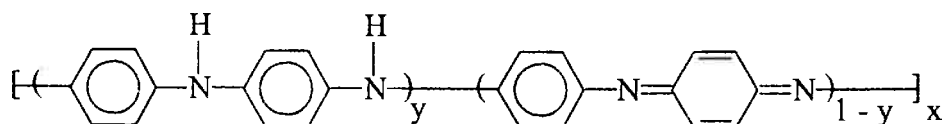
O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977 [1], pela exposição do poliacetileno na forma isolante (condutividade,  $\sigma=10^{-5}$  S/cm) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ( $\sigma=10^2$  S/cm). O polímero neutro isolante é convertido num complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor).

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores [2-4], tais como polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas. O poliacetileno ainda é o polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade [1-2], igualando-se a do cobre ( $10^5$  S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental e improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade) do mesmo, outros polímeros condutores têm sido extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

Por esta razão, a polianilina e polímeros derivados da anilina como a poli(*o*-metoxianilina) têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem. baixo custo e suas propriedades únicas. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas inclusive industrialmente [9]. Além disso, a polianilina atingiu recentemente [10] condutividade da ordem de  $10^4$  S/cm para um polímero de alta massa molar uniaxialmente orientado.

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo:



composta por  $y$  e  $(1-y)$  unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 1 para o polímero

completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina) [11]. Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando  $y$  for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25; e 0 respectivamente.

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação ou redução associados à cadeia polimérica) [11]. Logo os nitrogênios desta espécie podem estar total ou parcialmente protonados para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza ( $\sigma=1-5$  S/cm pastilha prensada) em relação à polianilina não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual após dopagem, a PANi alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado, e do pH da solução dopante.

### 2.1.2 Síntese de Polianilinas

A polianilina (PANi) pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. O baixo custo do monômero aliado à facilidade de síntese e de dopagem da polianilina fazem com que esse polímero seja economicamente viável, já sendo inclusive comercializada por algumas indústrias [8-9, 12], para aplicações especiais num primeiro estágio.

A síntese química convencional [13-14] da PANi tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molar e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde.

Por outro lado, a síntese eletroquímica [15] da PANi possui algumas vantagens sobre a síntese química: não necessita de agente oxidante e catalisador; facilidade de caracterização “*in situ*” por técnicas espectroscópicas; e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas a síntese química tem sido mais indicada.

A obtenção de materiais com massa molar alta e controlável é extremamente desejável em tecnologia de polímeros, pois com isso várias das propriedades desses materiais podem ser melhoradas. Para polímeros condutores, em particular, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o aumento da massa molar. É interessante observar que, ao contrário do que ocorre com outros polímeros condutores, para a PANi foi desenvolvido um método de síntese para obtenção de polímeros de alta massa molar e controlável numa grande faixa [16-17].

### 2.1.3 Síntese de Derivados de Polianilina

Vários experimentos têm sido realizados sobre a síntese de derivados de polianilina [18-20] com o objetivo de aumentar a sua solubilidade, procurando manter as propriedades elétricas e eletroquímicas em níveis aceitáveis.

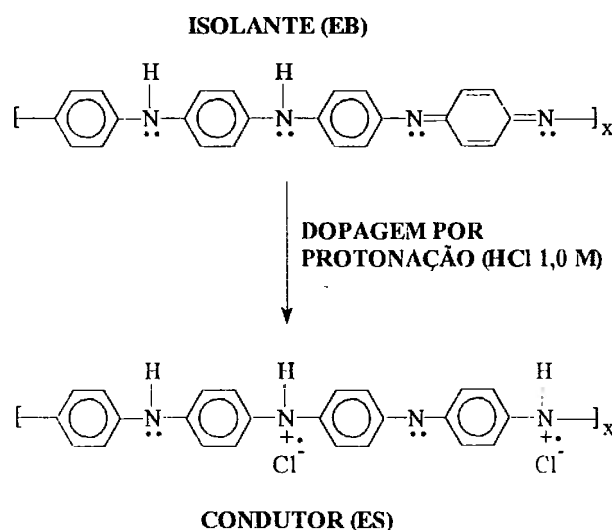
A introdução de grupos funcionais polares e de grupos alquila longos e flexíveis, ligados quimicamente à cadeia principal do polímero, é um artifício para se obter polímeros solúveis em uma maior variedade de solventes orgânicos, o que facilita a sua caracterização e processabilidade. Este método tem sido aplicado com êxito para os polímeros derivados do tiofeno [21] e polianilinas [18-20]. As polianilinas substituídas, no nitrogênio [18] ou no anel benzênico [19-20], podem ser polimerizadas via química e eletroquímica de maneira análoga à polianilina, sendo que dentre essas se destacam as *orto*-substituídas no anel por grupos alquila e alcóxila [19-20].

A síntese química realizada com os isômeros *orto*- de anilinas com grupos substituintes menos volumosos (*o*-metil) apresentam maior rendimento na polimerização (70%), e levam a polímeros com encadeamento do tipo cabeça-cauda mais regulares, do que os isômeros *para*-substituídos [22] ou as anilinas com grupo mais volumosos (*o*-etil e *o*-propil). Além disso, é interessante ressaltar que certos derivados de polianilina (polialcoxianilinas) podem ser, inclusive, solúveis em água [23] no estado dopado em concentrações de até 10%. Estes polímeros funcionam como policátions, possibilitando a formação de filmes com camadas alternadas de poliânion (por ex.: ácido poli(vinil sulfônico)) pela técnica de automontagem (“self-assembly technique”) [23].

#### 2.1.4 Dopagem

A condução elétrica na polianilina envolve um novo conceito [11, 24-25] em polímeros condutores. A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores por poder ser facilmente dopada por protonação [11, 24]. A protonação da base esmeraldina – EB (azul) em solução aquosa 1,0 M de HCl (pH ~ 0) produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza., levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina – ES (verde, forma dopada). A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (NH<sub>4</sub>OH 0,1 M). A base de esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores [26], por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica.

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) [4] mostraram que a polianilina com o máximo nível de dopagem (grau de protonação de 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 é formada por cátions radicais de poli(semiquinona) [24], que originam uma banda de condução polarônica (Figura 1).



**Figura 1:** Esquema da formação da banda de condução polarônica em polianilina [24]. EB= base esmeraldina; ES= sal de hidrócloro de esmeraldina.

Os demais polímeros condutores [26] possuem, em geral, íons de carbono, porém o sal de esmeraldina difere destes apresentando-se como um polímero, no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio.

Estudos [25] 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. Foi proposto 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. Em altos níveis de dopagem eles tenderiam a se combinar em biopolarons, porém, a formação de um biopolaron é impedida por desordem ou efeitos de finais de cadeia. Esta desordem das cadeias poliméricas é uma característica que deve ser considerada na descrição do mecanismo de condução das cadeias, sendo função das condições de preparação destes polímeros. Outra proposição apresentada na literatura [27] afirma que o fator determinante no transporte de carga elétrica na polianilina dopada é a resistência interpartícula, ou seja, o termo dominante da resistência provém de uma barreira de transferência de elétron interpartículas, e não de efeitos intra e intermoleculares.

O tipo de dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou poliácido) influencia decisivamente nas estruturas e propriedades das polianilinas (solubilidade, cristalinidade, resistência mecânica, etc.).

A polianilina pode sofrer um efeito de auto-dopagem quando o estado esmeraldina reage com ácido sulfúrico concentrado. Neste caso, um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , resultando em uma polianilina sulfonada dopada ( $\sigma = 0,1 \text{ S/cm}$ ) [28]. O próton dopante não consegue se difundir para longe da cadeia polimérica, devido ao contra-íon ao qual está quimicamente ligado e a PANi se mantém dopada mesmo para meios neutros ou levemente básicos, o que não ocorre para PANi convencionalmente dopada.

Outro fenômeno importante do dopante se refere à dopagem secundária [29-31], no qual a combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado promove uma mudança conformacional das cadeias poliméricas de enoveladas para estendidas, efeito este acompanhado por um aumento adicional da condutividade da PANi, atingindo  $\sim 200 \text{ S/cm}$ .

### 2.1.5 Estrutura e Morfologia de Polianilinas

A estrutura e morfologia da PANi dependem não só do método de síntese que determina a pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, mas também da dopagem (natureza do dopante e nível de dopagem) e das condições de processamento do polímero. Desta forma, um número grande de estruturas amorfas e cristalinas e morfologias podem ser obtidos devido à variedade de métodos de sínteses e dopantes existentes. A estrutura mais estudada até agora e também a melhor definida é a da PANi não dopada e a dopada com HCl.

A polianilina foi considerada durante muito tempo como um material amorfo [32]. Porém, detectou-se por medidas de difração de raios-X um grau de cristalinidade de até 50% [33]. Isto é muito interessante, pois sabe-se que para os

polímeros condutores, em geral (por ex.: poliacetileno), a condutividade elétrica aumenta com o grau de orientação e cristalinidade do polímero [2, 4].

Os primeiros estudos, nesta área, foram realizados por Wang *et al.* [34] que demonstraram que a polianilina não dopada apresentava espectros de difração de raios-X característicos de uma amostra amorfa. Porém quando o polímero é dopado em HCl a cristalinidade aumenta de 5% (pH=6) para até 30% (pH=0-1). Observou-se que a cristalinidade também depende das condições de polimerização, sendo os maiores valores de cristalinidade obtidos para a síntese com persulfato de amônio e ácido clorídrico.

É necessário ressaltar que os altíssimos valores de condutividade observados recentemente [10] para a PANi de alta massa molar e orientada ( $\cong 7.000$  S/cm), foram obtidos para um polímero basicamente amorfo. Isto demonstra a controvérsia deste assunto e confirma a grande influência das condições de síntese, dopagem e processamento na estrutura da PANi.

A investigação da morfologia superficial da polianilina tem sido realizada predominantemente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, mostrando ser dependente das condições de síntese, dopagem e processamento [35-36]. Estudos [34] em polianilina sintetizada por via química (em pó) apresentaram uma morfologia granular, para amostras dopadas e não dopadas. Contudo, o tamanho de grão apresentou-se maior para o polímero dopado. Mais tarde uma morfologia fibrilar para o polímero foi obtida para filmes de PANi e derivados.

### 2.1.6 Condutividade Elétrica

MacDiarmid e Epstein [37] analisaram a influência da massa molar ponderal média ( $\overline{M_w}$ ), na faixa de  $2,2 \times 10^4$  a  $3,8 \times 10^5$  g/mol na condutividade de amostras de polianilina, fracionadas por cromatografia de permeação em gel. A condutividade dos polímeros dopados com HCl 1,0 M aumentou monotonicamente de 1 para 16

S/cm, com o aumento da massa molar até  $1,5 \times 10^5$  g/mol, a partir do qual permanece constante. A condutividade também pode ser melhorada pelo aumento da orientação uniaxial de filmes e fibras de polianilina [10, 37].

A condutividade de polianilinas substituídas [38], na posição *orto* pelos grupos: CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl e fenila sofreu uma redução após protonação com HCl 1,0 M. Isto se deve ao efeito destes grupos na estrutura da polianilina causando impedimento estérico, que leva a distorções na planaridade da cadeia polimérica, o que dificulta a transição eletrônica e conseqüentemente a condutividade.

### 2.1.7 Processabilidade

Uma das grandes vantagens dos polímeros é a sua facilidade de processamento em artefatos de diferentes formas e tamanhos, característica esta essencial para viabilizar aplicações tecnológicas. Isto requer polímeros que sejam solúveis ou fusíveis e termicamente estáveis. Neste aspecto, a polianilina tem se destacado entre os polímeros condutores, devido à sua solubilidade (em ambos estados, dopado e não-dopado) e à possibilidade de processamento a quente. Com isso, ela pode ser processada por uma variedade de técnicas, dentre as quais se destacam:

Filmes por solução: formação de filmes convencionais por solução pela evaporação do solvente (“casting”) [27].

