UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDO DO MECANISMO DE
TRANSPORTE DE CARGAS EM BLENDA
DO COPOLÍMERO P(VDF-TrFE) COM
POLI(O-METOXIANILINA).**

José Antonio Malmonge

de

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor em
Ciências: Física Aplicada.

Orientador: *Prof. Dr. Milton Soares de Campos*
Co-orientador: *Dr. Luiz Henrique Mattoso*

São Carlos - SP

1997

IFSC-USP
BIBLIOTECA

Malmonge, José Antônio

Preparação, caracterização e estudos do mecanismo de transporte de cargas em
blendas do copolímero P(VDF- TrFE) com Poli(o-metoxianilina)/ Malmonge José
Antônio. -- São Carlos, 1997.

86 p.

Tese (Doutorado) -- Instituto de Física de São Carlos, 1997

Orientador: Prof. Dr. Milton Soares de Campos

1. Blendas condutoras. 2. Polianilinas. 3. Radiação ionizante.

I. Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JOSÉ ANTONIO MALMONGE** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21/02/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Milton Soares de Campos (UNESP)

Prof. Dr. Yoshio Kawano (IQ/USP)

Prof. Dr. Elson Longo (UFSCar)

Profa. Dra. Maria Cristina Santos (UNICAMP)

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (IFSC-USP)

*Dedico este trabalho aos meus
pais José e Natair. Aos meus
irmãos, Luiz Francisco,
Edenilson e Maria Angélica.*

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDO DO MECANISMO DE
TRANSPORTE DE CARGAS EM BLENDS
DO COPOLÍMERO P(VDF-TrFE) COM
POLI(O-METOXIANILINA).**

José Antonio Malmonge

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor em
Ciências: Física Aplicada.

Orientador: *Prof. Dr. Milton Soares de Campos*
Co-orientador: *Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso*

São Carlos - SP

1997

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Milton Soares de Campos pela orientação e confiança depositada em mim.

Ao meu co-orientador Dr. Luiz Henrique C. Mattoso, pela grande ajuda durante todo o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

Ao prof. Roberto Mendonça Faria pelas discussões e pelo uso do equipamento de raios-X.

A todos professores do Grupo de Polímeros pelas discussões e pelo amigável ambiente de trabalho.

Ao prof. Otaciro R. Nascimento pela cessão do espectrofotômetro para realizações das medidas UV-Vis-NIR, e para os técnicos Bel e Fukuara, do grupo de biofísica, pela ajuda nas medidas com o espectrofotômetro.

Aos técnicos, José Bertho, Níbio Manjerona, Ademir Soares e Débora, pelos serviços prestados e amizade.

Às secretárias do Grupo de Polímero, Ivone e Rosangela, pelos serviços prestados e amizade.

Ao prof. José Giacometti pela convivência e amizade.

Ao meu irmão Luiz F. Malmonge (Chico) pela grande ajuda durante todo o desenvolvimento deste trabalho, pelas discussões e amizade.

À Ednalva A. Vidoto (Nalva) pela ajuda na finalização deste trabalho e principalmente pelo companheirismo.

À Sarita Vera Melo pela ajuda principalmente na área de química, pela convivência e amizade.

À Darcy H. Fujii Kanda, pelo incentivo, discussões e amizade.

Ao Helder Nunes da Cunha pelo apoio que recebi quando cheguei a São Carlos, pela convivência e amizade durante todo o período de sua permanência em São Carlos.

Ao Edinilton Moraes Cavalcante pela ajuda que recebi no começo do meu doutorado, pela convivência e amizade.

Aos amigos, Haroldo Nagashima, Dante Chinaglia, Gerson Mantovani, Antônio Riul Junior (Totó), José Ribeiro do Santos, José de Souza Nogueira (Paraná), pelas discussões e amizade.

A todos os amigos e colegas do Grupo de Polímeros pelo amigável ambiente de trabalho.

Ao Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS)-UNESP, principalmente ao grupo de polímero, que permitiram a realização desse trabalho.

À CAPES, CNPq, FAPESP e Fundação do Banco do Brasil (FBB) pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>i</i>
LISTA DE TABELAS	<i>v</i>
LISTA DE ABREVIATURAS	<i>vi</i>
RESUMO	<i>vii</i>
ABSTRACT	<i>viii</i>
INTRODUÇÃO	1

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.1 POLIANILINAS	5
1.2 DOPAGEM DA POLIANILINA	6
1.3 POLI(O-METOXIANILINA)	7
1.4 COPOLÍMERO P(VDF-TrFE)	8
1.5 BLENDS POLIMÉRICAS	9

CAPÍTULO 2

SISTEMA DE MEDIDAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	13
2.1 INTRODUÇÃO	13
2.2 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	13
2.2.1 Método de quatro pontas	13
2.2.2 Método de duas pontas	15

2.2.2.1 Sistema de medida de duas pontas	17
2.3 CONDUTIVIDADE INDUZIDA PELA RADIAÇÃO (RIC)	18
2.4 METALIZAÇÃO DA AMOSTRA	21
2.5 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE AC	22
2.5.1 Sistema de medida	22
2.5.2 Determinação da condutividade	22
2.6 ESPECTROSCOPIA NO UV - Vis-NIR	23
2.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	23
2.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X	23
2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	24
2.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TGA)	24
2.11 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA(RPE)	24

CAPÍTULO 3

SÍNTESE QUÍMICA DAS POLIANILINAS E PREPARAÇÃO DAS BLENDS

3.1 INTRODUÇÃO	25
3.2 SÍNTESE QUÍMICA DA PANI E POMA	26
3.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE POLIANILINA POR “CASTING”	27
3.4 PREPARAÇÃO DAS BLENDS	28
3.4.1 Introdução	28
3.4.2 Blendas com polianilinas	28
3.4.3 Blendas de P(VDF - TrFE) com PANI	29
3.4.4 Blendas de P(VDF - TrFE) com POMA	30

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA	32
4.1 INTRODUÇÃO	32
4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE	32
4.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	33
4.4 DIFRATOGRAMA DE RAIOS - X	35
4.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	35
4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	34
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	38

CAPÍTULO 5

EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE POLIANILINAS	43
5.1 INTRODUÇÃO	43
5.2 EFEITO DA RADIAÇÃO - X SOBRE O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA PANI E POMA	44
5.2.1 Preparação das amostras	44
5.2.2 Espectro de absorção da PANI irradiada	45
5.2.3 Espectro de absorção da POMA	49
5.2.4 Teste de solubilidade de filmes da PANI irradiados	51
5.3 EFEITO DA RADIAÇÃO SOBRE A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA PANI	52
5.4 CONDUTIVIDADE INDUZIDA POR RADIAÇÃO IONIZANTE	55
5.4.1 Introdução	55
5.4.2 Medidas de corrente	55

CAPÍTULO 6	
CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	59
6.1 INTRODUÇÃO	59
6.2 CONDUTIVIDADE CONTÍNUA	59
6.2.1 Condução por saltos e saltos com distância variável	59
6.3 CONDUTIVIDADE ALTERNADA	65
6.3.1 Condução por salto para corrente alternada	66
CAPÍTULO 7	
MEDIDA DE CONDUTIVIDADE	67
7.1 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DC	67
7.2 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE AC	71
CAPÍTULO 8	
CONCLUSÕES	74
CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DO TRABALHO	77
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

Lista de Figuras

Figura 1	Estrutura de polímeros condutores _____	1
Figura 1.1	Esquema genérico da protonação da PANI em meio ácido HCl 1.0M _____	7
Figura 1.2	Estrutura química das polianilinas _____	8
Figura 1.3	a) Rede elementar do PVDF- β ;b) cadeia na conformação planar zigzague _____	
Figura 2.1	Método de quatro pontas, s é a distância entre as pontas, a é o comprimento e d a largura _____	14
Figura 2.2	Esquema de medida do método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A o amperímetro e S a amostra _____	16
Figura 2.3	Variação da corrente em função do tempo. I_o é a corrente ôhmica de condução _____	17
Figura 2.4	Sistema de TSC. Figura tirada do manual de instruções [2] _____	18
Figura 2.5	Esquema da medida de corrente induzida por radiação de raios-X. t_e tempo de espera; t_e - t_r tempo de irradiação; t_r - t_d tempo de DRIC; E_0 campo elétrico aplicado _____	19
Figura 2.6	Diagrama de bloco do sistema de medida de condutividade induzida por radiação. A- amostra, F-fonte de tensão, E- eletrômetro, A_p - Amplificador de tensão, A_t - amplificador de tensão do termopar, C_p - controlador de potência, S - estufa e RX-fonte de raios X _____	20
Figura 2.7	a- amostra metalizada em ambas as faces para medidas pelo método de duas pontas. b, amostras metalizadas em ambas as faces para as medidas de RIC _____	21
Figura 3.1	Diagrama esquemático da síntese química da PANI e POMA. Referência [50] _____	27

Figura 3.2	Esquema do procedimento para obtenção dos filmes	31
Figura 4.1	Estabilidade da condutividade elétrica para a blenda 75/25, dopada com TS	33
Figura 4.2	Condutividade elétrica em função do conteúdo de POMA na blenda, dopada com três ácidos diferentes	34
Figura 4.3	Condutividade elétrica em função do conteúdo de POMA na blenda, dopada com TSA	34
Figura 4.4	Difratograma de raios-X dos filmes: a) POMA não dopada; b) POMA dopada com TSA; c) copolímero P(VDF /TrFE)(60-40); d) P(VDF /TrFE)/POMA-TSA 99/1; e) P(VDF /TrFE)/POMA-TSA 80/20	36
Figura 4.5	Termogramas de DSC dos filmes: a) P(VDF-TrFE)(60-40); b) P(VDF-TrFE)/ POMA-TSA 80/20; c) P(VDF-TrFE)/POMA 80/20 não dopada	36
Figura 4.6	Curvas termogravimétricas de filmes (a) do copolímero, (b) da blenda 90/10, (c) da blenda 90/10 dopada com TSA e (d) da POMA-TSA	37
Figura 4.7	Fotografia obtida por MEV do filme do copolímero P(VDF - TrFE)	38
Figura 4.8	Fotografia obtida por MEV da blenda P(VDF-TrFE)/PANI (75/25). a) amplificação de 100x. b) amplificação de 500x	40
Figura 4.9	Fotografia obtida por MEV de uma blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (80/20) dopada com TSA	40
Figura 4.10	Fotografia obtida por MEV de uma blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (75/25) dopada com TSA	41
Figura 4.11	Fotografia obtida por MEV de uma blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (90/10) dopada com TSA	41
Figura 4.12	Fotografia obtida por MEV de uma blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (90/10)-TSA, desdopada e a POMA extraída com <i>m</i> -cresol	42

Figura 5.1	Espectro UV-Vis-NIR da polianilina. (a) não irradiada, (b) irradiada com raios-X em O ₂ e (c) em ambiente com $\approx 60\%$ de umidade	46
Figura 5.2	Espectro UV-Vis-NIR da polianilina. (a) não irradiada, (b) irradiada com raios-X em ambiente $\approx 60\%$ de umidade e (c) desdopada em NH ₄ OH(0,1M)	47
Figura 5.3	Possíveis estrutura de água absorvida em centros amina e imina em PANI-EB. Figura retirada da referência [78]	48
Figura 5.4	Espectro UV-Vis-NIR da POMA, (a) não irradiada, (b) irradiada com raios-X com uma dose de 230 kGy em atmosfera ambiente com 50% de umidade relativa e (c) após 16h de ter sido irradiada	49
Figura 5.5	Espectro UV-Vis-NIR da POMA. Curva (a), para amostra não irradiada, curva (b) para amostra submetida a uma dose de 222 kGy e desdopada em solução de NH ₄ OH 0,1M por um minuto e curva (c) desdopada por 44 minutos	50
Figura 5.6	Espectro de absorção UV-vis-NIR da POMA. Curva (a), amostra sem ser irradiada. Curva (b), amostra irradiada com uma dose de 188 kGy sob vácuo de 10 ⁻⁴ Torr. As curvas foram obtidas de amostras diferentes	51
Figura 5.7	Variação da condutividade em função do tempo para uma amostra fina de PANI, submetida à uma dose de 185 kGy	52
Figura 5.8	Influência da radiação X sobre a condutividade da polianilina dopada. $\sigma_0 = 11$ S/cm. Irradiada em condições ambiente	54
Figura 5.9	Espectro de RPE para a polianilina. Curva (a) não irradiada e curva (b), submetida a uma dose de 171 kGy. A medida de RPE foi executada com potência de microondas de 230 mW à 9GHz. Tempo de varredura foi de 3 minutos	54
Figura 5.10	Corrente induzida por irradiação de raios-X. E = 2 kV/cm. Curva (a), irradiada em condições ambientais e curva (b), irradiada no vácuo	56