Filme-gel: formação de filmes contendo ligações cruzadas físicas, gelificados por solução [35].

Filmes depositados por via eletroquímica: são obtidos por eletropolimerização do monômero, diretamente na forma de filmes finos, sobre substratos condutores – eletrodos [39].

Fiação por solução: produção de fibras uniaxialmente orientadas de polianilinas por solução [37].

Polimerização química *in situ*: recobrimento superficial de polímeros convencionais pela polimerização *in situ* do polímero condutor – formam compósitos poliméricos [40].

Blendas poliméricas com polímeros convencionais: produzidas por solução [41] ou por fusão [42].

Técnica de Langmuir-Blodgett: formação de filmes ultrafinos pela deposição controlada de camadas monomoleculares [43].

Técnica de automontagem (“self-assembly”): formação de filmes ultrafinos pela deposição alternada de policátions (polímero condutor) e poliânions (poliácido) [23].

### 2.1.8 Blendas Poliméricas

A fabricação de blendas condutoras, contendo polianilina e derivados ou qualquer outro tipo de polímero condutor como componente, foi limitada [44] durante bastante tempo pela infusibilidade, pela impossibilidade em dopá-lo e depois dissolvê-lo no estado condutor em solventes orgânicos comumente usados para os polímeros comerciais, e também pela imiscibilidade entre esses polímeros.

Um grande progresso nesta área foi obtido recentemente por Heeger [41] com a polianilina, pelo desenvolvimento de um método de solubilização utilizado para a preparação de filmes de polímeros comerciais. Este método se baseia no uso de “ácidos protônicos funcionalizados” (APF) que formam um complexo com o polímero e promovem, ao mesmo tempo, dopagem e solubilidade para a polianilina em vários solventes orgânicos [45]. O APF é um ácido geralmente denotado por  $H^+(M^-R)$  onde  $H^+M^-$  é um grupo ácido protônico como o ácido sulfônico, ácido carboxílico, etc.; e R é um grupo orgânico.

As principais vantagens das blendas são: controle da condutividade, boas propriedades mecânicas, viabilidade econômica e boa processabilidade. Uma variedade de blendas de PANi já foram obtidas com sucesso, dentre as quais se destacam as produzidas com os seguintes polímeros: polietileno (PE) [45], polipropileno [41], poliestireno [41], poliestireno de alto impacto (HIPS) [46],

poli(metacrilato de metila) [47], náilon [45], policarbonato [45], poli(vinil-butiral) (PVB) [45], terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) [45], poli(cloreto de vinila) (PVC) [46], poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) [48], copolímero de vinilideno e tetrafluoretileno [49] e elástomeros de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) [46] e de estireno-butadieno-estireno (SBS) [50].

## 2.2 Medidas Eléctricas de Polímeros Condutores

### 2.2.1 Resistência de Folha

A Figura 2 representa um paralelepípedo com base quadrada e altura  $h$ . Considera-se duas faces verticais opostas entre si perfeitamente condutores. A resistência eléctrica entre essas duas faces será dada por:

$$R_s = \frac{V}{I} = \rho \frac{L}{Lh} = \frac{\rho}{h} \quad (1)$$

onde  $\rho$  é a resistividade do material da amostra e  $h$  = altura da amostra.

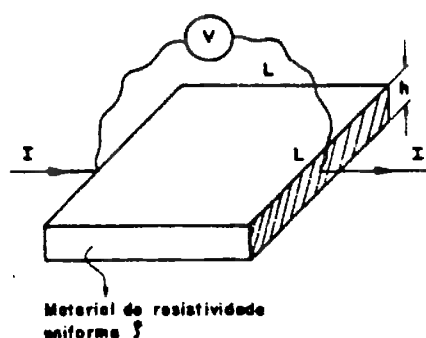


Figura 2: Paralelepípedo de altura  $h$ , de base quadrada com lado  $L$  e com uma resistividade  $\rho$ .

Nota-se que o valor absoluto de  $L$  não tem importância; o valor depende apenas da resistividade do material ( $\rho$ ) e da espessura ( $h$ ) da amostra. A razão entre o

valor da resistividade do material e a espessura de uma película desse material é denominada de **resistência de folha ( $R_s$ )** ou ainda **resistência por quadrado ( $R$ )**. Observa-se que o termo quadrado não é uma unidade e não deve ser considerado em uma análise dimensional, ou seja:

$$R_s = R = \frac{\rho}{h} \cdot [\text{ohms}] \quad (2)$$

A condutividade de um material pode ser expressa em função da mobilidade dos portadores de carga elétrica ( $\mu$ ), da sua densidade ( $n$ ) e da carga do elétron ( $q$ ). A relação é a seguinte:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q \cdot \mu \cdot n \cdot [(\text{ohms.cm})^{-1}] \quad (3)$$

### 2.2.2 Medida da Resistência de Folha

O conceito de resistência de folha tem muita aplicação na caracterização de camadas difundidas em microeletrônica. Contudo, não se pode fazer medidas de resistência de folha ( $R_s$ ) do modo sugerido pela definição de resistência de folha que se acabou de apresentar, devido à impossibilidade de se “fatiar” a amostra em questão. Para isso será apresentado a seguir um método muito eficaz para obter  $R_s$ .

### 2.2.3 Medida de Quatro Pontas

Baseado em conceitos usados desde os idos de 1920 para a resistividade do solo, em 1954 o pesquisador L.B. Valdes apresentou um método prático para medir a resistividade de semicondutores. Seja um meio de condutividade  $\sigma$  onde está imersa uma esfera perfeitamente condutora e de raio  $a$  (Figura 3).

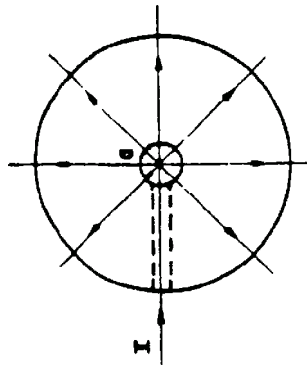


Figura 3: Meio de condutividade  $\sigma$

Se for injetada uma corrente  $I$  na esfera, por simetria esférica pode-se verificar que o campo de corrente é radial e que a densidade de corrente à distância  $r$ , vale:

$$J = \frac{I}{4\pi r^2} \quad (4)$$

mas

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \therefore E = \frac{\rho I}{4\pi r^2} \quad (5)$$

Devido ao tipo de simetria pode-se considerar apenas meia esfera quando:

$$\vec{E} = \frac{\rho I}{2\pi r^2} \quad (6)$$

Entre dois pontos A e B se tem:

$$V_{AB} = \phi_A - \phi_B = \int_A^B \vec{E} dr = \frac{\rho I}{2\pi} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{r} \right) \quad (7)$$

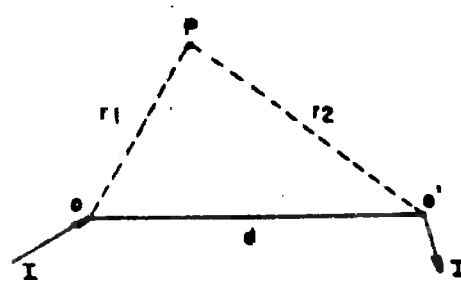
Considerando  $A \equiv r$  e  $B \equiv \infty$

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (8)$$

denominado de potencial flutuante.

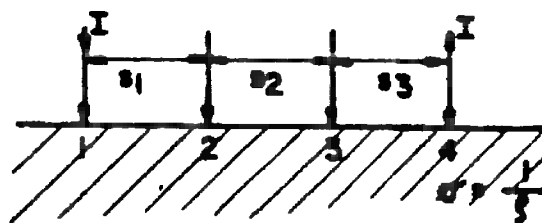
Para o caso de duas fontes puntiformes distanciadas entre si de "d", injetoras de corrente de mesma intensidade e sinais opostos ( Figura 4 ) pode-se escrever:

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r_1} - \frac{\rho I}{2\pi r_2} = \frac{\rho I}{2\pi} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$



**Figura 4:** Uma corrente  $I$  é injetada por  $o$ , retirada por  $o'$  gerando um potencial  $V$  no ponto  $P$ .

Considera-se o caso em que se tem quatro pontas colineares sendo que nas duas externas se injeta em uma e se retira na outra a corrente  $I$  (Figura 5).



**Figura 5:** Quatro pontas: uma corrente  $I$  é injetada em 1 e retirada em 4, potenciais  $V_2$  e  $V_3$  são medidos em 2 e 3 respectivamente.

Pelas razões acima se pode escrever:

$$V_{f_2} = \frac{\rho l}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (11)$$

$$V_{f_3} = \frac{\rho l}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (12)$$

resultando em:

$$V = V_{f_2} - V_{f_3} = \frac{\rho l}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \quad (13)$$

fazendo  $S_1 = S_2 = S_3 = S$  se tem:

$$V = \frac{\rho l}{2\pi S} \quad \text{ou} \quad \rho = \frac{V}{l} 2\pi S \quad (14)$$

Nota-se que a expressão acima é válida para um corpo de resistividade uniforme e semi-infinito, ou seja, com superfície que estende bastante além das pontas e cuja espessura é bastante maior que  $S_1 + S_2 + S_3$ .

Quando as dimensões da amostra forem pequenas ou quando a medida for feita nas proximidades das bordas, devem ser usados fatores de correção. Esses fatores podem ser encontrados na literatura [51-52].

No caso em que a espessura da amostra é bastante pequena comparada ao espaçamento entre as pontas, corresponde ao caso normalmente encontrado nas medidas de camadas difundidas. Pode-se verificar na literatura que para os casos em que  $s > (2 \times \text{espessura da amostra})$  e bordas da amostra afastadas das quatro pontas se tem:

$$\rho = 4,53 \frac{V}{I} x_j \quad (15)$$

onde  $x_j$  é a espessura da amostra.

Nas camadas difundidas a concentração de contaminantes ou seja, a resistividade é não uniforme e varia com profundidade dentro da lâmina, a condutividade média da película é dada por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{x_j} \int_0^{x_j} q\mu(x)[N(x) - N_B] dx \quad (16)$$

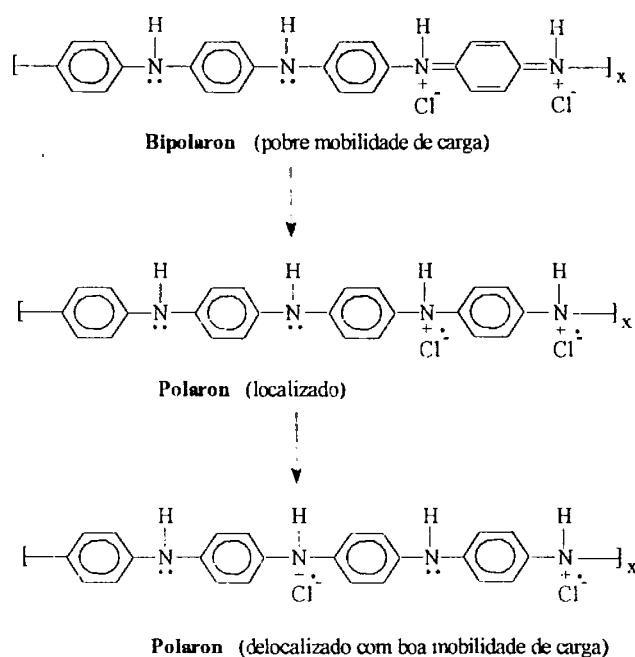
onde  $\mu(x)$  é a mobilidade dos portadores majoritários na região difundida e é uma função da concentração de dopante na profundidade  $x$ .