Figura 5.11	RIC em condições ambientais para um campo $E=26\text{kV/cm}$ _____	56
Figura 5.12	RIC em PVDF. Medida em vácuo, em ar com diferentes umidades, em Ar , N_2 e O_2 . Gráfico retirado da referência [73] _____	58
Figura 5.13	Componente atrasada para a polianilina. Curva (a), em condições ambientais e curva (b) sob vácuo _____	58
Figura 6.1	a) Poço de potencial de uma rede cristalina. b) Poço de potencial para a rede de Anderson. As respectivas densidade de estados também são mostradas. Referência [81] _____	60
Figura 6.2	Esquema da densidade de estados do modelo de Anderson, mostrando os estados localizados e não localizados. E_c e E'_c são as energias que separam os estados localizados dos não localizados _____	61
Figura 6.3	Mecanismo de condução por salto. São mostrados dois saltos. Um de A para B e outro de B para C, referência [81] _____	62
Figura 7.1	Condutividade dc para uma blenda 90/10 dopada com TSA em função da temperatura _____	68
Figura 7.2	Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura. Os dados são os mesmos da figura 7.1 _____	68
Figura 7.3	Gráfico do logaritmo da condutividade em função $T^{-1/2}$. Os dados são os mesmos da figura 7.1 _____	69
Figura 7.4	Gráfico do logaritmo da condutividade em função $T^{-1/3}$. Os dados são os mesmos da figura 7.1 _____	69
Figura 7.5	Gráfico do logaritmo de $\sigma T^{1/2}$ em função $T^{-1/4}$. Os dados são os mesmos da figura 7.1 _____	70
Figura 7.6	Medida da condutividade total em função da frequência, para amostra 90/10 dopada com TSA _____	72
Figura 7.7	Condutividade ac obtida da figura 7.6, para a blenda 90/10 dopada com TSA _____	73

Lista de Tabelas

Tabela 1	Possíveis aplicações industriais para a Polianilina_____	2
Tabela 2.1	Valores da constante C para filmes finos. ϕ é o diâmetro para amostras circulares. Tabela retirada da referência [51] _____	15
Tabela 3.1	Solventes para o copolímero, PANI e POMA. S- solúvel. N- não solúvel. P-parcialmente solúvel _____	29
Tabela 7.1	Expoente s obtido das inclinações das retas da figura 7.7_____	73

Lista de Abreviaturas

PANI -	Polianilina
POMA -	Poli(o- metoxianilina)
PVDF -	Poli(fluoreto de vinilideno)
P(VDF-TrFE) -	Poli(fluoreto de vinilideno- co- trifluoretileno)
NMP -	N-Metilpirrolidona
DMF -	N,N-Dimetilformamida
CSA -	Ácido canfor-sulfônico
TSA -	Ácido <i>p</i> -tuluenosulfônico
TFA -	Ácido trifluoracético
TGA -	Análise Termogravimétrica
DSC -	Calorimetria Diferencial de Varredura
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
RPE -	Ressonância Paramagnética Eletrônica
UV-Vis -NIR-	Ultravioleta-visível-infra vermelho próximo
VRH -	“Variable Range Hopping” - Saltos com distância variável
RIC -	Condutividade Induzida pela Radiação
DRIC -	Componente atrasada da condutividade
EB -	Base de esmeraldina
SB -	Sal de esmeraldina

Resumo

Neste trabalho foram obtidas blendas flexíveis condutoras do copolímero randômico P(VDF-TrFE) na composição molar (60-40) com POMA, dopadas com TSA. Os filmes foram estudados por medidas de condutividade elétrica, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. A condutividade elétrica alcançada foi de 10^{-3} S/cm para o conteúdo de aproximadamente 25% de POMA dopada com TSA. As blendas apresentaram um comportamento termicamente estável até a temperatura de 230°C e uma morfologia fibrilar que aumenta em quantidade com o aumento do conteúdo de POMA-TSA. A estrutura cristalina e a transição de fase (de ferroelétrica para paraelétrica), do copolímero foi observada nas blendas mesmo para alto conteúdo de POMA (20%). Estudos de condutividade realizados em baixa temperatura, mostraram que para a blenda 90/10 dopada, o processo de condução elétrica é explicado pelo modelo de “Variable Range Hopping”(VHR) em três dimensões. Para o regime ac verificou-se que a condutividade obedece a relação $\sigma_{ac} \approx \omega^s$, onde o expoente s depende da temperatura, tendendo ao valor 1 a medida que a temperatura tende para 0 K. Também foram estudados filmes de PANI e POMA sintetizadas quimicamente, expostos a radiação ionizante de raios-X e caracterizados por espectroscopia de UV-visível, ressonância paramagnética eletrônica, condutividade elétrica e teste de solubilidade. Os resultados mostraram que as amostras irradiadas em vácuo ou em atmosfera de oxigênio seco, não tiveram seu espectro eletrônico mudados. No entanto para as amostras irradiadas em condições ambiente, a banda de absorção atribuída a transição excitônica foi deslocada para mais baixa energia. Essa mudança no espectro vem acompanhada com um grande aumento da condutividade elétrica. Esse resultado indica que as polianilinas podem ser dopadas por raios-X. As amostras irradiadas tornaram-se não solúveis mesmo depois de desdopada, devido a formação de ligações cruzadas. Para as amostras previamente dopadas com ácidos inorgânicos, a condutividade decresce com a dose de irradiação. Provavelmente esta diminuição da condutividade ocorre pela mudança estrutural que ocorre no polímero.

Abstract

In this work we have obtained flexible conductive blends of P(VDF-TrFE)(60-40) copolymer and POMA. Free-standing films were studied by conductivity measurements, thermal gravimetric analysis, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The electrical conductivity reached was 10^{-3} S/cm for contents of about 25% of POMA doped with TSA. The blends are thermally stable up to 230 °C and showed fibrils morphology that increase in quantity with the increase of content POMA-TSA. The crystalline structure and the phase transition (ferroelectric to paraelectric), of copolymer was also observed in the blends even to high content of POMA (20%). The temperature dependence of σ_{dc} showed that at low temperature the conduction process is governed by Variable Range Hopping (VRH) in three dimensions. The ac conductive measurement, at low temperature, showed a dependence with frequency as $\sigma_{ac} \approx \omega^s$, where the exponent s depend of temperature, converging to one as the temperature goes to zero. Also thin films of chemically synthesized PANI and POMA, were exposed to ionizing X-ray radiation and characterized by ultraviolet - visible spectroscopy, electron paramagnetic resonance, electrical conductivity and solubility measurements. Samples irradiated in vacuum or dry oxygen atmosphere did not showed electronic spectra variation. However, under humid atmosphere the energy of the excitonic transition was decreased and accompanied by a great conductivity increase. The results indicate that doping of polyaniline can be induced by X-ray radiation. The solubility is significantly decreased to irradiated samples, even after to be dedoped, due to crosslinking. In samples previously doped with inorganic acid, the conductivity decreased with irradiation dose, probably due to structural changes.

INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisas tanto do ponto de vista fundamental como tecnológico, desde 1977, quando Shirakawa et alii.^[1], descobriram a condução metálica do poliacetileno dopado com iodo. Os polímeros têm as propriedades químicas, mecânicas, ópticas e de processamento bastante diferente dos metais e a possibilidade de combinar essas propriedades com as propriedades elétricas dos metais, originou um grande aumento de pesquisas nesta área. Entre os polímeros condutores mais estudados podemos destacar o poliacetileno, o polifenileno, o polipirrol, o politiofeno, o poli(fenilino- vinileno) e a polianilina. A estrutura básica desses polímeros está mostrada na figura 1.

Figura 1 - Estrutura de polímeros condutores

O processo que induz uma transformação de polímero isolante conjugado para condutor é chamado de dopagem que na maioria da vezes é uma reação de condensação oxidativa e raramente redutiva. A dopagem leva à formação de diversas espécies de defeitos. Provavelmente o melhor exemplo conhecido de um tipo de defeito é o que ocorre no poliacetileno, que é descrito matematicamente como um sóliton^[2]. A maior condutividade encontrada até agora para polímeros condutores foi obtida com o poliacetileno dopado, que está entre 10^5 e 10^6 S/cm^[3,4], que é equivalente com a condutividade do cobre à temperatura ambiente. Embora sua condutividade seja alta, o seu uso para aplicações comerciais é bastante limitada, devido principalmente à sua não estabilidade em condições ambientes^[5].

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados ultimamente^[6] devido à sua estabilidade química em condições ambiente, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, características essas que também são atribuídas aos polímeros derivados da anilina^[7] como a poli(o-metoxianilina) (POMA), poli(o-etoxianilina) (POEA), entre outros.

Em termos de aplicações tecnológicas, a “Bridgestone-Seiko” já vem comercializando baterias recarregáveis utilizando a PANI como eletrodo positivo^[8]. O grupo Xipperling Kessler & CO já está comercializando produtos para proteção de corrosão à base de polianilinas^[9] e também filmes transparentes anti-estáticos de polianilina^[10]. Na tabela 1 tem-se uma lista das possíveis aplicações tecnológicas utilizando a polianilina.

Tabela 1 - Possíveis aplicações industriais para a polianilina^[10,11,12]

–	Baterias recarregáveis
–	Filmes anti-estáticos para embalagem
–	Proteção eletromagnética
–	LED's flexíveis eletroluminescentes
–	Membrana para separação de fases
–	Proteção contra corrosão
–	Janelas inteligentes eletrônicas
–	Sensores
–	Proteção eletrostática
–	Revestimento de cabos

Blendas com polímeros condutores baseadas em polianilinas, constituem uma nova classe de materiais, processáveis e estáveis, os quais apresentam alto valores de condutividade elétrica para pequenas frações de polímero condutor na blenda ($< 2\%$)^[13-16]. A baixa percolação e o contínuo aumento na condutividade após a percolação são particularmente importantes, pois a blenda pode ser fabricada com um nível controlado de condutividade elétrica, mantendo a boa propriedade mecânica do polímero não condutor. As blendas podem ser preparadas, combinando um polímero isolante e um polímero condutor eletronicamente intrínseco. Os primeiros trabalhos^[17] com essas blendas surgiram aproximadamente há 11 anos e, desde então, têm despertado o interesse dos pesquisadores principalmente pelo seu potencial em aplicações em dissipação eletrostática (SD) e proteção contra interferência eletromagnética (EMI)^[10].

Este trabalho teve os seguintes objetivos:

- obter blendas poliméricas por solução, utilizando o copolímero randômico de fluoreto de vinilideno(VDF) com trifluoretileno (TrFE), (P(VDF-TrFE)), na composição molar 60/40, com a poli(o-metoxianilina),
- estudar as propriedades térmicas, morfológicas e elétricas das blendas, bem como o mecanismo de transporte de carga na blenda 90/10,
- estudar o efeito da radiação ionizante (raios-X) sobre a condutividade elétrica da polianilina e da poli(o-metoxianilina).

Neste trabalho foram usadas as técnicas de espectroscopia UV-visível, microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X, espectroscopia de impedância e medidas de condutividade pelo método de duas e quatro pontas, que possibilitaram os estudos elétrico e morfológico das blendas e das polianilinas.

No capítulo 1 são apresentados os fundamentos básicos sobre as polianilinas e o copolímero P(VDF-TrFE) e uma revisão bibliográfica sobre blendas condutoras com polianilinas. No capítulo 2 são descritos os sistemas de medidas, técnicas de medidas e procedimentos experimentais. No capítulo 3 é apresentada a

descrição do processo de síntese química das polianilinas, da preparação dos filmes de polianilina, assim como a preparação e obtenção dos filmes das blendas. A caracterização elétrica e morfológica das blendas é apresentada no capítulo 4. O efeito da radiação ionizante sobre as propriedades ópticas e elétricas das polianilinas é apresentado no capítulo 5. No capítulo 6 é feito um resumo sobre o mecanismo de condução por “hopping” em materiais amorfos tanto no regime dc como no ac. No capítulo 7 são apresentados os resultados da condutividade dc e ac para várias temperaturas, bem como a modelagem teórica dos resultados para uma blenda 90/10. Finalizando, no capítulo 8 são apresentados as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 1

Revisão bibliográfica

1.1 Polianilinas

As polianilinas têm tido um grande destaque no campo dos polímeros condutores, devido a facilidade de síntese e dopagem, estabilidade química no estado dopado e alta condutividade elétrica^[18]. Sua potencialidade para aplicações tecnológicas tem despertado grande interesse entre os pesquisadores, fato este que pode ser comprovado pelo grande número de artigos e patentes requeridas^[18,19].

A estrutura básica da polianilina(PANI) é dada pela seguinte fórmula geral:

onde y e $(1-y)$, correspondem a fração das unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente de 0 a 1. Quando y assumir o valor 1, tem-se o polímero completamente reduzido, contendo apenas nitrogênio amina(-N-), conhecido como base leucoesmeraldina. No caso do polímero estar completamente oxidado apresentando apenas nitrogênio imina (-N=), ($y = 0$), ele é conhecido como base pernigranilina. O estado mais estável e que apresenta maior condutividade elétrica depois de protonado é quando y é igual a 0.5, que é conhecido como base esmeraldina(EB). A PANI apresenta a cor azul escura quando está na base esmeraldina. O seu espectro de absorção na região UV-visível apresenta duas bandas de absorção, uma em 320 nm (3,87 eV) atribuída à transição $\pi\text{-}\pi^*$ dos anéis benzenóides^[20] e a segunda em torno de 620 nm (2,0 eV) devido à

transição do exciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides^[20]. A base leucoesmeraldina exibe uma transição eletrônica em aproximadamente 343 nm (3,61 eV) associada com a transição $\pi-\pi^*$ de sistemas de anéis benzenóides^[21,22]. Já a base pernigranilina apresenta uma transição em 540 nm (2,3 eV) devido à dimerização de Peierls resultante da cadeia polimérica^[21], além das outras duas transições $\pi-\pi^*$ encontradas no anel benzenóide, 324 nm (3,86 eV), e no anel quinóide, 287 nm (4,32 eV)^[23]. As posições dos picos dependem do tipo de dopante e se a PANI está no estado líquido ou sólido^[25].

1.2 Dopagem da polianilina

A dopagem da polianilina e seus derivados, é um processo reversível que ocorre por meio de protonação, quando na presença de ácidos. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (EB) resulta na formação de defeitos na cadeia (polarons). Na figura 1.1 tem-se o esquema do processo de dopagem da polianilina usando como ácido dopante o HCl. A condutividade da PANI pode variar de 10^{-10} até 5 S/cm, para pastilhas, dependendo do pH da solução do dopante^[25]. Esse tipo de dopagem é chamado de dopagem primária. Recentemente, surgiu o conceito de dopagem secundária^[26], que é uma combinação adequada dopante/solvente, que modifica a conformação das cadeias.

Em filmes, a maior condutividade alcançada para a PANI foi de 8000 S/cm para filmes axialmente estirados e, 400 S/cm para filmes não estirados. O processo de obtenção dos filmes influencia na condutividade obtida^[26].

A protonação da base esmeraldina com ácido, leva a formação do sal de esmeraldina(ES) que apresenta bandas de absorção em 325 nm (3,8 eV) atribuído à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides e em 439 nm (2,9 eV) e em 860 nm (1,5 eV), correspondentes às bandas que são interpretadas como excitações para a banda de polarons formados pela protonação^[27-29].

DOPAGEM DA POLIANILINA

Figura 1.1- Esquema genérico da protonação da PANI em meio ácido HCl 1.0M

1.3 Poli(o-metoxianilina)

Derivados de polianilina podem ser obtidos através da substituição dos átomos de hidrogênio do anel ou nos átomos de nitrogênio amina. A poli(o metoxianilina), é um dos derivados da PANI que contém um grupo metoxi (OCH₃) na posição orto do anel benzênico substituindo um hidrogênio. Na figura 1.2, tem-se a estrutura básica para os derivados da PANI na base esmeraldina com substituição no anel. Para R=H tem-se a PANI, R= CH₃ a poli(o-toluidina)(POT), R=OC₂H₅ a poli(o-etoxianilina) (POEA) e R= OCH₃ a poli(o-metoxianilina) (POMA). Na sua forma base esmeraldina a POMA é solúvel em uma variedade de solventes orgânicos tais como: Dimetilformamida (DMF), N-N, Dimetilacetamida (DMA), N-Metilpirrolidona (NMP), *m*-cresol, etc.

Figura 1.2- Estrutura química das polianilinas.

Como a PANI, a POMA na sua forma base esmeraldina, apresenta a cor azul escura e o espectro de absorção na região UV-visível também apresenta duas bandas de absorção. A primeira por volta de 320 nm e a segunda em torno de 615 nm. As mesmas bandas de absorção encontrada para a PANI protonada são encontradas também para a POMA protonada, uma por volta de 320 nm, outra em aproximadamente 440 nm e a última em aproximadamente 810 nm. A POMA protonada também apresenta a cor verde escura.

1.4 Copolímero P(VDF-TrFE)

O copolímero de fluoreto de vinilideno(VDF) com trifluoretileno (TrFE) pode ser sintetizado em várias composições molares. As cadeias constituídas de segmentos monoméricos $(-\text{CH}_2 - \text{CF}_2-)$ e $(-\text{CHF}-\text{CF}_2)$, são lineares e a distribuição dos monômeros é aleatória. O fato do copolímero apresentar uma pequena quantidade de TrFE, induz uma cristalização similar a forma β do PVDF (forma polar). A forma β do PVDF, apresenta uma cela unitária com sistema cristalino ortorrômbico que difere em menos de 1% de uma cela hexagonal(ver figura 1.3). A estrutura cristalina do copolímero vai depender da composição molar de TrFE^[30] e da maneira pela qual o filme é preparado. Para as composições de TrFE entre 50% a 30% é observado temperatura de Curie, que é a temperatura onde o material sofre a transição da fase ferroelétrica(polar), para uma fase paraelétrica(não polar). O comportamento ferroelétrico é que dá origem às atividades piezo e piroelétricas, as quais se manifestam após o filme ser polarizado^[31,32]. Estas propriedades fazem com que este copolímero tenha várias aplicações tecnológicas^[33-35].

Figura 1.3- a) Rede elementar do PVDF-β. b) Cadeia na conformação planar ziguezague. Referência [50]

1.5 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas, são materiais poliméricos originados pela mistura de dois ou mais polímeros sem que haja um elevado grau de ligação química entre as moléculas dos componentes poliméricos^[36]. As blendas poliméricas, oferecem uma alternativa conveniente, mais barata, para obter um novo material para aplicações específicas^[37], para a qual o polímero individual não é compatível. Nestes últimos 10 anos a taxa anual de crescimento de blendas e ligas poliméricas foi de aproximadamente 9%, quatro vezes a taxa de crescimento da indústria de plásticos como um todo. Em 1993, o número de patentes de blendas poliméricas atingiu a quantia de 3000^[10].

Blendas formadas com polímeros condutores e polímeros convencionais, têm sido bastante estudadas visando a obtenção de um novo material com baixa percolação. Os polímeros condutores mais comumente usados são o politiofeno,

polipirrol e as polianilinas. Estes são escolhidos principalmente pela sua estabilidade no ar na temperatura ambiente^[17]. Essas blendas são geralmente obtidas *in situ*, pela oxidação química ou eletroquímica do monômero na presença dos polímeros convencionais, por solução (casting), misturas mecânicas, etc.

Na literatura encontram-se várias blendas com polianilina. Entre elas podemos destacar:

- Blendas de PANI com poli(metacrilato de metila)(PMMA) dopadas com ácido CSA^[38]. Essas blendas foram preparadas por solução usando como solvente o *m*-cresol. Filmes de 0,1 µm de espessura foram obtidos por “spin casting” em substrato de vidro. Foi encontrada uma condutividade de aproximadamente 1 S/cm, para apenas 2% em massa de PANI-CSA. Para um conteúdo de 10% de PANI-CSA na blenda a condutividade medida foi de ≈ 10 S/cm. Outras blendas^[39] de PANI, dopada com CSA, com Nylon 12, Policarbonato (PC) e Poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) foram preparadas por solução usando como solvente o *m*-cresol. Os filmes foram obtidos espalhando as soluções sobre lâminas de vidro. Uma condutividade de ≈ 1 S/cm foi encontrada para o conteúdo de 2% em massa de PANI-CSA nas blendas. Por solução também foram preparadas blendas de PANI com a borracha termoplástica estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS)^[36]. As blendas foram preparadas através da mistura de soluções de PANI-CSA/*m*-cresol com SEBS/xileno. A condutividade alcançada foi de ≈ 5 S/cm para conteúdo de 5,6% (em massa), da PANI-CSA na blenda.

- Blendas de PANI com Poliestireno (PS), PMMA, e o copolímero poli(metacrilato de metila-co-estireno) (MBS). Essas blendas foram preparadas^[40] por diferentes métodos, polimerização oxidativa *in situ* da anilina, dispersão aquosa do termoplástico em dispersão ácida e por mistura mecânica. O ácido dopante usado foi HCl. Para 30% de PANI em massa nas blendas as condutividades encontradas foram: $\approx 10^{-2}$ S/cm para PANI/PMMA, $\approx 10^{-3}$ S/cm para PANI/PS e $\approx 10^{-3}$ S/cm para PANI/MBS.

- Blendas de PANI dopada com o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) com polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de ultra-alto peso

molecular (UHMW-PE), polietileno de baixa densidade (LDPE) e polipropileno (PP), foram processadas por fusão^[41,42]. As blendas apresentaram comportamento similares e com valores de condutividade por volta de 10^{-3} S/cm e 10^{-2} S/cm para o conteúdo(em massa) de 5% e 15% de PANI-DBSA na blenda, respectivamente.

- Blendas de PANI/ABS^[43] e com o éster bis(2-etilhexi) hidrogênio fosfato (DiOHP). Estas blendas foram preparadas por solução usando como solvente *m*-cresol. O ester DiOHP além de protonar a PANI também funciona como um plastificante. Para uma fração em peso 0,2 de PANI-DiOHP na blenda, a condutividade foi de ≈ 1 S/cm. Uma condutividade de $\approx 10^{-2}$ S/cm foi obtida para o conteúdo de 60% (em massa) de PANI-DiOHP na blenda de PANI/poli(cloreto de vinila)(PVC)^[44] processada por mistura mecânica. Por mistura mecânica também foram obtidas blendas de PANI com poli(etileno-co-propileno-co-1,5-hexadieno)EPDM^[45] e poli(terafalato de etileno) PET^[46], dopada com TSA. A condutividade ficou por volta de 10^{-9} S/cm para um conteúdo de 30%(em massa) de PANI-TSA na blenda.

Poucos são os trabalhos encontrados na literatura que tratam de blendas com a POMA. Entre eles pode-se citar:

-Blendas de POMA-HCl com Nylon 6T, Nylon 6-6 e poliestireno (PS)^[47] preparadas por solução usando como solvente N,N-dimetilformamida(DMF), N-metilpirrolidona(NMP) e TFA. Os filmes apresentavam-se bastante quebradiços, sendo que para a blenda POMA/PS, a condutividade apresentada foi muito baixa, sendo praticamente um isolante. Já para as blendas de POMA/Nylon 6T e Nylon 6-6 a condutividade medida foi da ordem de 10^{-4} S/cm e de 10^{-3} S/cm para o conteúdo (em massa) de 25% e 50% de POMA-HCl nas blendas.

- Blendas de POMA/poli(fluoreto de vinilideno)^[49] preparadas por solução usando como solvente DMF e dopada com ácido trifluormetano sulfônico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). A maior condutividade alcançada foi de $\approx 10^{-10}$ S/cm para 25% de conteúdo de POMA na blenda.

- Blendas de POMA/PVDF^[95,50] dopada com os ácidos trifluoracético (TFA) e p-tuluenosulfônico (TSA), foram obtidas por solução usando como solvente

DMF e N,N-Dimetilacetamina (DMA). A POMA fora dissolvida em DMF(ou DMA) numa concentração de 2% em massa e depois dopada com TSA (ou TFA) e misturada com solução de PVDF também dissolvido em DMF (ou DMA) numa concentração de 10%. Os filmes foram obtidos por “casting” em substratos de vidro. Para um conteúdo de POMA-TSA de 20% na blenda, a condutividade encontrada foi de $\approx 10^{-4}$ S/cm. Essa mesma ordem de grandeza foi encontrada para a POMA dopada com TFA.

CAPÍTULO 2

Sistemas de medidas e procedimentos experimentais

2.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os sistemas de medidas, métodos, preparação das amostras e os conceitos teóricos envolvidos nos arranjos experimentais, que foram utilizados neste trabalho.

2.2 Medida de condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas utilizando dois métodos experimentais: de quatro e duas pontas, os quais serão descritos a seguir.

2.2.1 Método de quatro pontas

Na figura 2.1, tem-se o esquema do método de 4 pontas. A medida é feita da seguinte maneira: uma corrente elétrica é aplicada entre os terminais externos e uma voltagem é medida entre os dois terminais internos. No caso de amostras finas, a resistividade é dada por^[51]:

$$\rho = \frac{V}{I} L C F \quad (2.1)$$

onde L é a espessura da amostra, C uma constante que depende da geometria da amostra e das suas dimensões a e d e F outra constante que depende da espessura L e da distância s entre as pontas. Como a condutividade é o inverso da resistividade, tem-se;

$$\sigma = \frac{I}{V L C F} \quad (2.2)$$

No caso de amostras circulares com o formato de discos, a equação (2.2) também é válida e as constantes também vão depender das dimensões dos discos, como mostra a tabela 2.1.

Figura 2.1 - Método de quatro pontas. s é a distância entre as pontas. a é o comprimento e d a largura da amostra.

Para amostras com $L/s \leq 0,5$, F é aproximadamente 1. Para o caso de amostra infinitas, isto é, $d/s \geq 40$ e $a/d \geq 4$, a constante C é dada por $\pi / \ln 2$. Na tabela 2.1, retirada da referência [51], tem-se os valores da constante C para amostras retangulares e circulares. Nas medidas realizadas neste trabalho, a relação L/s sempre foi menor que 0,5 e a e d da ordem de 3,4 cm e 1,7 cm, respectivamente. Os equipamentos de medidas usados para medidas de tensão e corrente foram: uma fonte de corrente Keithley modelo 236 e um eletrômetro também fabricado pela Keithley modelo 615. O eletrômetro foi usado no modo voltímetro. Nas medidas de condutividade encontradas por este método, as pontas ficavam levemente pressionadas sobre a superfície da amostra para garantir um bom contato elétrico.