#### 2.2.4 Condutividade Intrínseca

A condutividade intrínseca ( $\sigma$ ) pode ser expressa como o produto da carga ( $q$ ), da densidade de carga ( $n$ ) e da mobilidade de carga ( $\mu$ ):

$$\sigma = qn\mu \quad (17)$$

Portanto, qualquer variação de densidade ou mobilidade de carga alterará a condutividade intrínseca. A variação inclui a mudança de estrutura cristalina, tipos de dopantes, etc. A densidade de carga depende do número de polarons delocalizados, que vem dos bipolarons ou polarons em condução. Isto pode ser postulado como:



**Figura 6:** polarons delocalizados originados dos bipolarons ou polarons em condução.

A equação (18) é derivada da Lei de Ohm e a mobilidade de carga ( $\mu$ ) é definida como a razão da velocidade de deslocamento de carga sobre a força (F).

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Lei de Ohm} \quad \text{e} \quad \mu \equiv \frac{v}{F} \quad (18)$$

mas  $\sigma$  é definida como a resistividade recíproca que pode ser expressa por:

$$\sigma \equiv \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RA} \quad (19)$$

onde d e A são a espessura média e a área da seção reta da amostra, respectivamente.

De  $R=V/I$ , nós temos:

$$\sigma = I \frac{d}{VA} \quad (20)$$

mas a voltagem (V) pode ser expressa pelo produto do campo elétrico (E) e espessura (d). A condutividade pode ser rearranjada como:

$$\sigma = I \frac{d}{EdA} \quad (21)$$

a corrente (I) e o campo elétrico (E) podem ser expressos como a carga dividida por tempo e a força (F) dividida por q, respectivamente.

A nova expressão de condutividade é:

$$\sigma = \frac{qqd}{tFdA} \quad (22)$$

onde  $q/dA$  e  $d/t$  são iguais a densidade de carga (n) e velocidade de deslocamento de carga ( $\mu$ ), respectivamente. Então, a condutividade ( $\sigma$ ) pode ser expressa por:

$$\sigma = qn \frac{v}{F} \quad (23)$$

onde  $v/F$  é a definição de mobilidade ( $\mu$ ). Portanto, nós temos:

$$\sigma = qn\mu \quad (24)$$

Tendo em vista o que foi demonstrado podemos concluir que a condutividade intrínseca ( $\sigma$ ) depende da força (F).

Basicamente, a densidade de carga (n) pode aumentar para elevados graus de dopagem. Entretanto, a alta ionização da cadeia principal pode impedir o movimento de cargas ( $\mu$ ) devido a forte atração dos contra-ions. Conseqüentemente, n e  $\mu$  não são independentes um dos outros. Para aumentar a condutividade um ambiente para

melhor mobilidade de carga poderia ser construído, exceto um aumento no grau de dopagem. Desta maneira, um aumento da cristalinidade, do comprimento das moléculas e a remoção de polarização intramolecular podem ser feitas com a introdução de dopantes secundários.

### 3. METODOLOGIA

Nesta etapa do trabalho os materiais e equipamentos utilizados são apresentados. Os procedimentos de desprotonação da polianilina dopada (PADB), preparação das blendas condutoras e de seus filmes são descritos. Por fim, as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais poliméricos e as blendas condutoras também são apresentadas.

#### 3.1 Materiais Utilizados

Neste trabalho foram utilizados a polianilina dopada com o ácido dodecilbenzeno sulfônico (PADB) sintetizada no Laboratório de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), o poli(*p*-hidroxiestireno) (PHS) sintetizado no laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Escola Politécnica da USP (PMT-EPUSP) e os solventes orgânicos N-Metil-2-Pirrolidona (Synth, 99,8%) e N,N-Dimetilformamida (Synth, 99,8%).

#### 3.2 Equipamentos Utilizados

- Analisador de Parâmetros Semicondutores HP 4145B do Laboratório de Microeletrônica do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP.
- Difratorômetro de Raios-X Philips do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP.
- Difratorômetro de Raios-X Siemens do Instituto de Geociências da USP.
- Espectrofotômetro de Infravermelho da Nicolet Magna-IR 560 do Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.
- Microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30 do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP.

- Medidor de Resistividade de Quatro Pontas da VEECO Instruments Modelo FPP100 do Laboratório de Microeletrônica do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP.
- Microscópio Óptico acoplado a estação de trabalho “Went Worth modelo 900” do Laboratório de Microeletrônica do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP.
- Perfilômetro da Dektak modelo 1010 do Laboratório de Sistemas Integrados do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP.

### **3.3 Parte Experimental**

#### **3.3.1 Desprotonação da Polianilina Dopada (PADB)**

A desprotonação da polianilina dopada (PADB) foi realizada adicionando-se 4 ml de uma solução de hidróxido de amônio (0,1 mol/l) a uma massa de 500 mg de (PADB), previamente pulverizada em almofariz. A solução foi mantida por 1 h em banho de ultrassom sob agitação a uma temperatura de 30°C. Foi utilizado excesso da solução de hidróxido de amônio, aproximadamente 20 ml, com a finalidade de garantir a desprotonação total da PADB. O polímero resultante foi a polianilina na forma isolante (EB).

#### **3.3.2 Blendas Poliméricas de PADB/PHS**

As blendas de PADB/PHS foram preparadas em solução de N,N-Dimetilformamida (DMF) e de N-Metil-2-Pirrolidona (NMP). Para a preparação das soluções em DMF e NMP o procedimento foi o mesmo: as soluções de PADB e PHS foram preparadas nas proporções de 1% e 5% em peso, respectivamente. Foram preparadas blendas PADB/PHS nas porcentagens em volume de 1/99, 2/98, 5/95, 7/93, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 e 100/0. Os vários volumes de cada solução dos polímeros com concentração constante, controlaram a razão relativa de PADB e PHS das blendas. O volume total de cada mistura foi igual a 2 ml.

### **3.3.3 Preparação dos filmes das Blendas Poliméricas de PADBS/PHS**

Na preparação dos filmes das soluções em DMF as soluções foram homogeneizadas em banho de ultrassom sob agitação a uma temperatura de 60 °C por 1 h e, em seguida, foram colocadas sobre placas de vidro e secas em estufa sob vácuo (60mbar) a uma temperatura de 60 °C por 48 h. Na preparação dos filmes das soluções em NMP as soluções foram homogeneizadas em banho de ultrassom a uma temperatura de 60°C por 1 h e, em seguida, pipetadas sobre placas de vidro aquecidas a 120°C, cada placa de vidro foi mantida a 120°C até a evaporação do excesso de solvente. Finalmente as placas foram levadas a uma estufa sob vácuo (60mbar) a uma temperatura de 60°C por 48 h.

### **3.3.4 Obtenção dos contatos de ouro**

Os contatos de ouro utilizados nas medidas de condutividade das amostras foram obtidos a partir de duas máscaras metálicas perfuradas com diferentes geometrias da área perfurada, as mesmas foram utilizadas nas amostras de forma aleatória. As deposições foram realizadas pelos profissionais do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP no respectivo equipamento de deposição de Au via vapor.

## **3.4 Caracterização dos Materiais Poliméricos**

### **3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho (IR)**

Os espectros de infravermelho dos materiais poliméricos foram feitos em um espectrofotômetro FTIR da Nicolet, modelo Magna-IR 560, através de filmes finos sobre KBr ou em pastilhas de KBr.

### **3.4.2 Microscopia Óptica (MO)**

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para obtenção de imagens de macroestrutura e microestruturas dos filmes secos das blendas de PADB/PHS obtidas de soluções em DMF e NMP em diferentes composições.

### **3.4.3 Difração de Raios-X (WADX)**

A difração de raios-X de filmes de blendas de PADB/PHS obtidas de soluções de DMF em várias composições foi efetuada em equipamentos da Philips e Siemens com fonte de raios-X de Cu K $\alpha$  (1,542 Ångstrons) e ângulos de difração ( $2\theta$ ) variando de 2 a 90° e 5 a 90°, respectivamente. Foi feita difração de raios-X nas blendas condutoras, antes e após tratamento térmico (160°C por 30 minutos, em seguida, as amostras foram resfriadas dentro da estufa sob vácuo e atmosfera controlada de nitrogênio).

### **3.4.4 Medidas de Espessura**

As medidas de espessura dos filmes das blendas de PADB/PHS obtidas de soluções de DMF e NMP foram feitas em um perfilômetro da Dektak.

### **3.4.5 Método Padrão de Sonda de Duas Pontas**

Para realizar as medidas de condutividade elétrica das blendas PADB/PHS em DMF e NMP foi usada a estação de trabalho modelo 900 da Went Worth. Este equipamento possui controles denominados de micromanipuladores que facilitam o posicionamento das microagulhas sobre os contatos elétricos. Estes contatos elétricos têm dimensões da ordem de algumas centenas de  $\mu\text{m}$  ficando impossível de ajustá-

las sem a utilização desse equipamento. A Figura 7 ilustra as ligações elétricas para a obtenção de curvas características corrente *versus* tensão.

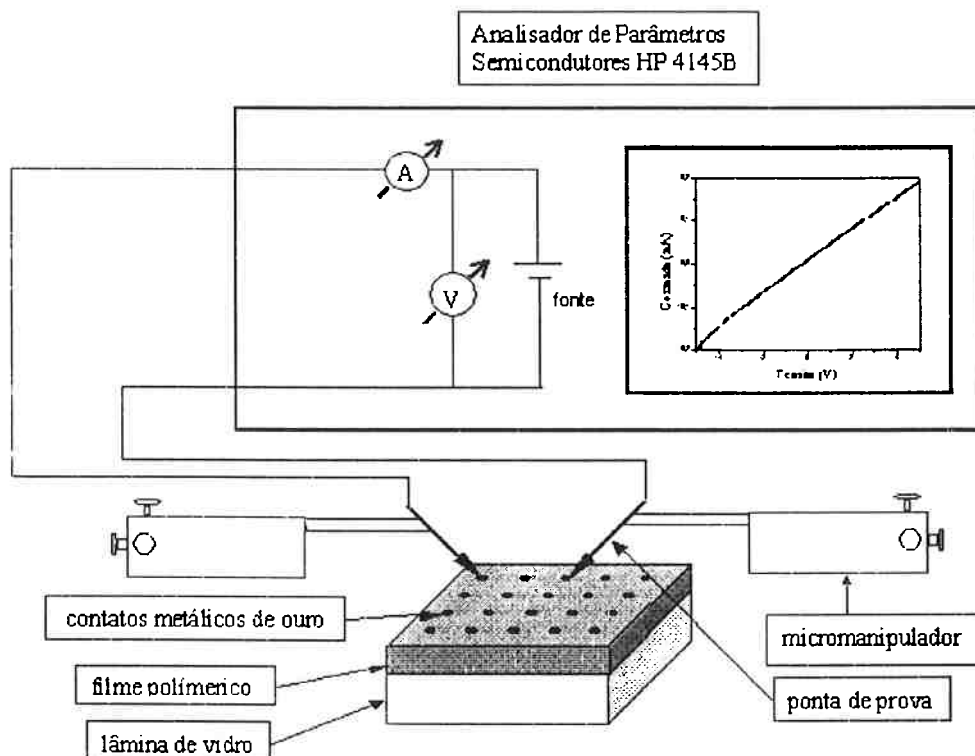


Figura 7: Diagrama esquemático para as medidas elétricas.

O equipamento HP4145B, um analisador de parâmetros de semicondutores, foi o responsável pela aquisição dos dados que foram posteriormente transferidos para um microcomputador compatível com o PC-AT. Foram feitas seis medidas para cada amostra variando-se a região do filme para efeito de comparação dos valores encontrados, para se chegar ao valor de condutividade aparente de cada amostra foi feita a média aritmética e o desvio padrão.

### 3.4.6 Método Padrão de Sonda de Quatro Pontas

A razão  $L/A$  (onde  $L$  é o comprimento e  $A$  é a área) das máscaras usadas para a deposição de ouro sobre os filmes das blendas de PADB/PHS foi determinada

utilizando o método padrão de sonda de quatro pontas em um equipamento Modelo FPP100 da VEECO Instruments. A correção pela espessura deste método é feita utilizando-se a equação 15 citada no item 2.2.3.