Tabela 2.1 - Valores da constante C para filmes finos. ϕ é o diâmetro para amostras circulares. Tabela retirada da referência [51].

d/s	ϕ /s	a/d = 1	a/d = 2	a/d = 3	a/d $\geq$ 4
1.0				0.9988	0.9994
1.25				1.2467	1.2248
1.5			1.4788	1.4893	1.4893
1.75			1.7196	1.7238	1.7238
2.0			1.9454	1.9475	1.9475
2.5			2.3532	2.3541	2.3541
3.0	2.2662	2.4575	2.7000	2.7005	2.7005
4.0	2.9289	3.1137	3.2246	3.2248	3.2248
5.0	3.3625	3.5098	3.5749	3.5750	3.5750
7.5	3.9273	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10.0	4.1716	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15.0	4.3646	4.3882	4.3947	4.3947	4.3947
20.0	4.4364	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
40.0	4.5120	4.5120	4.5120	4.3947	4.3947
∞	4.5324	4.5324	4.5324	4.4553	4.4553

2.2.2 Método de duas pontas

O método de duas pontas consiste em aplicar um campo elétrico entre dois eletrodos metálicos em contato com as duas superfícies das amostras (capacitor de placas paralelas), e medir a corrente elétrica que circula no circuito externo. Na figura 2.2, tem-se o esquema do circuito utilizado no método de duas pontas. Para dielétricos, ver figura 2.3, quando aplica-se um campo elétrico, a corrente no instante inicial, atinge um valor alto que decai com o tempo até um valor de V/R , onde R é a

resistência da amostra. Essa variação da corrente é atribuída aos processos de relaxação dielétrica superpostos à corrente de condução ôhmica. Dependendo do material, as correntes podem levar várias horas para atingir o valor estacionário.

Figura 2.2 - Esquema de medida do método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A o amperímetro e S a amostra.

Figura 2.3 - Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução.

A partir da corrente ôhmica (ou estacionária), a condutividade pode ser determinada usando a seguinte expressão:

$$\sigma = J_c / E \quad (2.3)$$

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

$$E = V/L \quad (2.4)$$

Supondo que A seja a área do eletrodo, a densidade de corrente também pode ser escrita como:

$$J_c = I_0 / A \quad (2.5)$$

Substituindo as equações (2.5) e (2.4) em (2.3), tem-se:

$$\sigma = \frac{I_0 L}{A V} \quad (2.6)$$

que é a equação usada para determinar a condutividade elétrica.

2.2.2.1 Sistema de medida de duas pontas

As medidas de corrente pelo método de duas pontas foram feitas em um sistema para medida de correntes termo estimuladas (TSC) fabricado pela Toyoseiki, o qual está esquematizado na figura 2.4. O eletrodo superior e inferior, são banhados a ouro. A resistência de aquecimento é blindada para evitar ruído nas medidas. Para medidas a baixa temperatura, usa-se o criostato com nitrogênio líquido de modo que a temperatura da amostra pode variar de aproximadamente 83K até 574K^[52]. Através do terminal vácuo/gás, pode-se fazer vácuo no sistema conectando-se a ele uma bomba de vácuo. A atmosfera que envolve a amostra pode também ser mudada simplesmente injetando gás no mesmo terminal. Para fazer as medidas com a blenda dopada, conectou-se nos eletrodos uma fonte de corrente, fabricada pela Keithley modelo 316. Esta fonte, ao mesmo tempo em que aplica tensão, mede corrente do circuito. O contrário também pode ser feito, isto é, aplicar corrente e medir tensão. No caso do polímero e de blendas não condutoras, usou-se uma fonte de tensão Keithley modelo 247, e um eletrômetro Keithley modelo 610 C. Para as medidas de

duas pontas geralmente, as amostras são metalizadas nas duas faces. No item 2.4, será descrito como é realizada a metalização.

Figura 2.4 - Sistema de TSC. Figura tirada do manual de instruções [52].

2.3 Condutividade induzida pela radiação (RIC)

Polímeros sintéticos, quando expostos à radiações ionizantes tais como raios-X, raios γ , etc., têm sua condutividade elétrica aumentada significativamente, dependendo da dose de irradiação. Este aumento é em geral chamado de condutividade induzida por radiação (RIC).

Quando um dielétrico sob a ação de um campo elétrico é irradiado, a corrente total é a superposição da corrente de absorção dielétrica, da corrente de condução e da corrente devida aos efeitos da irradiação no material.

A dependência da corrente com o tempo, e consequentemente da condutividade induzida, está esquematizada na figura 2.5. No primeiro estágio, aplica-se um campo elétrico até que a corrente atinja o valor estacionário. O tempo necessário para que isto ocorra denominou-se tempo de espera t_e . No segundo estágio, a radiação é então aplicada por um determinado tempo t_r . A corrente medida é a superposição da corrente de condução e da corrente originada pela irradiação. No terceiro estágio, a irradiação é cessada e é feita a medida da corrente atrasada induzida pela irradiação superposta com a corrente de condução. Logicamente, para se obter a corrente devida apenas ao efeito da irradiação, a corrente de condução deve ser descontada. No caso da PANI, o tempo de espera foi relativamente grande, pois mesmo após várias horas de campo aplicado, a corrente continuava diminuindo. Sendo assim, padronizou-se como tempo de espera 4 horas e a curva de corrente foi então extrapolada para a subtração da componente somente devida a irradiação.

Figura 2.5 - Esquema da medida de corrente induzida por irradiação de raios- X. 0 - t_e tempo de espera; t_e - t_r tempo de irradiação; t_r - t_d tempo da componente atrasada; E_0 campo elétrico aplicado.

Na figura 2.6, tem-se o diagrama de bloco do sistema de medidas empregando raios-X. A amostra (A) metalizada nas duas faces, como será descrito no

próximo item, é submetida a uma ddp fornecida por uma fonte de tensão contínua (F). O microcomputador faz a aquisição da corrente a qual é lida no eletrômetro (E), e também controla a temperatura da estufa através do controlador de potência (C_p). Com um sistema de bomba mecânica e bomba difusora acopladas é possível obter-se vácuo da ordem de 10^{-4} Torr, na estufa(S). A radiação de raios-X, atravessa a janela (J) de poli(terafetalato de etileno) (PET) e atinge a amostra. Uma descrição mais detalhada da estufa bem como do sistema de medida, pode ser encontrada na referência [53].

Os equipamentos usados foram: fonte de tensão Keithley modelo 246, eletrômetro Keithley modelo 610C, microcomputador Apple TK3000 modelo Iie.

O tubo de raio-X foi fabricado pela PHILIPS com anodo de tungstênio, modelo PW 2184/00. Em todas as medidas, a tensão de aceleração dos elétrons foi de 75 kV e a corrente fornecida ao tubo de 15 mA. Nesta condição, a energia média para os fótons primários foi em torno de 35 keV e a taxa de radiação por volta de 9,5 Gy/s^[53] (1 rad = 100 erg/g = 0,01 J/Kg = 0,01 Gy (gray)).

Figura 2.6 - Diagrama de bloco do sistema de medida de condutividade induzida por radiação. A- amostra, F-fonte de tensão, E- eletrômetro, A_p - Amplificador de tensão, A_t - amplificador de tensão do termopar, C_p - controlador de potência, S - estufa e RX-fonte de raios X.

2.4 Metalização das amostras

Para realização das medidas com o método de duas pontas, as amostras dopadas sempre foram metalizadas com ouro, por evaporação, nas duas faces para evitar oxidação, em um vácuo de aproximadamente 10^{-4} Torr. A evaporadora utilizada foi a fabricada pela Metal - Lux modelo MV 468 -78 UF. A área metalizada, em forma circular, foi por volta de $0,5 \text{ cm}^2$ e a área da amostra, sempre maior que $2,3 \text{ cm}^2$. A averiguação dos contatos foram feitos medindo a resistência entre dois pontos sobre a metalização.

Para as medidas de RIC as amostras foram metalizadas com alumínio nas duas faces, com uma área de aproximadamente $5,7 \text{ cm}^2$, segundo o mesmo procedimento descrito acima. Na figura 2.7, tem-se o desenho representativo para as amostras metalizadas para medidas de duas pontas (a), e para RIC (b).

Figura 2.7 - a- amostra metalizada em ambas as faces para medidas pelo método de duas pontas. b, amostras metalizadas em ambas as faces para as medidas de RIC.

2.5 Medidas de condutividade ac

2.5.1 Sistema de medida

As medidas de admitância, que foram usadas para obter a condutividade ac, foram realizadas com um impedancímetro fabricado pela HP modelo 4192A, acoplado ao sistema de TSC, mostrado na figura 2.4.

Para as medidas de admitância adotou-se o seguinte procedimento: primeiramente foram feitas medidas sem amostra com o circuito aberto, em várias temperaturas, para determinar a admitância parasita. Depois foram feitas as medidas de admitância com as amostras nas respectivas temperaturas. A admitância verdadeira, foi obtida usando as equações^[54]:

$$\begin{aligned} Y' &= Y'_m - Y'_p \\ Y'' &= Y''_m - Y''_p \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde Y'_m , Y''_m é a admitância real e imaginária, respectivamente, da amostra somada com a parasita, e Y'_p e Y''_p é a admitância parasita real e imaginária, respectivamente. Para a realização dessas medidas, as amostras foram metalizadas com ouro nas duas faces, como descrito no item 2.4.

2.5.2 Determinação da condutividade

Para um circuito sujeito a uma tensão alternada, a admitância pode ser escrita como:

$$Y^* = I/V \quad (2.8)$$

onde $Y^* = Y' + iY''$, sendo Y' e Y'' a admitância real e imaginária da amostra, respectivamente, I é a corrente na amostra e V a voltagem aplicada. Definindo a equação (2.6) para o formalismo complexo e usando a equação (2.8), tem-se;

$$\sigma^* = Y^* L / A \quad (2.9)$$

que pode ser escrita como

$$\sigma' = Y' L / A \quad (2.10)$$

e

$$\sigma'' = Y'' L / A \quad (2.11)$$

que são as expressões usadas para determinar a componente real e imaginária da condutividade.

2.6 Espectroscopia no UV-Vis-NIR

Os espectros na região ultravioleta-visível-infravermelho próximo foram obtidos através de um espectrofotômetro marca VARIAN CARY modelo 2315. Os filmes foram analisados sobre lâminas de quartzo. Para referência foi utilizada uma lâmina de quartzo.

2.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um sistema da DuPONT, modelo 2000 com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera dinâmica de nitrogênio em uma faixa de 30 a 400°C.

2.8 Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro marca RIGAKU-ROTOFLEX modelo RV-200B com comprimento de onda característico do cobre $K\alpha$ Cu igual a 1,54 Å, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 35°. As amostras analisadas estavam na forma de filmes.

2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

2.10 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento NETZSCH modelo TG209 no intervalo de 15°C à 650°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, usando nitrogênio como gás de arraste.

2.11 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE foram realizados em um espectrômetro VARIAN linha E da série Century, feitos à temperatura ambiente. As amostras analisadas estavam na forma de filmes.

CAPÍTULO 3

Síntese química das polianilinas e preparação das blendas

3.1 Introdução

A síntese da polianilina e seus derivados pode ser feita via um processo químico ou eletroquímico. Com a síntese eletroquímica, é possível obter-se filmes finos sobre um substrato inerte, sem a presença de agente oxidante e catalisador. Entretanto esse método tem a desvantagem, de quando se deseja obter um filme auto-sustentável, torna-se difícil a remoção do filme do eletrodo de trabalho, além do polímero geralmente possuir baixo peso molecular^[55].

A síntese química tem a vantagem de produzir o polímero com alto peso molecular, na forma de pó e dopado. Sendo assim, filmes auto-sustentáveis podem ser então produzidos, como será descrito nesse capítulo. Uma grande variedade de agentes oxidantes e meio ácidos, podem ser usados na síntese química da polianilina^[7,56]. Geralmente a rota de síntese usada é a que foi realizada por MacDiarmid et al.^[57] onde obtiveram uma polianilina analiticamente pura (>99%) utilizando o monômero em excesso, com uma razão molar entre agente oxidante persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e monômero igual a 0,25. A solução aquosa utilizada foi de HCl 1,0M. Neste trabalho, a polianilina e seu derivado a poli(o-metoxianilina), foram sintetizados quimicamente de maneira análoga ao método usado por MacDiarmid^[57] e que será apresentado a seguir.

3.2 Síntese química da PANI e POMA

Os produtos utilizados na síntese química da PANI e POMA tais como: ácidos, bases e agente oxidante, foram adquiridos da MERCK e Aldrich e foram usados conforme recebidos. Os monômeros anilina ($C_6H_5NH_2$) e anisidina ($C_6H_4N-OCH_3$) foram adquiridos da Aldrich e Riedel, respectivamente e destilados sob vácuo para purificação.

A síntese química da PANI e POMA foram realizadas usando monômero em excesso^[57,58] com a razão molar monômero/oxidante de 4:1. Primeiramente em 300 mL de solução aquosa de HCl 1,0M, dissolveu-se 20 mL do monômero de anilina (ou 28 mL do monômero de anisidina para a POMA) e a solução foi resfriada a 0°C. Em outro bequer contendo 200 mL de solução aquosa de HCl 1,0M, dissolveu-se 11,5 g do agente oxidante persulfato de amônio $(NH_4)_2S_2O_8$ e a solução também foi esfriada a 0°C. Após resfriadas as soluções, adicionou-se lentamente, a solução contendo agente oxidante à solução contendo o monômero, mantendo sempre sob agitação constante à temperatura entre 0 e 2 °C. Após 2 horas (ou 4 horas para o derivado) de reação, a solução foi filtrada em um funil de Buchner e lavada com solução aquosa de HCl 1,0M (acetona para a POMA) até que o resíduo da lavagem se tornasse incolor. Para isso, era utilizado aproximadamente 2 litros da solução aquosa. O produto assim obtido, apresenta-se na forma de pó, de cor verde escura, característico do estado condutor (sal de esmeraldina). Para a desdopagem, misturou-se o sal de esmeraldina numa solução básica de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1M que foi deixada sob agitação constante à temperatura ambiente por 16 horas. Em seguida, a solução foi filtrada e lavada com NH_4OH 0,1M (acetona para a POMA) até que o resíduo ficasse incolor. Nesse estágio, o pó apresenta uma cor azul escuro, característica do polímero no estado não dopado (base esmeraldina). O pó desdopado foi então secado num dessecador sob vácuo por aproximadamente 24 horas. A PANI obtida por este caminho apresenta um peso molecular médio (M_w) de aproximadamente 53.000 e a POMA de 30.000 g/mol, como descrito na literatura^[55,59]. Na figura 3.1 tem-se o diagrama esquemático da síntese.

Figura 3.1 - Diagrama esquemático da síntese química da PANI e POMA.
Referência [50]

3.3 Preparação dos filmes de polianilina por “casting”

Os filmes auto-sustentáveis de PANI foram obtidos pelo método de “casting”. O solvente usado foi N-metil pirrolidona (NMP) adquirido da MERCK com grau para análise e usado como recebido. Primeiramente a polianilina no estado não dopada, foi adicionada lentamente ao NMP sob agitação constante. A concentração final da solução foi de 2g/dL. Aproximadamente 2,5 mL da solução foi espalhada na superfície de lâminas de vidro de 7,5 x 2,5 cm previamente aquecidas à 55°C no interior de uma estufa. As lâminas permaneceram no interior da estufa (com exaustão), a esta temperatura, durante aproximadamente 12 horas, para evaporação

do solvente. Após esse período, as lâminas com os filmes aderido em sua superfície, foram imersas em água na temperatura ambiente e deixadas por aproximadamente 5 minutos, tempo suficiente para os filmes desprenderem do vidro. Em seguida, esses filmes foram colocados entre folhas de papel toalha e esta folha entre placas de vidro na temperatura ambiente, por aproximadamente 10 horas, para garantir sua planaridade. Dessa forma, foram obtidas amostras de aproximadamente 25 μ m de espessura.

3.4 Preparação das blendas

3.4.1 Introdução

Como foi dito no capítulo I (item 1.5), vários são os métodos para obtenção das blendas poliméricas. O método usado neste trabalho foi o de “casting”. O polímero condutor (POMA) foi sintetizado como descrito anteriormente. O copolímero P(VDF-TrFE), na composição 60/40mol %, foi adquirido da Atochem na forma de grânulos. Os solventes e os ácidos foram usados sem nenhum tratamento prévio.

3.4.2 Blendas com polianilinas

Para a investigação das condições que permitissem a obtenção de filmes, primeiramente foram realizados testes de solubilidade da PANI, da POMA e do copolímero, para alguns solventes. Os testes foram feitos, colocando-se certa quantidade de solvente em um bequer e, em seguida, adicionando-se pequena quantidade de polímero numa concentração polímero/solvente que variou entre 1 a 5g/dL, à temperatura ambiente. Essas soluções foram colocadas em agitação por até 5 horas. Após esse tempo, a solução foi filtrada em filtro de papel, posteriormente secada e pesada, para a determinação da quantidade de polímero não solubilizado. O resultado está apresentado na tabela 3.1, onde podemos ver que, tanto o copolímero, como a PANI e a POMA, solubilizaram em N-metil pirrolidona (NMP). A PANI

solubilizou parcialmente em dimetilformamida (DMF). Foi considerado parcialmente solúvel, quando 20 a 90% do polímero foi solubilizado, e considerado não solubilizado quando essa porcentagem foi de 0 a 20%. Em *m*-Cresol, tanto a PANI quanto a POMA solubilizaram, exceto o copolímero, mesmo elevando-se a temperatura. Em clorofórmio o copolímero e a PANI não solubilizaram.

Tabela 3.1- Solventes para o copolímero, PANI e POMA. S- solúvel. N- não solúvel. P-parcialmente solúvel

<i>Polímero</i>	<i>NMP</i>	<i>m-Cresol</i>	<i>DMF</i>	<i>CH₃Cl</i>
P(VDF / TrFE)	S	N	S	N
PANI	S	S	P	N
POMA	S	S	S	S

3.4.3 **Blendas de P(VDF - TrFE) com PANI**

Blendas condutoras obtidas por solução (casting), podem ser preparadas, a princípio, por três processos: a) dopar o polímero condutor em solução, antes de fazer a mistura com o polímero isolante, b) fazer a mistura dos polímeros e depois dopar em solução e c) fazer o filme da mistura dos polímeros e depois dopar por imersão em solução ácido aquosa.

A primeira tentativa foi obter uma blenda de copolímero e PANI, dissolvendo o copolímero em NMP (e também em DMF), e a PANI em *m*-cresol. A tentativa de usar o sistema PANI /*m*-cresol, foi devido ao fato de que filmes obtidos desse sistema apresentaram alta condutividade quando dopados com o ácido adequado^[26,60]. Para obter as blendas, tanto o copolímero como a PANI foram dissolvidos separadamente (soluções estoques) e depois misturadas nas proporções desejadas. Várias condições como temperatura, concentração das soluções estoques, dopagem do polímero antes e depois da mistura, foram testadas. O resultado não foi satisfatório uma vez que na mistura dos polímeros, sempre ocorreu aglomeração do copolímero, não ocorrendo a miscibilidade entre os materiais. Mudou-se o solvente para a PANI, isto é, usou-se o mesmo que solubilizava o copolímero (NMP). Várias condições de preparação como temperatura e concentração das soluções estoques foram testadas. O filme obtido foi bastante heterogêneo, formando basicamente duas

fases, ficando a polianilina dispersa sobre o filme do copolímero. Isto está de acordo com o fato da cadeia da polianilina ser apolar e não ter afinidade com a cadeia do copolímero que contém flúor. Com a polianilina dopada com CSA e TSA, antes da mistura, foram obtidas as blendas. A miscibilidade foi então melhorada, mas a condutividade dos filmes continuou baixa. Uma outra alternativa foi usar um derivado da polianilina substituída com grupo polar, a POMA. Como já foi visto, a POMA apresenta um grupo polar metoxi e a miscibilidade e compatibilidade foi então significativamente melhorada como será descrito abaixo.

3.4.4 Blendas de P(VDF - TrFE) com POMA

Após várias tentativas, sem sucesso, para a obtenção de filmes de PANI com o copolímero, com propriedades mecânicas e elétricas satisfatórias, passou-se a usar a POMA como polímero condutor. Filmes flexíveis homogêneos com boas propriedades mecânicas e elétricas foram então obtidos. Uma diferença na condutividade foi verificada quando os filmes foram obtidos com diferentes solventes. Para o solvente NMP, a condutividade do filme foi aproximadamente duas ordens de grandeza menor que o obtido da solução de DMF. Sendo assim, optou-se em fazer os filmes usando como solvente o DMF. A seguir será apresentada a melhor condição de preparo e procedimento encontrado, para obtenção dos filmes.

Primeiramente dissolveu-se o copolímero em DMF, à temperatura ambiente, numa concentração de 10g/dL. Separadamente, dissolveu-se o polímero condutor, POMA, também em DMF a 2g/dL. Em seguida, a solução contendo POMA foi dopada com ácido. A dopagem feita sempre foi a máxima, ou seja, 0,5 mol de ácido para cada 1mol da unidade repetitiva da POMA, uma vez que esta contém apenas dois nitrogênios imina possíveis de serem protonados. Para obter a composição desejada da blenda, misturou-se essas soluções em diferentes proporções. Salienta-se, que a massa do ácido não está incluída na porcentagem de POMA na blenda, isto é, numa blenda 80/20, os 20% corresponde a massa da POMA, não levando em conta a massa do ácido usado para a sua dopagem. Os filmes

das blendas foram obtidos por “casting” como descrito no item 3.3, sendo 70°C e 1 hora a temperatura e o tempo de evaporação do solvente, respectivamente. Na figura 3.2 é apresentado um esquema em bloco do procedimento usado para obter os filmes da blenda.

Figura 3.2 - Esquema do procedimento para obtenção dos filmes.

A espessura dos filmes dependerá da quantidade de solução que é colocada sobre a superfície das lâminas de vidro e também das proporções dos polímeros na blenda.

CAPÍTULO 4

Caracterização das blendas

4.1 Introdução

Como foi mostrado no capítulo 3, blendas condutoras flexíveis de P(VDF-TrFE)/POMA, foram obtidas para diferentes composições de polímero condutor na blenda. Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização morfológica e elétricas de tais blendas.

4.2 Condutividade elétrica em função do tempo de evaporação do solvente

Foi estudada a estabilidade da condutividade elétrica para a blenda na composição 75/25 em função do tempo. Para isso, a blenda dopada com TSA sobre a lâmina de vidro, foi deixada numa estufa com circulação de ar à temperatura de 70°C por até 40 horas. A condutividade elétrica, que foi medida pelo método de 4 pontas, praticamente não variou em função do tempo durante o tratamento térmico como ilustra a figura 4.1. Esse comportamento serviu para certificar que o tempo de uma hora é suficiente para que o filme tenha uma condutividade que não é influenciada com a presença de solvente, caso ainda haja no filme, porém salienta-se que este tempo vai depender da exaustão da estufa. Foram testadas também temperaturas de evaporação superiores à 70°C, mas os filmes obtidos não foram tão bons. Provavelmente deva ocorrer uma mudança estrutural na blenda. Para temperatura abaixo de 70°C os filmes obtidos foram de boa qualidade, apresentando a mesma

condutividade que os obtidos à 70°C. Nesse caso a evaporação do solvente é mais lenta.

Figura 4.1 - Estabilidade da condutividade elétrica para a blenda 75/25, dopada com TSA.

4.3 Condutividade elétrica

Foram preparadas blendas com diferentes composições como descrito no capítulo 3 (item 3.4.4) e dopadas com diferentes ácidos e a sua condutividade medida pelo método de 4 pontas. Na figura 4.2, tem-se o resultado da condutividade elétrica em função do conteúdo de POMA, dopada com os ácidos: TFA, TSA e CSA.

Observa-se que a condutividade aumenta com o conteúdo de POMA até a porcentagem de aproximadamente 25% e, a partir deste valor, a condutividade tende a um valor constante. Para uma quantidade pequena ($\approx 1\%$) de polímero condutor na blenda, ocorreu um aumento considerável da condutividade em relação ao copolímero puro que é $\approx 10^{-12}$ S/cm (figura 4.3). Blendas com valores altos de condutividade e com pouco conteúdo de polímero condutor, são bastante desejáveis, pois as características do polímero isolante não são muito alteradas. Dos três ácidos usados para dopagem, o TSA apresentou maiores valores de condutividade, atingindo

valores da mesma ordem de grandeza do polímero condutor dopado. Com o aumento do polímero condutor na blenda, observou-se que a propriedade mecânica altera-se. Para as composições acima de 40% os filmes ficam bastante quebradiços.

Figura 4.2- Condutividade elétrica em função do conteúdo de POMA na blenda, dopada com três ácidos diferentes.

Figura 4.3 - Condutividade elétrica em função do conteúdo de POMA na blenda dopada com TSA.

4.4 Difratoograma de raios-X

Na figura 4.4, é apresentado o difratograma de raios-X para várias composições da blenda, assim como de seus constituintes puros. Como mostra a curva (a), a POMA não dopada apresenta um padrão característico de um polímero amorfo^[59]; para a POMA dopada com TSA, curva (b), aparece um pico intenso em $2\theta \approx 7^\circ$, indicando regiões mais ordenadas. O copolímero (curva c) apresenta um pico em $2\theta \approx 20^\circ$, semelhante aos obtidos para o PVDF- β ^[61]. Assim, o filme produzido cristaliza-se na fase ferroelétrica (fase β)^[30]. Esta fase é interessante por apresentar atividades piezo e piroelétricas. Nota-se que esse pico também foi observado nas blendas para todas as composições. Para a blenda 80/20, curva (e), os picos cristalinos e o halo amorfo, característicos da POMA dopada, podem ser notados. O fato do pico de difração da POMA e do copolímero aparecerem no difratograma da blenda, indica que o polímero condutor deve formar uma outra fase ordenada dentro da blenda, localizada nas regiões amorfas ou na interface amorfa-cristalina do copolímero.

4.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A figura 4.5 ilustra os termogramas de DSC dos filmes de copolímero e da blenda 80/20 dopada e não dopada com TSA. Para o copolímero, curva (a), dois picos endotérmicos são observados. O primeiro em torno de 90°C é atribuído à transição de Curie^[30], enquanto que o segundo, aproximadamente a 150°C , é atribuído a fusão da estrutura cristalina^[62], concordando com o observado no difratograma de raios-X. Estes dois picos também aparecem nas medidas realizadas com a blenda dopada, curva (b), e não dopada, curva (c). Observa-se que a transição de fase ferroelétrica (polar) para paraelétrica (apolar) continua sendo observada para a blenda. Para a blenda dopada, curva (b) além dos dois picos endotérmicos, aparece um terceiro pico largo exotérmico, em torno de 260°C . Esta transição foi observada por Wei et al.^[63] em filmes de PANI e também por Malmonge^[50] em blendas de

PVDF/POMA, o qual é atribuído à degradação térmica da PANI (e da POMA) pela formação de ligações cruzadas.