#### **3.4.7 Análise de Imagens e Quantificação de Fases**

As análises de imagens de microscopia óptica (MO), já obtidas anteriormente foram feitas num analisador de imagens Leica da marca QWin550 pertencente ao Laboratório de Petrografia (LabPetro) do Instituto de Geociências da USP (IGc). Foram feitas análises nas amostras de PADB/PHS (DMF) que apresentaram heterogeneidades nos filmes, ou seja: 70/30, 90/10 e 100/0. A partir das imagens obtidas do analisador, as quais anteriormente foram tratadas no software Adobe Photoshop 7.0.1, foi feita a quantificação de fases presentes utilizando uma rotina para o cálculo de fração de área, rotina esta que foi desenvolvida pelos profissionais do LabPetro de acordo com as necessidades do presente projeto de iniciação científica. Na rotina estava inclusa a conversão de pixels para  $(\mu\text{m})^2$ , a conversão foi possível devido à existência das barras de calibração para cada aumento.

#### **3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As blendas PADB/PHS preparadas em solução de N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) e em solução de N,N-Dimetilformamida (DMF) foram analisadas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV). As regiões observadas foram os pontos de contato elétrico de ouro utilizado para as medidas de condutividade elétrica. As amostras foram analisadas com uma voltagem de 20 kV a uma distância de trabalho de 10 mm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa do trabalho são apresentados os resultados experimentais das caracterizações do homopolímero de *p*-hidroxiestireno (PHS), da PADB, da PANi e das blendas condutoras de PADB/PHS.

### 4.1 Caracterização dos Polímeros e das Blendas Condutoras de PADB/PHS

#### 4.1.1 Caracterização da Estrutura Química dos Polímeros por IR

A Figura 8 mostra o espectro de infravermelho do poli(*p*-hidroxiestireno) (PHS).

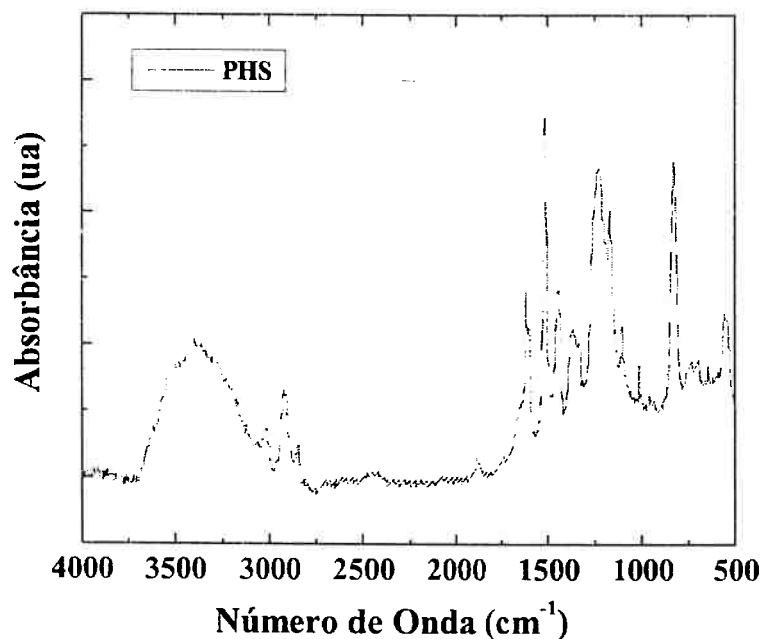


Figura 8: Espectro de infravermelho de PHS.

Pode ser visto da Figura 8 que o homopolímero de *p*-hidroxiestireno (PHS) foi sintetizado devido as seguintes bandas características: 3500-3200 cm<sup>-1</sup> (OH),

3024  $\text{cm}^{-1}$  (Ar—C—H), 2912 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Ar—C=C), 1510, 1440 e 1219 (fenol)  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro concorda exatamente com o apresentado na literatura [53].

As principais bandas características de PANi-EB e PADB obtidos por infravermelho são:

- PANi-EB: 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$  (N-H) de imina livre, 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1590  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) quinóide (EB) e 1500  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) de benzóide (EB).
- PADB: 1568  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) de quinóide dopado, 1472  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) de benzóide dopado, 1031  $\text{cm}^{-1}$  (S=O) de  $\text{SO}_3\text{H}$  e 1005  $\text{cm}^{-1}$  de (S=O) de  $\text{SO}_3\text{H}$ .

#### **4.1.2 Medidas de Espessura e Condutividade Elétrica das Blendas de PADB/PHS**

Os resultados de medida de espessura e condutividade elétrica dos filmes das blendas de PADB/PHS em DMF e em NMP são apresentados na Tabela 1 e 2. Na Tabela 2, também são apresentadas as medidas de espessura filmes das blendas de PADB/PHS em NMP obtidos inicialmente, os quais não eram condutores. A condutividade normalizada é a condutividade aparente dividido pela porcentagem em peso de PADB que seria independente da composição e igual àquela de PADB pura.

**Tabela 1:** Medidas de espessura e condutividade elétrica das blendas PADB/PHS em DMF.

PADB/PHS(*)	Espessura (□m)	$\sigma_{\text{parente}}$ (S/cm)	$\sigma_{\text{normalizada}}$ (S/cm)
1/99	entre 138,4 e 434,3	$6,04\text{E-}07 \pm 1,41\text{E-}08$	$6,04\text{E-}05 \pm 1,41\text{E-}06$
2/98	entre 182,6 e 348,4	$7,05\text{E-}08 \pm 5,72\text{E-}10$	$3,53\text{E-}06 \pm 2,86\text{E-}08$
5/95	entre 397,5 e 512,7	$8,19\text{E-}05 \pm 1,72\text{E-}07$	$1,64\text{E-}05 \pm 3,43\text{E-}06$
7/93	300,128	não foi possível medir	-----
10/90	entre 119,7 e 462,7	$2,38\text{E-}08 \pm 6,54\text{E-}10$	$2,38\text{E-}07 \pm 6,54\text{E-}09$
30/70	entre 59,9 e 374,7	$5,22\text{E-}07 \pm 1,56\text{E-}08$	$1,74\text{E-}06 \pm 5,22\text{E-}08$
50/50	entre 251,9 e 357,8	$1,02\text{E-}03 \pm 1,91\text{E-}04$	$2,04\text{E-}03 \pm 3,82\text{E-}04$
70/30 <sup>1</sup>	entre 68,4 e 81,6	$8,19\text{E+}00^{\text{a}} \pm 5,82\text{E-}01$	$1,17\text{E+}01^{\text{a}} \pm 8,31\text{E-}01$
		$1,34\text{E-}04^{\text{i}} \pm 2,58\text{E-}06$	$1,91\text{E-}04^{\text{i}} \pm 3,69\text{E-}06$
		$6,54\text{E-}05^{\text{b}} \pm 4,27\text{E-}07$	$9,34\text{E-}05^{\text{b}} \pm 6,10\text{E-}07$
90/10 <sup>1</sup>	entre 73,7 e 159,3	$6,37\text{E+}00^{\text{a}} \pm 4,11\text{E-}02$	$7,08\text{E+}00^{\text{a}} \pm 4,57\text{E-}02$
		$6,42\text{E+}00^{\text{i}} \pm 3,30\text{E-}02$	$7,13\text{E+}00^{\text{i}} \pm 3,67\text{E-}02$
		$3,50\text{E-}06^{\text{b}} \pm 4,92\text{E-}08$	$3,89\text{E-}06^{\text{b}} \pm 5,47\text{E-}08$
100/0 <sup>1</sup>	38,3	$1,48\text{E+}00^{\text{a}} \pm 3,28\text{E-}01$	$1,48\text{E+}01^{\text{a}} \pm 3,28\text{E-}01$
		$4,88\text{E-}03^{\text{i}} \pm 1,31\text{E-}04$	$4,88\text{E-}03^{\text{i}} \pm 1,31\text{E-}04$
		$4,53\text{E-}06^{\text{b}} \pm 4,11\text{E-}08$	$4,53\text{E-}06^{\text{b}} \pm 4,11\text{E-}08$

<sup>(1)</sup> Para algumas amostras da blenda condutora as espessuras estão dentro de uma faixa devido à heterogeneidade dos filmes. Os filmes apresentaram três diferentes zonas de concentração de aglomerados de PADB na blenda: região da interface<sup>(i)</sup>, região de alta concentração<sup>(a)</sup> e região de baixa concentração<sup>(b)</sup> de aglomerados de PADB.

**Tabela 2:** Medidas de espessura e condutividade elétrica das blendas PADB/PHS preparadas em solução de NMP.

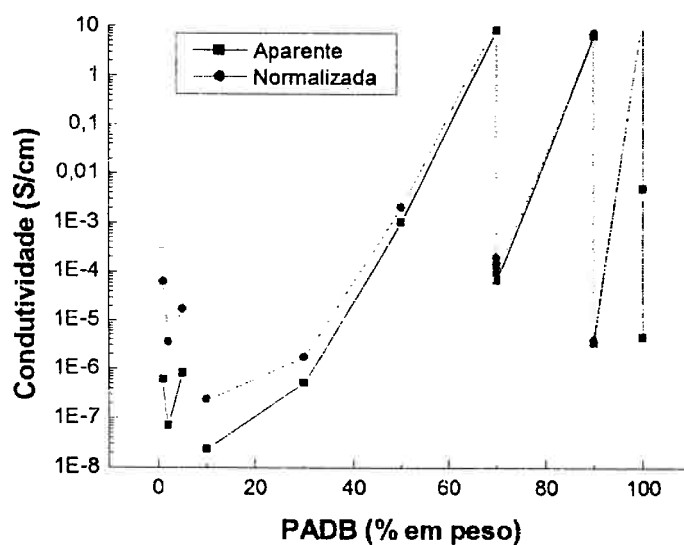
PADB/PHS <sup>1</sup>	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{\text{parente}}$ (S/cm)	$\sigma_{\text{normalizada}}$ (S/cm)
1/99	entre 49,2 e 68,7 <sup>2</sup> entre 23,9 e 25,9 <sup>3</sup>	resistivo	resistivo
2/98	entre 49,1 e 55,3 <sup>2</sup> entre 26,0 e 73,1 <sup>3</sup>	$1,69\text{E-}08 \pm 3,40\text{E-}10$	$8,45 \text{E-}07 \pm 1,70\text{E-}08$
5/95	entre 38,5 e 41,1 <sup>2</sup> entre 22,5 e 34,5 <sup>3</sup>	$1,32\text{E-}08 \pm 3,41\text{E-}10$	$2,64\text{E-}07 \pm 6,83\text{E-}09$
7/93	entre 40,9 e 43,3 <sup>2</sup> entre 19,3 e 27,0 <sup>3</sup>	$1,51\text{E-}08 \pm 1,70\text{E-}10$	$2,16\text{E-}07 \pm 2,44\text{E-}09$
10/90	entre 30,5 e 36,5 <sup>2</sup> entre 13,9 e 55,2 <sup>3</sup>	$1,98\text{E-}07 \pm 1,70\text{E-}09$	$1,98\text{E-}06 \pm 1,71\text{E-}08$
30/70	entre 48,0 e 50,8 <sup>2</sup> entre 17,1 e 59,8 <sup>3</sup>	$1,29\text{E-}07 \pm 2,08\text{E-}09$	$4,30\text{E-}07 \pm 6,94\text{E-}09$
50/50	entre 31,2 e 47,9 <sup>2</sup> entre 20,3 e 25,2 <sup>3</sup>	$1,67\text{E-}07 \pm 2,5\text{E-}09$	$3,34\text{E-}07 \pm 5,00\text{E-}09$
70/30	entre 28,2 e 38,1 <sup>2</sup> entre 17,7 e 70,4 <sup>3</sup>	$6,42\text{E-}07 \pm 2,58\text{E-}09$	$9,17\text{E-}07 \pm 3,69\text{E-}09$

90/10	entre 20,4 e 35,9 <sup>2</sup> entre 14,1 e 48,4 <sup>3</sup>	$1,10\text{E-}04 \pm 8,23\text{E-}06$	$1,22\text{E-}04 \pm 9,14\text{E-}06$
100/0	29,9 <sup>2</sup> entre 12,8 e 95,5 <sup>3</sup>	$7,25\text{E-}06 \pm 4,11\text{E-}08$	$7,25\text{E-}06 \pm 4,11\text{E-}08$

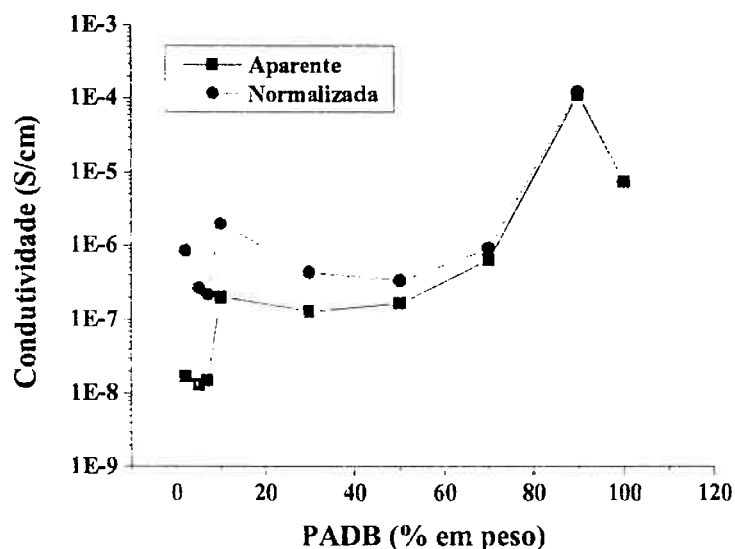
<sup>1</sup> Amostras da blenda condutora de PADB/PHS estão dentro de uma faixa de espessura devido à heterogeneidade dos filmes

<sup>2</sup> Amostras não condutivas. <sup>3</sup> Amostras condutivas

A Figura 9 mostra o gráfico da condutividade aparente e normalizada *versus* a composição de PADB das blendas condutoras de PADB/PHS preparadas de soluções de DMF e NMP.



(a)



(b)

**Figura 9:** Condutividade da blenda PADB/PHS versus composição de PADB em diferentes solventes: (a) DMF e (b) NMP

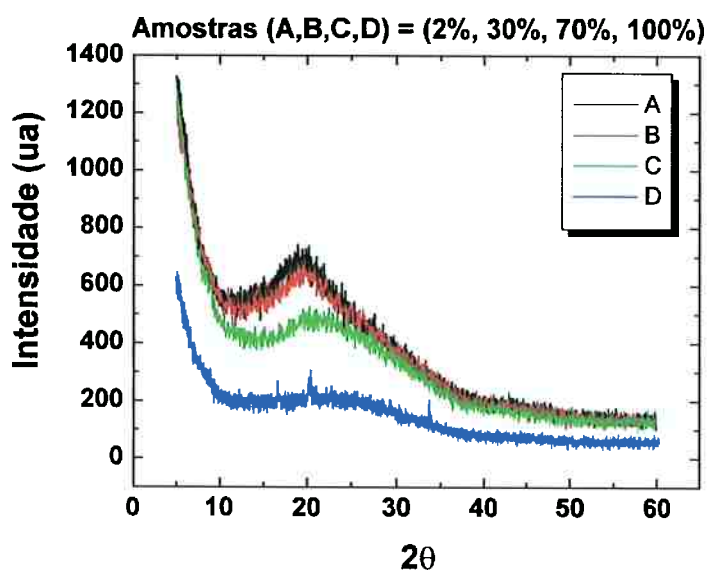
Os filmes das blendas de PADB/PHS em DMF mostraram valores de condutividade normalizada de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  S/cm para as composições de 1 a 5 % em peso e de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  S/cm para as composições de 10 a 30 % em peso. Para as composições de 70, 90 e 100 % em peso de PADB foi encontrado mais de um valor de condutividade normalizada por composição em virtude da presença de heterogeneidades nos filmes. Esse aspecto heterogêneo sugeriu a divisão do filme da blenda condutora de PADB/PHS em DMF entre regiões diferentes: interface, alta e baixa concentração de aglomerados de PADB. Essas regiões poderão ser mais bem observadas nos resultados de microscopia óptica que serão mostradas no item 4.1.4.

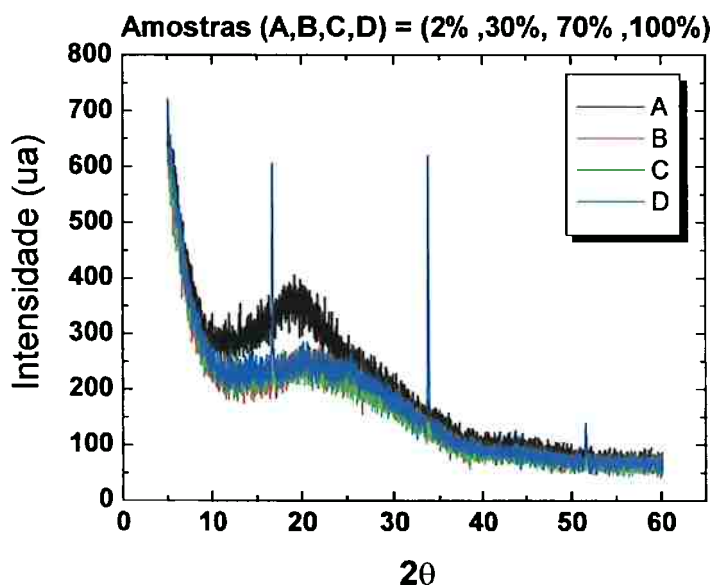
Os filmes das blendas de PADB/PHS preparadas em NMP mostraram valores de condutividade normalizada de  $1 \times 10^{-7}$  a  $2 \times 10^{-6}$  S/cm para as composições de 1 a 10 % em peso e de  $4 \times 10^{-7}$  a  $10^{-4}$  S/cm para as composições de 30 a 100 % em peso (vide Figura 9b). Foi observado também que houve uma diminuição na

condutividade das blendas em NMP em relação às blendas em DMF. Isto provavelmente ocorreu em virtude da dificuldade encontrada durante o processo de remoção do solvente NMP dos filmes de PADB/PHS em NMP. Provavelmente o solvente retido dificultou a mobilidade de cargas entre as cadeias poliméricas do filme.

#### 4.1.3 Caracterização por WADX das Blendas Conductoras de PADB/PHS em DMF

A Figura 10 mostra os difratogramas da polianilina dopada (PADB) e de algumas blendas de PADB/PHS em DMF, antes e após o tratamento térmico, para ilustração.





(b)

**Figura 10:** Difratomogramas de raios-X de polianilina dopada (PADB) e de blendas de PADB/PHS: (a) antes do tratamento térmico e (b) após tratamento térmico a uma temperatura de 160 °C por 30 minutos.

A difração de raios-X mostrou que as blendas de PADB/PHS em DMF são completamente amorfas antes e após o tratamento térmico (Figura 10). Já a polianilina dopada (PADB) apresenta domínios de cristalinidade, antes e após o tratamento térmico. Além disso, reflexões mais fortes são observadas para a polianilina dopada (PADB) após tratamento térmico para ângulos de difração ( $2\theta$ ) variando de 2 a 90° e 5 a 90°.

A partir de dados de microscopia óptica e de difração de raios X da amostra com 100% de PADB foi observado que a fase escura (presente em várias amostras) resulta de uma separação de fases (precipitação) à medida que o solvente (DMF) evapora. A precipitação ocorre porque o DMF é um solvente pobre, em concentrações mais elevadas já é possível notá-la. Tal fase escura corresponde ao estado mais agregado da PADB e foi observado que tal estado conduz mais. Mas os

agregados não são necessariamente cristalinos, uma vez que aparecem também em amostras amorfas e de acordo com os resultados da difração de raio X a única amostra que apresentou cristalinidade após tratamento térmico foi a de 100% de PADB.

#### 4.1.4 Análise de Imagens em MO e Quantificação de Fases das blendas

##### PADB/PHS em DMF

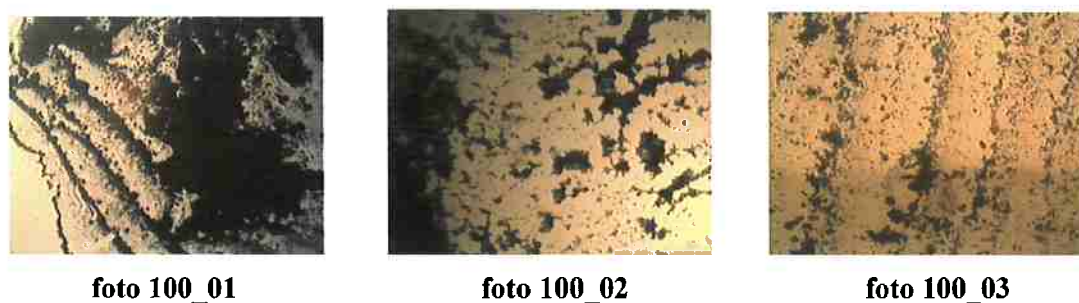
As Figuras 11 a 13 mostram as imagens obtidas por microscópio óptico (MO) com várias composições e diferentes magnitudes. Os resultados de quantificação das blendas condutoras PADB/PHS 100/0, 90/10 e 70/30 a partir das análises de imagens de microscopia óptica (MO) são apresentados nas Tabelas de 3-5.

Nas regiões em amarelo a PADB está dissolvida no PHS, para as amostras PADB/PHS 70/30 e 90/10. Na determinação da fração de área  $A_2$  foram escolhidas regiões representativas de cada caso de heterogeneidade (regiões de alta e baixa concentração de PADB, bem como regiões de interface) em virtude de problemas de luminosidade da foto, considerou-se também os diferentes aumentos de cada figura a partir da utilização de barras de calibração para cada aumento. A partir de tais barras de calibração foi possível determinar as áreas total e do aglomerado convertendo-se os pixels ocupados para  $\mu\text{m}^2$ .

**Tabela 3:** Quantificação das blendas de PADB/PHS 100/0 em diferentes magnitudes.

PADB/PHS 100/0	Fração $A_2$ <sup>(*)</sup>	Aumento	Zona correspondente
foto 100_01	0,58	22,5x	alta concentração de aglomerados de PADB
foto 100_02	0,35	250x	Interface
foto 100_03	0,28	80x	baixa concentração de aglomerados de PADB

<sup>(\*)</sup> A fração  $A_2$  corresponde à fração de área aproximada de aglomerados de PADB em relação ao tamanho total da figura, em  $\mu\text{m}^2$ .



**Figura 11:** Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 100/0 em diferentes magnitudes.

**Tabela 4:** Quantificação das blendas de PADB/PHS 90/10 em diferentes magnitudes.

PADB/PHS 90/10	Fração $A_2^{(*)}$	Aumento	Zona correspondente
foto 90_01	0,32	22,5x	alta concentração de aglomerados de PADB
foto 90_02	0,36	250x	interface
foto 90_03	0,05	250x	baixa concentração de aglomerados de PADB

(\*) A fração  $A_2$  corresponde à fração de área aproximada de aglomerados de PADB em relação ao tamanho total da Figura, em  $\mu\text{m}^2$ .



**Figura 12:** Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 90/10 em diferentes magnitudes.

**Tabela 5:** Quantificação das blendas de PADB/PHS 70/30 em diferentes magnitudes.

<b>PADB/PHS 70/30</b>	<b>Fração A<sub>2</sub></b>	<b>Aumento</b>	<b>Zona correspondente</b>
foto 70_01	0,49	22,5x	baixa concentração de aglomerados de PADB
foto 70_02	0,71	80x	Interface
foto 70_03	0,53	80x	alta concentração de aglomerados de PADB <sup>(**)</sup>

<sup>(\*\*)</sup>Por ser uma região da borda do filme a porção que não corresponde ao filme foi desconsiderada na quantificação.