Figura 4.4- Difratoograma de raios-X dos filmes: a) POMA não dopada; b) POMA dopada com TSA; c) copolímero P(VDF /TrFE)(60-40); d) P(VDF /TrFE)/POMA-TSA 99/1; e) P(VDF /TrFE)/POMA-TSA 80/20.

Figura 4.5 - Termogramas de DSC dos filmes: a) P(VDF-TrFE)(60-40); b) P(VDF-TrFE)/ POMA-TSA(80/20); c) P(VDF-TrFE)/POMA(80/20) não dopada.

4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na figura 4.6 tem-se os resultados das análises de TGA para POMA dopada com TSA, para um filme do P(VDF - TrFE), para uma blenda P(VDF - TrFE)/POMA(90/10) e para a mesma blenda dopada com TSA. Nota-se que para o copolímero (curva a) praticamente não ocorre perda de massa até aproximadamente 400°C. Porém, entre 400°C e 500°C, ocorre uma perda de massa da ordem de 86%, a qual pode ser atribuída à degradação do copolímero. Para a POMA-TSA (curva d), ocorre uma perda de massa de aproximadamente 8%, para uma temperatura ao redor de 100°C, provavelmente esta perda é devido à volatilização das moléculas de água. Análises de TGA para a PANI dopada com HCl, TSA, H₂SO₄, mostraram que, à essa temperatura ocorre perda de moléculas de água^[64-67]. Novamente outra perda de massa é observada à partir de 250°C que pode ser atribuída à saída do solvente e do dopante em analogia ao que ocorre para a PANI^[64-69].

Figura 4.6 - Curvas termogravimétricas de filmes (a) do copolímero, (b) da blenda 90/10, (c) da blenda 90/10 dopada com TSA e (d) da POMA-TSA.

Para a blenda (curva b), uma perda contínua de massa é observada acima de 150°C sendo bastante acentuada entre 400°C e 500°C. Para a blenda dopada (curva c) a pequena perda de massa, observada próximo de 100°C, pode ser atribuída à saída de água. Uma outra perda de massa ocorre numa faixa de 220°C à 300°C, e essa perda pode ser atribuída a saída de solvente e do dopante. Para temperaturas maiores começa a ocorrer degradação da blenda.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na figura 4.7 tem-se a fotografia de um filme de copolímero, que foi obtido pelo método de “casting” seguindo o mesmo procedimento e em condições usadas para obter as blendas condutoras, como descrito no item 3.4.4 do capítulo 3. Nota-se que nenhuma morfologia definida foi observada na superfície desse filme.

Figura 4.7- Fotografia obtida por MEV do filme do copolímero P(VDF - TrFE).

Na figura 4.8 (a) e (b), tem-se as fotografias de uma blenda 80/20 de P(VDF - TrFE)/PANI, obtida pelo método de “casting” onde o solvente usado foi

NMP. Observa-se que a polianilina está praticamente sobre o filme de copolímero formando duas fases, como foi comentado no item 3.4.3. Já para as blendas de P(VDF - TrFE)/POMA dopada com TSA, isto não ocorre, como ilustra a figura 4.9, obtida de uma blenda na composição 80/20 dopada e a figura 4.10, obtida de uma blenda 75/25, também dopada. O que se observa é o aparecimento de fibrilas. Comparando a figura 4.7 com a 4.9, nota-se que as fibrilas estão associadas com a presença de POMA-TSA e que aumentam de quantidade com o aumento do conteúdo de POMA-TSA na blenda, que pode ser verificado comparando a figura 4.11, obtida de uma blenda 90/10 dopada, com a figura 4.10. Na figura 4.12, tem-se a fotografia obtida de uma blenda 90/10 que foi deixada por 80 horas numa solução de NH_4OH 0,1M, para ser desdopada, e depois foi deixada em *m*-cresol por mais 80 horas para extração da POMA da blenda. Observa-se pequenos “buracos” deixados pela POMA.

(a)

Figura 4.8- Fotografia obtida por MEV da blenda P(VDF - TrFE)/PANI (75/25). a) amplificação de 100x. b)amplificação de 500x.

Figura 4.9 - Fotografia obtida por MEV de uma blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (80/20) dopada com TSA.

Figura 4.10 - Fotografia obtida por MEV de uma blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (75/25) dopada com TSA.

Figura 4.11 - Fotografia obtida por MEV de uma blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (90/10) dopada com TSA.

Figura 4.12 Fotografia obtida por MEV de uma blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (90/10)-TSA, desdopada e a POMA extraída com m-cresol.

Este mesmo tipo de morfologia e comportamento também foi observado por Malmonge^[50] para blendas de PVDF/POMA dopadas com TSA. Malmonge observou também que as fibrilas não eram apenas superficiais mas estendiam-se para o volume e que a desdopagem da blenda, pela solução básica NH₄OH, não altera a morfologia das blendas.

CAPÍTULO 5

Efeito da radiação ionizante sobre polianilinas

5.1 Introdução

A partir da descoberta do cinto de Van Allen ^[70], tem sido grande o avanço nas pesquisas sobre o efeito das radiações ionizantes sobre os materiais. Com o avanço na conquista espacial, cada vez mais se faz necessário o conhecimento dos efeitos das radiações sobre adesivos, lubrificantes, metais, tintas, termoplásticos, etc.^[70]. O conhecimento desses efeitos sobre “chips” é de suma importância principalmente para satélites e aviões^[71]. Esse estudo não pode ficar limitado apenas ao ambiente espacial, mas deve ser também considerado na terra, para que esses conhecimentos possam ser aplicados também no caso, por exemplo, das usinas nucleares.

Quando o polímero é exposto à radiações de alta energia, ele sofre várias mudanças estruturais. Geralmente ocorrem cisões da cadeia principal, formando vários radicais livres e, podendo se recombinar ou formar ligações cruzadas^[72], modificando assim, as propriedades mecânicas, óticas^[70], elétricas^[73], etc.

Alguns trabalhos são encontrados na literatura mostrando o efeito de radiações tanto de alta como de baixa energia, na condutividade elétrica de polímeros condutores, principalmente em polianilina. QI Yao^[74] et al., investigaram os efeitos sobre a condutividade bem como na morfologia, em pastilhas de polianilina submetidas ao bombardeamento com feixes de prótons de baixa^[74] (30keV) e alta energia^[75] (35MeV). Para baixa energia, eles observaram que a condutividade decresce de 2,6 para 0,77 S/cm, à medida que a dose de irradiação aumenta e para alta energia a condutividade que era de 0,72 S/cm, antes de ser

irradiada, passou para 0,62 S/cm, após ser submetida a dose de 27,9 MGy em temperatura ambiente sob vácuo. Wolszczark^[76] et alii, verificaram que a condutividade de pastilhas de polianilina condutora (sal de esmeraldina), quando irradiadas com radiação γ , decresce com o aumento da dose de irradiação, quando preparada na forma isolante (base esmeraldina) e irradiada com raios γ nas condições ambiente, a condutividade aumenta em poucas ordens de grandeza. Angelopoulos^[77] et al., apresentaram um novo método de induzir condutividade na polianilina, que é por irradiação de feixe de elétrons ou fotoquimicamente. Eles verificaram que sal onio (trifeniosulfonio hexafluoroantimonato) pode ser misturado com polianilina e sob radiação, esse sal decompõe-se gerando ácido protônico, que atua como um dopante *in-situ* para a polianilina, com a condutividade chegando por volta de $\approx 0,1$ S/cm.

Neste capítulo será apresentado, o estudo que realizamos sobre a influência da radiação de raios-x na condutividade e morfologia da PANI e POMA, em diferentes condições.

5.2 Efeito da radiação-x sobre o espectro de absorção da PANI e POMA

5.2.1 Preparação das amostras

A polianilina foi primeiramente dissolvida em NMP ficando a solução final numa concentração 0,1% aproximadamente. Em seguida, após a filtragem da solução, aproximadamente 0,3mL (dessa solução) foi espalhada sobre uma lâmina de quartzo de 46 x 14 mm, que se encontrava dentro de uma estufa com exaustão e temperatura de 55°C. As lâminas (com a solução sobre a superfície) permaneceram a esta temperatura por aproximadamente 10 horas, para evaporação do solvente. Os filmes transparentes, assim obtidos sobre a lâmina de quartzo, apresentaram a cor azul claro.

Os filmes de POMA sobre lâminas de quartzo foram obtidos da seguinte maneira. Cerca de aproximadamente 0,3 a 0,4 mL de solução de POMA dissolvida em clorofórmio numa concentração aproximadamente de 0,1%, foram espalhadas em lâminas de quartzo que encontrava-se dentro de um dessecador. Em seguida, o dessecador foi fechado e deixado um pequeno orifício na válvula da tampa para permitir a evaporação lenta do clorofórmio. Após 15 horas aproximadamente, as lâminas foram retiradas do dessecador e armazenadas em placas de Petri, para o uso. Os filmes assim obtidos, também eram transparentes apresentando uma cor azul claro. A evaporação lenta do solvente, evita que os filmes fiquem quebradiços sobre a lâmina de quartzo.

5.2.2 Espectro de absorção da PANI irradiada.

Na figura 5.1, tem-se o espectro de absorção na região UV-vis-NIR, do filme de PANI, depositado em lâmina de quartzo. A curva (a), apresenta o espectro UV-vis-NIR para a PANI não irradiada. Pode-se observar duas bandas de absorção, uma por volta de 600 nm atribuído a transição excitônica e a outra em aproximadamente 320 nm, atribuído a transição $\pi - \pi^*$. A curva c, apresenta o espectro de absorção para a PANI que foi exposta a radiação de raios-X numa dose de 171 kGy em ambiente com umidade relativa de aproximadamente 60%. A taxa de radiação usada foi de 9,5 Gy/s. Um pico largo de absorção é notado tendo seu máximo por volta de 850 nm além das bandas de absorção em ≈ 440 nm e ≈ 320 nm. Este comportamento é característico de dopagem^[27,59]. Após a irradiação o filme apresentou a cor verde. A curva (b) foi obtida com a amostra de PANI, também submetida a dose de 171 kGy em atmosfera de O₂. Para tal foi feito vácuo ($\approx 10^{-2}$ Torr) no sistema contendo a amostra e em seguida foi injetado O₂. Observa-se apenas os picos associados com a energia de transição excitônica (≈ 600 nm) e a transição $\pi - \pi^*$ (≈ 320 nm). O filme permaneceu com a cor azul. Esse mesmo comportamento foi obtido irradiando a amostra sob vácuo de aproximadamente 10^{-4} Torr. Isto sugere que o processo de dopagem, observado na curva (c), depende do conteúdo de água da amostra. Outro fato que foi notado é que para as mesmas condições ambiente de umidade, filmes obtidos por solução, com menor concentração de PANI, o tempo

gasto para que ocorra a dopagem, sob irradiação, é menor quando comparado com um obtido de concentração maior de PANI (mais azul). Para filmes obtidos por solução da mesma concentração de PANI, foi notado também que o tempo gasto para a dopagem é menor quando o filme é irradiado em ambiente com umidade relativa maior. Nenhum desses resultados é apresentado aqui por não ter sido feito nenhum estudo sistemático.

Figura 5.1- Espectro UV-Vis-NIR da polianilina. (a) não irradiada, (b) irradiada com raios-X em O_2 e (c) em ambiente com $\approx 60\%$ de umidade.

Na figura 5.2, a curva (c), apresenta o espectro de absorção de um filme de PANI que havia sido irradiada, sendo posteriormente mergulhado em uma solução de NH_4OH 0,1 M por 3 minutos. Como pode ser visto, novamente o pico por volta de 600 nm, reaparece. O filme que previamente apresentava uma coloração verde, característica de dopagem, após imerso na solução básica, apresentou a cor azul, característica de não dopagem. Isto mostra que a dopagem via radiação X, é reversível como observado quando a PANI é protonada convencionalmente por ácidos inorgânicos. Observa-se ainda que a curva (c), não cai tão acentuadamente como a curva (a), acima de 800 nm. Este efeito é devido à não completa desdopagem do polímero, atribuído ao pouco tempo de imersão na solução básica para desdopagem. Verificou-se que para a desdopagem completa cerca de 40 minutos foi suficiente, como será mostrado adiante.

Figura 5.2- Espectro UV-Vis-NIR da polianilina. (a) não irradiada, (b) irradiada com raios -X em ambiente com $\approx 60\%$ de umidade e (c) desdopada em NH_4OH 0,1M.