**Figura 13:** Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 70/30 em diferentes magnitudes.

As imagens do MO mostram uma morfologia heterogênea com regiões escuras (correspondentes a PADB) dentro da matriz de PHS para as composições 70/30 e 90/10. Quanto à quantificação a partir das análises de imagens, pode ser visto que concentração de agregados de PADB aumentou na blenda de 70/30 em relação à blenda 90/10 para o mesmo aumento (22,5x).

#### 4.1.5 Análise de Imagens dos filmes de PADB/PHS em NMP por MO

As Figuras de 14-16 mostram as imagens obtidas por microscópio óptico da blenda de PADB/PHS em NMP para as composições 100/0, 90/10 e 70/30 em diferentes magnitudes. Os aumentos e as regiões analisadas por microscopia óptica (MO) para as blendas PADB/PHS 100/0, 90/10 e 70/30 são apresentados nas Tabelas de 6-8.

**Tabela 6:** Microscopia óptica das blendas de PADB/PHS 100/0 em diferentes magnitudes.

PADB/PHS 100/0	Aumento	Zona correspondente
foto 100_01	22,5x	região central do filme
foto 100_02	80x	região central do filme
foto 100_03	250x	região central do filme



**foto 100\_01**



**foto 100\_02**



**foto 100\_03**

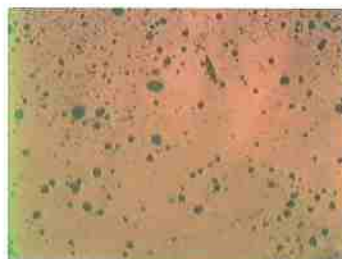
**Figura 14:** Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 100/0 em diferentes magnitudes.

**Tabela 7:** Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 90/10 em diferentes magnitudes.

<b>PADB/PHS 90/10</b>	<b>Aumento</b>	<b>Zona correspondente</b>
foto 90_01	22,5x	região central do filme
foto 90_02	80x	região central do filme
foto 90_03	250x	região central do filme



**foto 90\_01**



**foto 90\_02**



**foto 90\_03**

**Figura 15:** Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 90/10 em diferentes magnitudes.

**Tabela 8:** Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 70/30 em diferentes magnitudes.

<b>PADB/PHS 70/30</b>	<b>Aumento</b>	<b>Zona correspondente</b>
foto 70_01	22,5x	borda do filme
foto 70_02	80x	região central do filme
foto 70_03	250x	região central do filme



**Figura 16:** Microscopia óptica da blenda de PADB/PHS 70/30 em diferentes magnitudes.

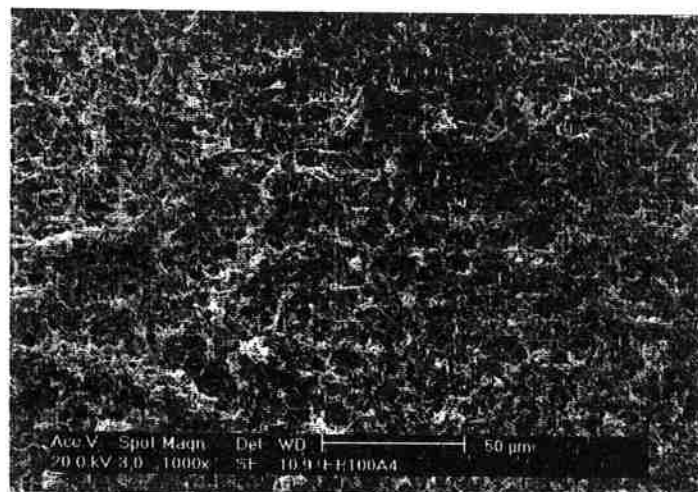
A partir dos dados de microscopia óptica foi observado que a fase escura, presente somente nas amostras PADB/PHS 100/0, 90/10 e 70/30, resulta de uma separação de fases (precipitação da PADB) na medida em que o solvente (NMP) evapora. Foi visto também que não há separação de fases (precipitação de PADB) para as blendas de composição inferior 70% em peso de PADB. Isto, provavelmente, ocorre em virtude do solvente de NMP ser um bom solvente para sistemas contendo PADB [54-57]. A partir dos resultados de MO para os filmes em DMF e NMP é possível concluir que o solvente NMP é melhor solvente para sistemas contendo PADB do que o DMF.

#### 4.1.6 Análise de Imagens dos filmes de PADB/PHS em NMP e DMF por MEV

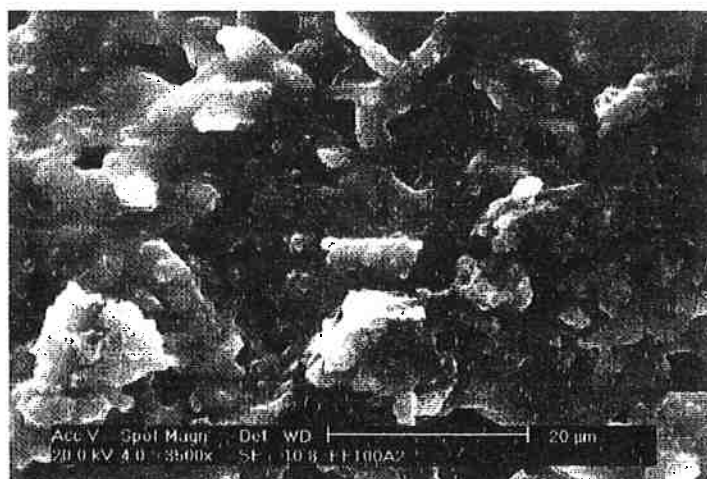
As Figuras 17-22 mostram as imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) para as composições das blendas condutoras de PADB/PHS 100/0, 90/10 e 70/30 preparadas em solução de NMP e DMF em diferentes magnitudes. Os aumentos escolhidos para o MEV das blendas PADB/PHS 100/0, 90/10 e 70/30 em NMP e DMF são apresentados nas Tabelas de 9-14.

**Tabela 9:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 100/0 em NMP em diferentes magnitudes.

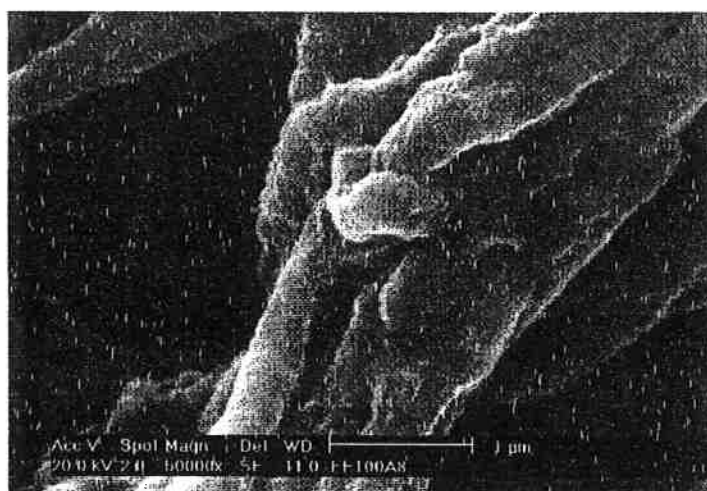
<b>PADB/PHS 100/0</b>	<b>Aumento</b>
foto 100_01	1000x
foto 100_02	3500x
foto 100_03	50000x



**foto 100\_01**



**foto 100\_02**

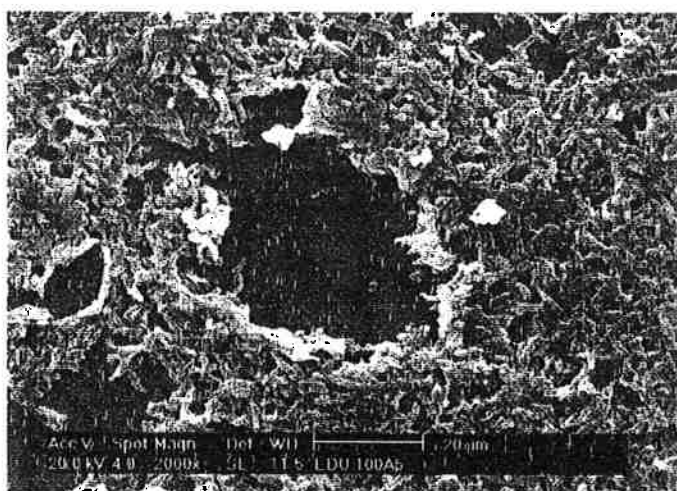


**foto 100\_03**

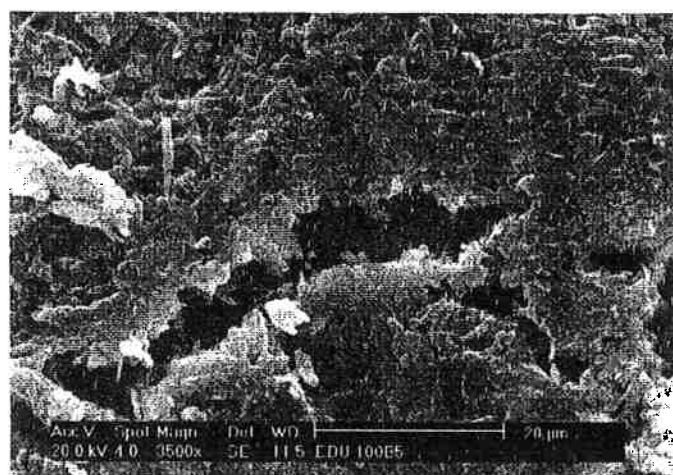
**Figura 17:** MEV da blenda de PADB/PHS 100/0 em NMP em diferentes magnitudes.

**Tabela 10:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 100/0 em DMF em diferentes magnitudes.

<b>PADB/PHS 100/0</b>	<b>Aumento</b>
foto 100_01	2000x
foto 100_02	3500x
foto 100_03	50000x



**foto 100\_01**



**foto 100\_02**

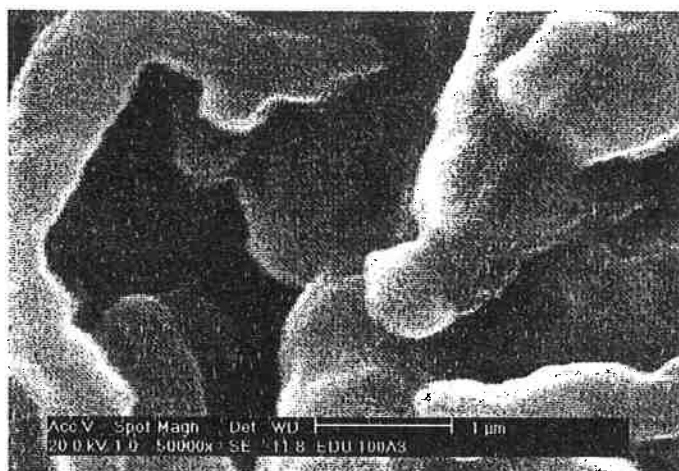


foto 100\_03

Figura 18: MEV da blenda de PADB/PHS 100/0 em DMF em diferentes magnitudes.

Tabela 11: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 90/10 em NMP em diferentes magnitudes.

PADB/PHS 90/10	Aumento
foto 90_01	2000x
foto 90_02	10000x
foto 90_03	30000x



foto 90\_01

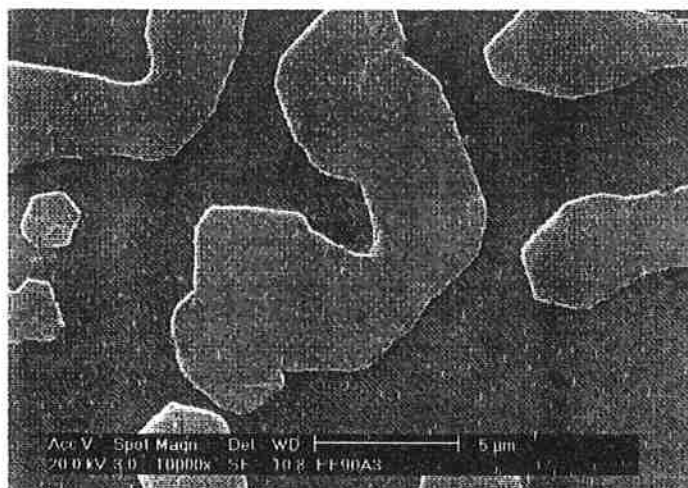


foto 90\_02

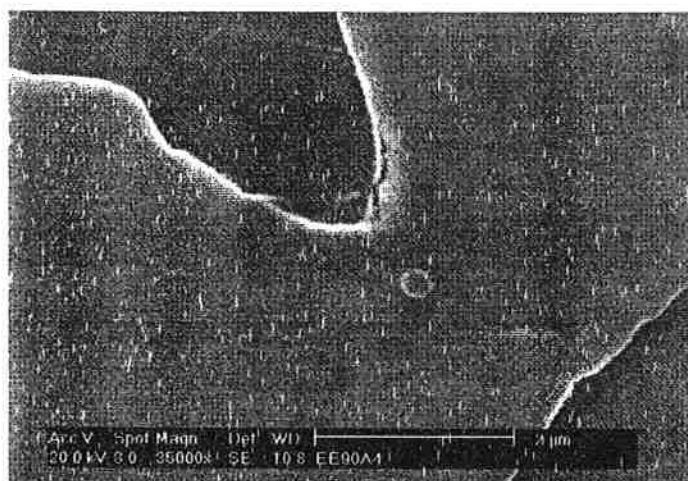
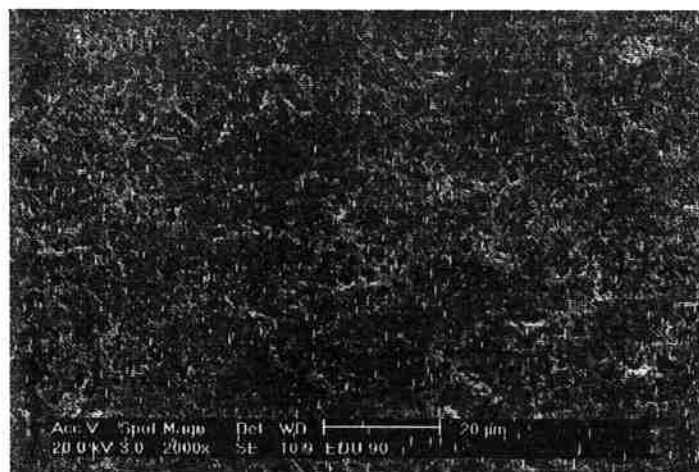


foto 90\_03

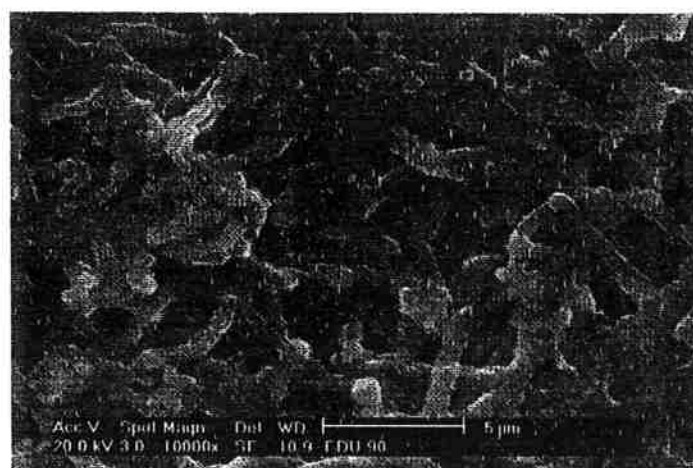
**Figura 19:** MEV da blenda de PADB/PHS 90/10 em NMP em diferentes magnitudes.

**Tabela 12:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 90/10 em DMF em diferentes magnitudes.

<b>PADB/PHS 90/10</b>	<b>Aumento</b>
foto 90_01	2000x
foto 90_02	10000x
foto 90_03	20000x



**foto 90\_01**



**foto 90\_02**

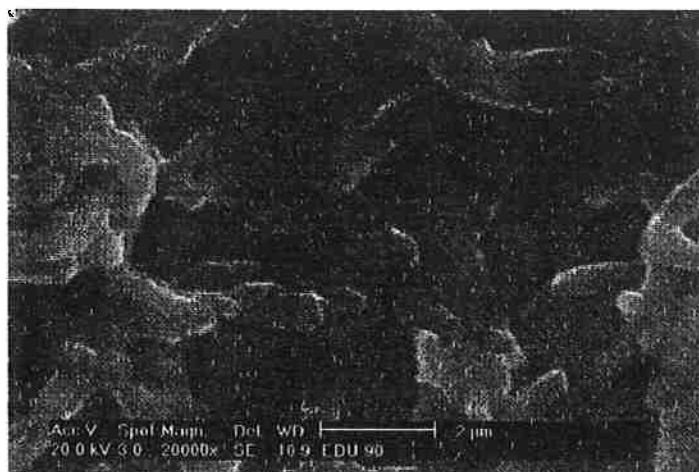


foto 90\_03

Figura 20: MEV da blenda de PADB/PHS 90/10 em DMF em diferentes magnitudes.

Tabela 13: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda de PADB/PHS 70/30 em NMP em diferentes magnitudes.

PADB/PHS 70/30	Aumento
foto 70_01	1000x
foto 70_02	10000x
foto 70_03	50000x



foto 70\_01



foto 70\_02

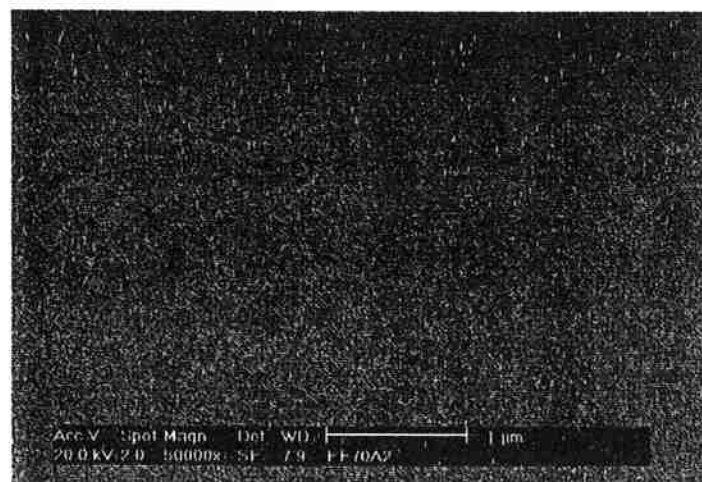
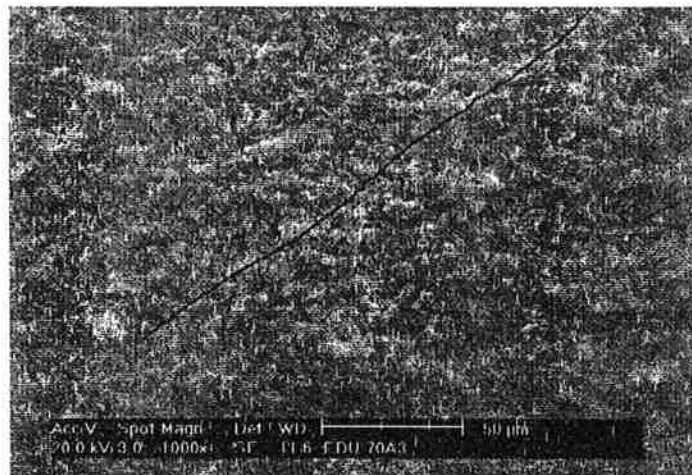


foto 70\_03

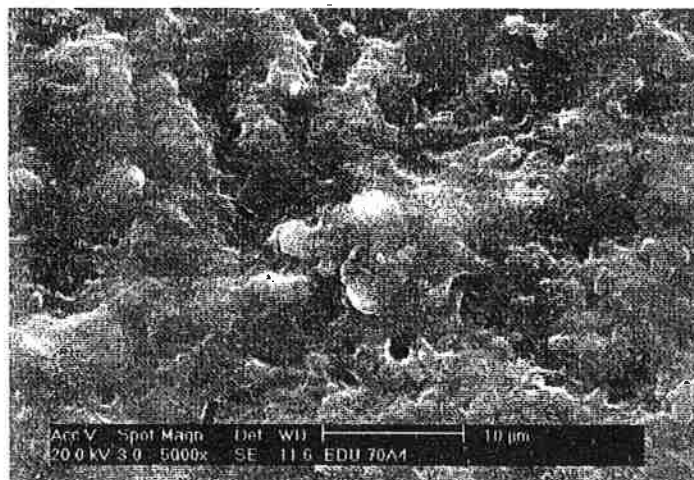
Figura 21 MEV da blenda de PADB/PHS 70/30 em NMP em diferentes magnitudes.

**Tabela 14:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas de PADB/PHS 70/30 em DMF em diferentes magnitudes.

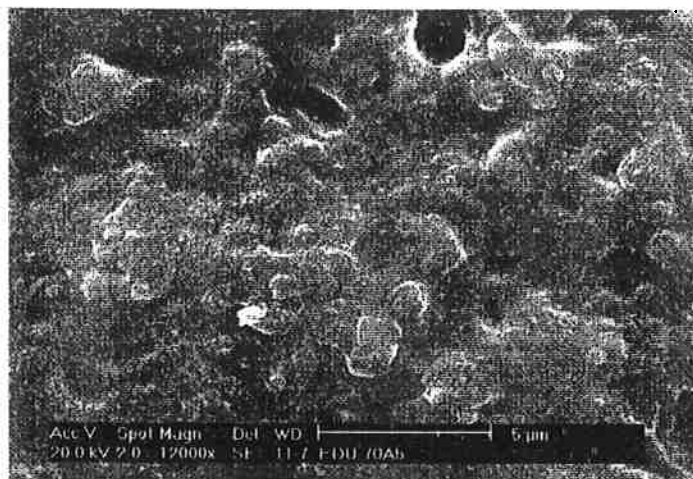
<b>PADB/PHS 70/30</b>	<b>Aumento</b>
foto 70_01	1000x
foto 70_02	5000x
foto 70_03	12000x



**foto 70\_01**



**foto 70\_02**



**foto 70\_03**

**Figura 22:** MEV da blenda de PADB/PHS 70/30 em DMF em diferentes magnitudes.

Analisando-se as imagens de microscopia eletrônica das blendas PADB/PHS 100/0 em NMP e DMF pode-se constatar semelhanças estruturais entre ambas, e agregados ou precipitados de PADB são observados. Nas imagens da blenda 90/10, já se observa diferença substancial entre os filmes preparados a partir de solução em NMP e em DMF. Nestas amostras a separação por precipitação de agregados de PADB ainda é bastante evidente no caso do DMF, entretanto quando é utilizado o NMP, o filme apresentou-se bastante homogêneo, ainda que alguns agregados tenham sido observados. As partículas e agregados observados por MEV na blenda 70/30 em NMP são de impurezas presentes no filme, a morfologia extensivamente observada para este filme reflete uma superfície lisa e homogênea, enquanto as imagens da blenda 70/30 em DMF evidenciam precipitação de uma segunda fase com formação de uma microestrutura não homogênea. Estes resultados evidenciam a eficiência do NMP na solubilização dos polímeros constituintes das misturas, retardando assim a precipitação de agregados de PADB. Além disso, foi observado que as misturas contendo PHS contribuem para a formação de filmes homogêneos.