Matveeva^[78] et al., mostraram através de análises termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial por varredura (DSC), que a matriz de PANI -EB contém: a) moléculas de água fracamente ligadas (pontes de hidrogênio), a qual pode ser retirada da matriz por um fluxo de nitrogênio seco; b) fortemente ligada, com energia de ligação de 15 - 18 kcal/mol, que pode ser retirada por aquecimento (70-150°C) e c) moléculas que são retiradas da matriz simultaneamente com a decomposição do polímero. Segundo a estimativa feita por Matveeva^[78], a quantidade máxima de água que pode ser absorvida (assumindo que cada centro de anilina esteja “ligado” com uma molécula de água) pela PANI- EB, seria de 16,23% em peso, valor este próximo ao que eles encontraram experimentalmente (13 - 15% em peso). Sendo assim, tanto os nitrogênios amina e imina estariam “ligados” com moléculas de água. Matveeva propôs então possíveis estruturas para a água absorvida pela matriz polimérica, as quais estão mostradas na figura 5.3. Ponte de hidrogênio pode se formar entre o próton do centro amina e o átomo de oxigênio da água como mostra a representação da estrutura 1 da figura 5.3. Essa água pode ser retirada da estrutura polimérica pelo fluxo de nitrogênio seco a temperatura ambiente. Ponte de hidrogênio também pode formar-se entre o próton da água e o nitrogênio imina

(estrutura 2). Essa água sairia da matriz por aquecimento. As estruturas 3 e 4 são propostas para o caso em que são retiradas da matriz juntamente com a decomposição do polímero. Se nos basearmos por este modelo, somente as moléculas de água que estão ligadas por ponte de hidrogênio, estrutura 1 e 2, teriam grande contribuição para a protonação sob irradiação, uma vez que sob vácuo não foi observado protonação. No nosso caso a energia do raio-X utilizada foi de 35 keV, suficiente para quebrar a ligação O-H. Provavelmente a radiação quebra a ligação das moléculas de água, fazendo com que o hidrogênio protone o nitrogênio imina ficando o oxigênio ligado a um hidrogênio servindo de contra-íon.

Figura 5.3 - Possíveis estruturas de água absorvida em centros amina e imina em PANI-EB. Figura retirada da referência [78].

5.2.3 Espectro de absorção da POMA

Grande mudança no espectro de absorção na região UV-Vis-NIR, também foi observado para filmes de POMA quando submetidos a radiação de raios-X. Na figura 5.4, tem-se o espectro da POMA irradiada e não irradiada. A curva (a) é para o filme de POMA não irradiado. A curva (b) foi obtida após o filme ser submetido a uma dose de 230 kGy, em atmosfera com umidade relativa de aproximadamente 50%. A curva (c) foi obtida 16 horas após o filme ter sido irradiado. Durante este tempo o filme ficou guardado dentro de uma placa de Petri a temperatura ambiente. Novamente neste caso observa-se o deslocamento do pico para menor energia e o aparecimento do pico por volta de 420 nm, permanecendo ambos estáveis mesmo após diversas horas de observação (curva c).

Figura 5.4- Espectro UV-Vis-NIR da POMA, (a) não irradiada, (b) irradiada com raios-X com uma dose de 230 kGy em atmosfera ambiente com 50% de umidade relativa e, (c) após 16h de ter sido irradiada.

O filme de POMA irradiado, que apresentou a cor verde, também foi desdopado na presença da solução básica de NH_4OH 0,1M. Este resultado é apresentado na figura 5.5. A curva (b) mostra o espectro de absorção para a amostra irradiada e imersa na solução básica de NH_4OH 0,1M por um minuto. Este tempo já é suficiente para que a amostra fique azul, consequentemente o pico em 620 nm

reaparece, mostrando que o polímero ficou desdopado. A pequena “saliência” que aparece acima de 800 nm é devido ao pouco tempo de desdopagem, como pode ser comparado com a curva (c) que ficou desdopando por 44 minutos onde o ombro diminuiu. A curva (a), do polímero sem ser irradiado, é a mesma curva (a) da figura 5.4, e é novamente apresentada aqui para efeito de comparação.

Figura 5.5. Espectro UV-Vis-NIR da POMA. Curva (a), para amostra não irradiada, curva (b) para amostra submetida a uma dose de 222 kGy e desdopada em solução de NH_4OH 0,1M por um minuto e curva (c) desdopada por 44 minutos.

Como foi comentado para a PANI (item 5.2.2), também para filmes de POMA, o espectro de absorção não se altera quando o filme é irradiado sob vácuo. Isto é verificado, quando compara-se a curva (a) e a curva (b) da figura 5.6. A curva (a) é o espectro de absorção de uma amostra não irradiada, enquanto que a curva (b) é de uma amostra irradiada com uma dose de 188 kGy sob vácuo de 10^{-4} Torr, aproximadamente. Para a POMA também foi verificado que o tempo de protonação vai depender da concentração da POMA e da umidade relativa do meio.

Figura 5.6 - Espectro de absorção UV-vis-NIR da POMA. Curva (a), amostra sem ser irradiada. Curva (b), amostra irradiada com uma dose de 188 kGy sob vácuo de 10^{-4} Torr. As curvas foram obtidas de amostras diferentes.

5.2.4 Teste de solubilidade de filmes de PANI irradiados

É conhecido que as polianilinas convencionalmente dopadas com ácidos inorgânicos não solubilizam em muitos solventes orgânicos, isto é a solubilidade decresce com a dopagem. Testes de solubilidade também foram realizados com os filmes irradiados. Para isto, deixou-se a lâmina de quartzo com o filme irradiado, imerso no solvente NMP. Após algumas horas, verificou-se que o polímero não tinha dissolvido, mostrando que o filme também não solubiliza quando dopado por irradiação. Em outro experimento, deixou o polímero irradiado por 40 minutos numa solução de NH_4OH 0,1M para desdopagem. O filme, que passou a ter a cor azul, foi então imerso novamente no solvente NMP. Paralelamente um outro filme que não havia sido irradiado, feito nas mesmas condições que o irradiado, foi colocado em outro bequer contendo também solvente NMP, para efeito de comparação. Após uma hora a solução que continha o filme irradiado estava transparente enquanto a outra estava azul, isto é, parte do filme tinha solubilizado. Este resultado, mostra que

a irradiação torna o polímero menos solúvel. Isto geralmente ocorre devido as ligações cruzadas que geralmente são formadas quando um polímero é submetido a radiação ionizante^[79].

5.3 Efeito da radiação sobre a condutividade elétrica da PANI

Um filme de PANI foi preparado, como descrito acima no item 5.2.1, e submetido a uma dose de 185 kGy em ambiente com umidade relativa por volta de 70%. A figura 5.7 apresenta o gráfico da condutividade em função do tempo após a irradiação para esta amostra. A condutividade foi medida pelo método de 4 pontas. Logo após a irradiação o valor encontrado foi de aproximadamente 5×10^{-1} S/cm, que decaiu para 4×10^{-2} S/cm após 22 dias, estabilizando nesse valor.

Figura 5.7 - Variação da condutividade em função do tempo pós irradiação para uma amostra fina de PANI, submetida à uma dose de 185 kGy.

Foram também realizadas medidas de condutividade em amostras de PANI previamente dopada e submetidas a várias doses de irradiação. Para tal, na superfície de uma lâmina de quartzo deixada previamente numa estufa de temperatura controlada, foi espalhado 0,5 mL de solução de PANI dissolvida em NMP na concentração de 1%. Para evaporar o solvente, a temperatura da estufa foi elevada para 55°C, permanecendo assim por 10 horas. Em seguida a lâmina foi retirada e após esfriar, foi deixada dentro de um bequer contendo solução de HCl 1,0M para dopagem. Após 3 minutos a lâmina foi retirada e colocada num dessecador. Depois de duas horas em vácuo dinâmico, a lâmina foi retirada e a condutividade do filme foi medida pelo método de 4 pontas. A condutividade obtida foi de aproximadamente 11 S/cm. Em seguida para averiguar a variação da condutividade em função da dose de irradiação, o filme foi submetido a uma dose de irradiação de 171 kGy em condições ambiente e a condutividade outra vez foi medida logo após a irradiação. Novamente a amostra foi submetida a outra dose de irradiação e a condutividade medida. Esse procedimento foi feito várias vezes para diferentes doses. O resultado da dependência da condutividade relativa em função da dose está apresentado na figura 5.8. Como pode ser visto, a condutividade cai à medida em que a dose de irradiação aumenta. Este mesmo comportamento foi obtido por Wolszczak^[76] et al., usando radiação γ na polianilina. Segundo Wolszczak, a irradiação introduz defeitos na cadeia e esses defeitos criam barreiras para o movimento de portadores de cargas. Wolszczak supõe também que esses defeitos são responsáveis pela inomogeneidade das ligações cruzadas entre as cadeias, formadas pela radiação, resultando em uma desordem na distância entre elas, diminuindo assim a eficiência de migração intercadeias dos polarons e consequentemente diminuindo a condutividade. No nosso caso onde foi usado radiação X, radicais livres são criados. Isto pode ser visto pelo espectro de RPE, mostrado na figura 5.9, o qual foi obtido de um filme de PANI não dopado antes e logo após ser submetido a uma dose de 171 kGy, em condições ambiente. O filme de PANI foi preparado como descrito no capítulo 3 (item 3.3). Um sinal intenso é detectado na amostra irradiada quando comparada com a não irradiada. Certamente este sinal também tem a contribuição dos polarons formados pela protonação. Baseados nestes dados pode-se dizer que a

diminuição da condutividade para a PANI dopada pode ser explicada pela mudança estrutural como proposto por Wolszczak.

Figura 5.8- Influência da radiação X sobre a condutividade da polianilina dopada. $\sigma_0 = 11$ S/cm. Irradiada em condições ambiente.

Figura 5.9- Espectro de RPE para a polianilina. Curva (a) não irradiada e curva (b), submetida a uma dose de 171 kGy. A medida de RPE foi executada com potência de microondas de 230 mW à 9GHz. Tempo de varredura foi de 3 minutos.

5.4- Condutividade induzida por radiação ionizante.

5.4.1 - Introdução

As medidas apresentadas neste item tem o intuito de mostrar o efeito da radiação de raios-X, sobre a condutividade do polímero quando está sob a ação de um campo elétrico. Nenhum modelo será apresentado ou discutido.

5.4.2 - Medidas de corrente

Foram feitas algumas medidas de condutividade induzida por radiação (RIC) e também de sua componente atrasada (DRIC), em filmes de PANI, como foi descrito no capítulo 2 (item 2.3). Para tal as amostras foram preparadas como descrito no capítulo 3, item 3.3, e metalizadas como descrito no capítulo 2, item 2.4. O tempo de espera foi padronizado em 4 horas e a taxa de radiação usada foi de 9,5 Gy/s por 2 horas. Na figura 5.10 tem-se o espectro da corrente em função do tempo que é induzida pela radiação para duas amostras sob o mesmo campo elétrico, mas irradiadas em condições diferentes. A curva (a), foi obtida para a amostra irradiada a temperatura ambiente no ar e umidade relativa por volta de 64% e campo elétrico de 2 kV/cm. A curva (b), foi obtida para a amostra irradiada em vácuo ($\approx 10^{-4}$ Torr). Como é notado o comportamento da condutividade induzida para a amostra irradiada nas condições ambiente, é bem diferente daquela irradiada em vácuo. No vácuo, a corrente é praticamente constante dentro do intervalo de medida enquanto que no ar a corrente está sempre aumentando. Para campo elétrico maior (26 kV/cm), e irradiada em condições ambiente, um pequeno decréscimo na corrente é observado nos primeiros 10 minutos de irradiação como ilustra a figura 5.11. A partir desse tempo a corrente começa a crescer. A origem desse decréscimo não foi investigada.

Figura 5.10 - Corrente induzida por irradiação de raios-X. E= 2 kV/cm. Curva (a), irradiada em condições ambientais e curva (b), irradiada no vácuo.

Figura 5.11 - RIC em condições ambientais para um campo E=26kV/cm.

Alguns polímeros quando irradiados, apresentam um comportamento diferente dos apresentados pela PANI, como é o caso do PET, KAPTON e o copolímero P(VDF - TrFE) nas composições molares 60/40 e 70/30. Para estes polímeros, a intensidade da corrente de RIC obtida com a amostra sob vácuo, é maior

do que quando a amostra está em condições ambiente^[73,53]. Já para o PVDF, isto não ocorre, ou seja, a curva de RIC obtida em condições ambiente tem maior intensidade do que a obtida em vácuo como é mostrado na figura 5.12, tirada da referência [73]. Como ilustra a figura, a intensidade de corrente aumenta suavemente quando a amostra está sob vácuo e também quando em condições ambientais. Faria et alii [73], sugeriram que o aumento da corrente de RIC com o tempo, poderia ser explicado por um aumento da densidade de portadores e que nas condições ambiente teria também a contribuição da condução iônica. No caso da polianilina, acredita-se que somado aos portadores e à condução iônica, deve ser considerada também a condução atribuída a dopagem devido a presença de água. A corrente de RIC sempre aumenta nestas condições (curva (a) da figura 5.10), o que não ocorre quando em vácuo (curva (b) da figura 5.10).

Na figura 5.13, tem-se a curva de DRIC referente às curvas da figura 5.10. A curva (a), corresponde a DRIC da curva (a) da figura 5.10. Observa-se um decaimento lento, atingindo um valor de aproximadamente metade do seu valor inicial para um tempo duas vezes o da irradiação.

Figura 5.12- RIC em PVDF. Medida em vácuo, em ar com diferentes umidades, em Ar, N₂ e O₂. Gráfico retirado da referência [73].

Figura 5.13- Componente atrasada para a polianilina. Curva (a), em condições ambientais e curva (b) sob vácuo.