Estas microestruturas observadas para as diferentes misturas de PADB/PHS sugerem que os valores de condutividades dos filmes sofrem uma grande influência da morfologia, além da concentração relativa de PADB. Em baixas concentrações de

PADB a formação por precipitação de partículas finamente dispersas, que apresentam concentração relativa suficiente para constituir uma fase contínua contribui para o aumento da condutividade, enquanto em altas concentrações de PADB (90%), a formação de uma microestrutura homogênea leva a valores de condutividade mais elevados que aqueles observados para os filmes correspondentes de PADB puro.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos dados de condutividade elétrica foi observado que houve uma diminuição na condutividade das blendas em NMP em relação às blendas em DMF. Isto provavelmente ocorreu em virtude da dificuldade encontrada durante o processo de remoção do solvente NMP dos filmes de PADB/PHS em NMP. Provavelmente o solvente retido dificultou a mobilidade de cargas entre as cadeias poliméricas do filme.

Analisando-se os dados de MO é possível concluir que a precipitação ocorre porque o DMF é um solvente pobre, em concentrações mais elevadas já é possível notá-la. Tal fase escura corresponde ao estado mais agregado da PADB e foi observado que tal estado conduz mais. Mas os agregados presentes nas blendas em DMF não são necessariamente cristalinos, uma vez que aparecem também em amostras amorfas e de acordo com os resultados da difração de raio X a única amostra em DMF que apresentou cristalinidade após tratamento térmico foi a de 100% de PADB.

Foi visto também que não há separação de fases (precipitação de PADB) para as blendas de composição inferior 70% em peso de PADB em NMP. Isto, provavelmente, ocorre em virtude do solvente de NMP ser um bom solvente para sistemas contendo PADB.

A partir dos resultados de MO para os filmes em DMF e NMP é possível concluir que o solvente NMP é melhor solvente para sistemas contendo PADB do que o DMF.

A partir dos dados de MEV obteve-se mais informações que permitem afirmar que o NMP é mais eficiente que o DMF na solubilização dos polímeros constituintes das misturas, retardando assim a precipitação de agregados de PADB. Além disso, foi observado que as misturas contendo PHS contribuem para a

formação de filmes homogêneos. Os valores de condutividades dos filmes sofrem uma grande influência da morfologia, além da concentração relativa de PADB. Em baixas concentrações de PADB a formação por precipitação de partículas finamente dispersas, que apresentam concentração relativa suficiente para constituir uma fase contínua contribui para o aumento da condutividade, enquanto em altas concentrações de PADB (90%), a formação de uma microestrutura homogênea leva a valores de condutividade mais elevados que aqueles observados para os filmes correspondentes de PADB puro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHIANG, C.K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C.; MACDIARMID, A.; **Electrical-conductivity in doped polyacetylene**, *Phys. Rev. Lett.*, v. 39, p. 1098, 1977.
2. KANER, R. B.; MACDIARMID, A. G.; **Plastics that conduct electricity** *Scient. Am.*, 60, Feb, 1988.
3. OKABAYASHI, K.; GOTO, F.; ABE, K.; YOSHIDA, T.; **Electrochemical studies of polyaniline and its application**, *Synth. Met.*, v.18, p.365, 1987.
4. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; **Proceedings of the First Conference on Frontiers of Polymer Research**, India: Jan, 1991.
5. GENIES, E. M.; LAPKOWSKI, M.; SANTIER, C.; VIELI, E.; **Polyaniline, spectroelectrochemistry, display and battery**, *Synth. Met.*, v. 18, p. 631, 1987.
6. WATANABE, A.; MORI, K.; IWASAKI, Y.; NAKAMURA, Y.; NIIZUMA, S.; **Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization** , *Macromolecules*, v. 20, p. 1793, 1987.
7. MACDIARMID, A. G.; YANG, L. S.; HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; **Polyaniline – electrochemistry and application to rechargeable batteries**, *Synth. Met.*, v. 18, p. 393, 1987.
8. ROTH, S.; GRAUPNER, W.; **Conductive polymers – evaluation of industrial applications**, *Synth. Met.*, v. 55-57, p. 3623, 1993.
9. GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G. M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J.; **Flexible light-emitting-diodes made from soluble conducting polymers**, *Nature*, v. 357, p. 477, 1992.
10. ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P. J.; MONKMAN, A. P.; **A further step towards stable organic metals – oriented films of polyaniline with high electrical – conductivity and anisotropy**, *Solid State Comm.*, v. 91, p. 875, 1994.
11. HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G.; **Polyaniline, novel conducting polymer – morphology and chemistry of its oxidation**

- and reduction in aqueous-electrolytes**, *J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1*, v. 82, p. 2385, 1986.
12. SCHOCH, K. F.; SAUNDERS, H. E.; **IEEE Spectrum**, 1, June, 1992.
  13. GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C.; **Polyaniline: A historical survey**, *Synth. Met.*, v. 36, p. 139, 1990.
  14. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; **The polyanilines: a novel class of conducting polymers**, In: **Conducting polymers, emerging technologies**, *Technical Insights Inc.*: New Jersey, 27, 1989.
  15. WANG, B.; TANG, J.; WANG, F.; *Synth. Met.*, v. 18, p. 324, 1987.
  16. MACDIARMID, A. G.; MANHOHAR, S. K.; MATTOSO, L. H. C.; **High molecular weight polyanilines and synthetic methods therefor**; *Patent Application, N: UPN-1157*, USA, filed, nov. 06, 1994.
  17. MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; **Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline)**, *Synth. Met.*, 68, 1, 1994.
  18. MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; CROMACK, K. R.; GINDER, J. M.; EPSTEIN, A. J.; **N-substituted derivatives of polyaniline**, *Synth. Met.*, v. 29, p.349, 1989.
  19. MATTOSO, L. H. C.; BULHÕES, L. O. S.; **Synthesis and characterization of poly(o-anisidine) films**, *Synth. Metals*, v. 52, p.171, 1992.
  20. MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, v. 33, p.1227, 1995.
  21. BAJER, I. K.; PAWLICKA, A.; PLENKIEWCZ, J.; PRON., A.; LEFRANT, S.; **Poly(3-n-Butylthiophene) tetrachloroferrate: Preparation, spectroscopic and morphological studies**, *Synth. Met.*, v. 30, p. 335, 1989.
  22. LECLERE, M.; GUAY, J.; DAO, L. H.; *Macromolecules*, v. 22, p. 649, 1989.
  23. MATTOSO, L. H. C.; ZUCOLOTTI, V.; PATTERNO, L. G.; GRIETHUIJSEN, R. V.; FERREIRA, M.; CAMPANA, S. P.; OLIVEIRA JR, O. N.; *Synthetic Met.*, v. 18, p. 285, 1987.

24. MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J.; **Polyaniline – a new concept in conducting polymers**, *Synth. Met.*, v. 18, p. 285, 1987.
25. NECHTSCHHEIN, M.; GENOUD, F.; NENARDO, C.; NIZOGUCHI, K.; TRAVERS, J. P.; VILLERET, B.; **On the nature of the conducting state of polyaniline**, *Synth. Met.*, v. 29, p. E211, 1989.
26. MELO, C. P.; *Ciência Hoje*, v. 6, p. 38, 1987.
27. ANGELOPOULOS, M.; ASTURIAS, G. E.; ERNER, S. P.; RAY, A.; SCHERR, E. M.; MACDIARMADA, A. G.; **Polyaniline – solutions, films and oxidation – state**, *Mol. Liq. Cryst.*, v.160, p.151, 1988.
28. YUE, J.; EPSTEIN, A. J.; **Synthesis of self-doped conducting polyaniline**, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 112, p. 2800, 1990.
29. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 544, 1993.
30. MIN, Y.; XIA, Y.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; **Vapor – phase secondary doping of polyaniline**, *Synth. Met.*, v. 69, p. 159, 1995.
31. HO, K-S.; **Effect of phenolic based polymeric secondary dopants on polyaniline**, *Synth. Met.*, v. 126, p. 151-158, 2002.
32. POUGET, J. P.; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G.; **X-ray structure of polyaniline**, *Macromolecules*, v. 24, p. 779, 1991.
33. JOZEFOWICZ, M. E.; LAVERSANNE, R.; JAVADI, H. H. S.; EPSTEIN, A. J.; POUGET, J. P.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G.; **Multiple lattice phases and polaron – lattice spinless – defect competition in polyaniline**, *Physical Review B*, v. 39, p.12958, 1989.
34. WANG, F.; TANG, J.; WANG., L.; ZHANG, H.; MO, S.; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 160, p. 175, 1988.
35. MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R. M.; BULHÕES, L. O. S.; MACDIARMID, A. G.; **Synthesis, doping, and processing of high – molecular – weight poly(o-methoxyaniline)**, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, v. 32, p. 2147, 1994.

36. WAN, M.; **The influence of polymerization method and temperature on the absorption spectra and morphology of polyaniline**, *Synth. Met.*, 31, 51, 1989.
37. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; **The polyanilines: potential technology based on new chemistry and new properties** In Proceedings of the European Physical Society Industrial Workshop Science and Application of Conducting Polymers Lofthus; SALANECK, W. R.; CLARK, D.; T.; Eds.; IOP Publishing: Norway, 1990.
38. PARK, Y. W.; MOON, J. S.; BAK, M. K.; JIN, J. I.; **Electrical properties of polyaniline and substituted polyaniline derivatives**, *Synth. Met.*, v. 29, p. E389, 1988.
39. MATTOSO, L. H. C.; BULHÕES, L. O. S.; FARIA, R. M.; MACDIARMID, A. G.; **Influence of electropolymerization conditions on the molecular – weight of polyaniline**, *Polymer*, v. 35, p. 5104, 1994.
40. GREGORY, R. V.; KIMBRELL, W. C.; KUHN, R. H.; *Synth. Met.*, v. 28, C823, 1993.
41. HEEGER, A. J.; **Counterion induced processibility of conducting polyaniline**, *Synth. Met.*, v. 55-57, p.3514, 1993.
42. IKKALA, O. T.; LINDHOLM, T. M.; RUOHONEN, H.; SELÄNTAUS, M.; VÄKIPARTAC.; **Phase – behavior of polyaniline dodecylbenzene sulfonic – acid mixture**, *Synth. Met.*, v. 69, p. 135, 1995.
43. OLIVEIRA, JR., O. N.; MATTOSO, L. H. C.; **Conjugated polymers for Langmuir-Blodgett films fabrication** In The polymeric materials encyclopedia; Salamone, J. C.; Ed.; CRC PRESS; in press.
44. SHACKLETTE, L. W.; HAN, C. C.; LULY, M. H.; **Polyaniline blends in thermoplastics**, *Synth. Met.*, v. 55-57, p. 3532, 1993.
45. CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, AA. J.; **Counterion induced processibility of conducting polyaniline**, *Synth. Met.*,v. 55-57,p. 3514, 1993.
46. IKKALA, O. T.; LAAKSO, J.; VÄKIPARTA, K.; VIRTANEN, E.; RUOHONEN, H.; JÄRVINEM, H.; TAKA, T.; PASSINIEMI, P.; ÖSTERHOLM, J.E.; **Conducting induced processibility of polyaniline –**

- conducting melt processible polymer blends , *Synth. Met.*, v. 69, p. 97, 1995.
47. YANG, C. Y.; CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J.; *Synth. Met.*, v. 53, p. 293, 1993.
48. MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C.; *Synth. Met.*, v. 69, p. 123, 1995.
49. MAMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C.; **XI CEBCIMAT**, Águas de de São Pedro-SP, dez., 1994.
50. DAVIES, S. J.; RYAN, T. G.; WILDE, C. J.; BEYER, G.; **Processable forms of conductive polyaniline**, *Synth. Met.*, v. 69, p. 209, 1995.
51. VALDES, L. B.; **Resistivity Measurements on Germanium for Transistors**, *Proc. Of the IRE*, Feb. 1954.
52. SMITS, F. M.; **Measurements of Sheet Resistivities with Four-Point Probe**, *The Bell System Technical Journal*, May, 1958.
53. BARCLAY, G. G.; HAWKER, C. J.; ORELLANA, A.; MALEFANT, P. R. L.; SINTA, R. F.; **The “living” free radical synthesis of poly(p-4-hydroxystyrene): Physical properties and dissolution behavior**, *Macromolecules*, v. 31, p. 1024, 1998.