Para o PVDF, este decaimento é mais acentuado, atingindo um valor de aproximadamente 6% do valor inicial da corrente para um tempo menor que o da irradiação^[80]. Para o copolímero P(VDF - TrFE) na composição 60/40 e 70/30, também o decaimento da DRIC é bastante acentuado, com a corrente atingindo cerca de 10% do valor inicial para o tempo que foi o dobro do irradiado^[53]. Para a polianilina, a curva de DRIC obtida com a amostra sob vácuo, cai aproximadamente para zero como mostra a curva (b) da figura 5.13. Em condições ambiente isto não ocorre, como já foi mencionado. Acredita-se que o fato da corrente da DRIC da polianilina atingir valores mais altos para um tempo maior que o de irradiação, quando comparada com outros polímeros, seja devido a dopagem que ocorre quando a amostra é irradiada em condições ambiente.

CAPÍTULO 6

Considerações Teóricas

6.1 Introdução

Nos últimos anos têm ocorrido um interesse muito grande, no estudo das propriedades de transporte de portadores de carga em materiais amorfos. Em geral essas propriedades têm sido explicadas, por modelos de saltos de elétrons ou polarons, entre estados localizados distribuídos aleatoriamente em espaço e energia. Não é objetivo desta tese fazer um desenvolvimento das teorias relacionadas com a condutividade ac e dc. Entretanto para facilitar a interpretação dos resultados experimentais obtidos, apresentaremos um resumo do modelo de condução por “hopping” tanto em dc como ac. O leitor interessado nos detalhes, poderá consegui-lo na bibliografia indicada.

6.2 Condutividade contínua

Será visto neste item uma breve revisão do modelo de salto (“hopping”) e salto com a distância variável (“variable range hopping” (VRH)).

6.2.1 Condução por saltos e saltos com distância variável

O modelo de saltos com distância variável (VRH) proposto por Mott^[81] é bastante usado para explicar a condução elétrica em materiais amorfos. O modelo de Mott, tem como base o modelo proposto por Anderson^[82], o qual trata

matematicamente o problema de uma carga movendo-se em um potencial não periódico. Segundo Anderson, em relação a estrutura cristalina, a simetria é quebrada pela adição de um potencial aleatório $\frac{1}{2} V$ para cada poço de potencial, de uma rede cristalina, como mostram as figura 6.1 (a) e (b). Anderson supôs que o potencial V pode ter qualquer valor aleatório no intervalo de $\pm V_0$. Como consequência dessa quebra de simetria, a forma da borda da banda é alterada (figura 6.1 (a) e (b)). O modelo de Anderson prediz que para um elétron movendo-se em um potencial desordenado, todos os estados seriam localizados se V_0/B excedesse um valor crítico, o qual foi mostrado mais tarde ^[83] ser da ordem 2. B é a largura da banda na ausência de desordem. Mott^[84], mostrou que se V_0/B for menor que o valor crítico, os estados na borda da banda são localizados como ilustra a figura 6.2 (b). Mott também mostrou que não é possível estados localizados e delocalizado coexistirem para uma mesma energia. As energias E_c e E'_c separam os estados localizados dos não localizados e são chamadas borda de mobilidade (“mobility edge”).

Figura 6.1 - a) Poço de potencial de uma rede cristalina. b) Poço de potencial para a rede de Anderson. As respectivas densidade de estados também são mostradas. Referência [81].

Figura 6.2 - Esquema da densidade de estados do modelo de Anderson, mostrando os estados localizados e não localizados. E_C e E'_C são as energias que separam os estados localizados dos não localizados

A função de onda para o estado localizado, é localizada no espaço, decaindo com a distância segundo o termo $\exp(-\alpha r)$. A medida que E tende para E_C , α tende a zero.

Quando a energia de Fermi cai num intervalo de energias onde os estados são localizados, dois mecanismos de condução são possíveis^[81]:

O primeiro é a excitação do elétron para E_C . Nesse caso a condutividade é dada por:

$$\sigma = \sigma_{min} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (6.1)$$

sendo σ_{min} a condução metálica mínima, dada por^[84]

$$\sigma_{min} = const \cdot \frac{e^2}{\hbar a} \quad (6.2)$$

onde a é a distância entre átomos vizinhos. Essa forma de condução é normalmente predominante à alta temperatura.

O segundo mecanismo, é por salto de elétrons termicamente ativados. Neste caso, o elétron excitado termicamente pode pular de um estado localizado abaixo da energia de Fermi, para um outro acima da energia de Fermi (ver figura 6.3).

Figura 6.3 - Mecanismo de condução por salto. São mostrados dois saltos. Um de A para B e outro de B para C Referência [81].

A probabilidade por unidade de tempo para que ocorra um salto é dada pelo produto dos seguintes fatores^[81]:

- Fator de Boltzman $\exp(-W/kT)$, onde W é a diferença de energias entre os dois estados;
- Um fator de frequência ν_{ph} , que depende do espectro de fonons;
- Um fator que depende da superposição das funções de onda (fator de tunelamento dado por $\exp(-2\alpha R)$).

Assim, a probabilidade pode ser escrita como:

$$P = \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k T}\right) \quad (6.3)$$

Para obter a condutividade devemos considerar que o número de elétrons saltando a uma distância R na direção do campo elétrico F será dada por dois fatores:

- O número de elétrons por unidade de volume em um intervalo de energia kT próximo do nível de Fermi, dado por $2N(E_F)kT$.
- A diferença de probabilidade de salto nas duas direções, dada por:

$$P = \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W \pm eRF}{k T}\right) \quad (6.4)$$

Assim temos:

$$P = v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W - eRF}{kT}\right) - v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W + eRF}{kT}\right) = 2 v_{ph} \exp(-2\alpha R - W/kT) \sinh(eRF/kT) \quad (6.5)$$

Como a densidade de corrente J é dada por $J = nev$, e considerando que os estados são semi-ocupados, têm-se:

$$J = 2 e R k T N(E_F) v_{ph} \exp(-2\alpha R - W/kT) \sinh(eRF/kT) \quad (6.6)$$

Para campos elétricos fracos, isto é, $eRF \ll kT$, a função $\sinh$ pode ser expandida, e a condutividade passa a ser escrita como:

$$\sigma = J/F = 2e^2 R^2 N(E_F) v_{ph} \exp(-2\alpha R - W/kT) \quad (6.7)$$

Na condição de $\alpha R_0 \gg 1$, apenas saltos entre vizinhos mais próximos é esperado, porque o termo $\exp(-2\alpha R)$ cai rapidamente, sendo R_0 a distância média entre os vizinhos mais próximos.

No caso de $\alpha R_0 \leq 1$, ou para baixas temperaturas, podem ocorrer saltos entre os vizinhos mais distantes. Neste caso, o elétron prefere saltar para distâncias maiores do que a um vizinho mais próximo, a fim de reduzir a energia requerida para o salto (“variable-range hopping”). Vamos considerar que para a temperatura T , o elétron salta para uma distância menor do que R . Então o número de estados no intervalo dE é escrito como $(4\pi R^3/3)/N(E_F)dE$ e a energia de salto será então expressa por^[82]:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \int_{E_F}^{E_F+W} N(E)dE = 1 \quad (6.8)$$

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (6.9)$$

Vamos considerar novamente a expressão (6.3). Supondo que v_{ph} varie muito pouco com R ou T , o valor máximo irá ocorrer quando o *expoente* $(-2\alpha R - W/kT)$ for mínimo, ou seja:

$$2\alpha + \left[\frac{1}{(4\pi/3)NkT} \right] \left[-3/R^4 \right] = 0 \quad (6.10)$$

Assim obtém-se o valor de R :

$$R = \left[9/8\pi\alpha N(E_F)kT \right]^{1/4} \quad (6.11)$$

Substituindo a equação (6.11) e (6.9) na equação (6.3), obtém-se:

$$v_{ph} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (6.12)$$

onde:

$$T_0 = \lambda \alpha^3 / k_B N(E_F) \quad (6.13)$$

sendo que λ é uma constante cujo valor é aproximadamente 18,1.

A condutividade é obtida multiplicando a expressão (6.12) por^[81] $e^2 N(E_F) R^2$, que fica então:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (6.14)$$

onde:

$$\sigma_0 = e^2 \left[\frac{9 N(E_F)}{8\pi\alpha k_B T} \right]^{1/2} v_{ph} \quad (6.15)$$

Através das equações (6.13) e (6.15), tem-se:

$$N(E_F) = (1,996 \times 10^{48} / v_{ph}^3) \left[(\sigma_0 \sqrt{T})^3 \sqrt{T_0} \right] cm^3 eV^{-1} \quad (6.16)$$

e

$$\alpha = (21,22 \times 10^{12} / v_{ph}) \left[(\sigma_0 \sqrt{T}) \sqrt{T_0} \right] cm^{-1} \quad (6.17)$$

A relação (6.15) é conhecida como expressão de Mott para a condutividade elétrica em três dimensões. Os valores de T_0 e $\sigma_0 \sqrt{T}$ são obtidos experimentalmente, a partir do gráfico de $\ln(\sigma_0 T^{0.5})$ versus $T^{-1/4}$.

A expressão de Mott pode ser escrita de uma maneira geral como ^[85,86]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right] \quad (6.18)$$

onde d é a dimensionalidade do processo de condução.

6.3 Condutividade Alternada

A condutividade ac é definida como sendo

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_t(\omega) - \sigma_{dc} \quad (6.19)$$

onde $\sigma_t(\omega)$ é a condutividade total real medida com as contribuições ac e dc. Uma característica comum dos semicondutores amorfos, assim como outros sistemas desordenados, é uma dependência da condutividade elétrica ac com a frequência (ω) , da forma:

$$\sigma_{ac}(\omega) = A \omega^s \quad (6.20)$$

onde em geral $s \leq 1$

Essa dependência, foi primeiramente observada por Pollak e Geballe^[87] em 1961 estudando o comportamento da condutividade do silício dopado a baixa temperatura. O valor de s encontrado foi 0,8. Austin e Mott em 1969^[88],

generalizando uma idéia de Pollak and Geballe aperfeiçoaram um modelo de condução ac o qual é apresentado resumidamente a seguir.

6.3.1 Condução por salto para corrente alternada.

Neste modelo supõe-se que a perda ac é devido ao salto do elétron entre dois estados localizados^[88] separados pela distância R . A condutividade ac em função da frequência nesse caso é dada por^[81]:

$$\sigma_{ac}(\omega) \approx T \{N(E_F)\}^2 \omega \ln^4(v_{ph}/\omega) \quad (6.21)$$

A dependência com a frequência prevista neste modelo, é escrita segundo a equação(6.20), onde o expoente s é definido como^[89]:

$$s = \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln \omega)} \quad (6.22)$$

onde obtém-se,

$$s = 1 - \left[4 / \ln(v_{ph}/\omega) \right] \quad (6.23)$$

Nota-se que o valor de s previsto é menor que a unidade. Para valores típicos de $\omega = 10^4 \text{ sec}^{-1}$ e $v_{ph} = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, obtém-se $s = 0,8$. Nota-se também dessa mesma equação, que o modelo prevê uma independência de s com a temperatura, mas uma dependência com a frequência. O expoente s pode ser determinado a partir do coeficiente angular da reta obtida do gráfico de $\log(\sigma_{ac})$ versus $\log(\omega)$.

CAPÍTULO 7

Medidas de condutividade

7.1 Medidas de condutividade dc

Medidas de condutividade dc em função da temperatura foram feitas pelo método de duas pontas, em uma blenda 90/10 dopada com TSA com aproximadamente 65 μ m de espessura e metalizada com uma área de 0,5 cm² com ouro em ambas as faces, como descrito no capítulo 2 (item 2.4). A diferença de potencial aplicada na amostra foi de 8V, produzindo assim um campo elétrico de aproximadamente 1,2 kV/cm. O sistema de medida bem como os equipamentos utilizados foram descritos no capítulo 2 (item 2.2.2.1). A condutividade foi calculada usando a expressão (2.6).

Na figura 7.1 tem-se o gráfico da condutividade dc em função da temperatura. Note que a condutividade aumenta não linearmente a medida que a temperatura aumenta. Na figura 7.2 foi graficado o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura. Como pode ser visto, os pontos não obedecem uma reta. Este comportamento já era esperado, pois esse tipo de dependência é predominante a alta temperatura^[89,81]. Os pontos experimentais aproximam-se mais de uma reta quando o logaritmo da condutividade é graficado contra $T^{-1/2}$, figura 7.3, e $T^{-1/3}$, figura 7.4. Na figura 7.5 tem-se o gráfico do logaritmo de $\sigma T^{1/2}$ versus $T^{1/4}$. Observa-se que os pontos experimentais praticamente coincidem com uma reta. Este comportamento é exatamente o previsto pelo modelo do salto de distância variável, o qual fornece a expressão (6.14) mostrada no capítulo 6. As constantes T_0 e $\sigma' = \sigma_0 \sqrt{T}$ obtidas da reta apresentam os valores 2,7x10⁷K e 17,4 x 10² S cm⁻¹K^{1/2}, respectivamente. Considerando o fator de frequência $\nu \approx 10^{13}$ Hz, que é usualmente

encontrada para materiais amorfo^[81], e usando as expressões (6.16) e (6.17) obteve-se os valores $5,4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ e $1,8 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ para a densidade de estados N_F e para α , respectivamente. A distância de salto média, R , encontrada para a temperatura de 150K foi de $4,3 \text{ \AA}$ e o valor da energia de salto, W , foi de $0,067 \text{ eV}$. Usou-se as equações (6.9) e (6.11), para obter os respectivos valores.

Figura 7.1 - Condutividade de para uma blenda 90/10 dopada com TSA em função da temperatura.

Figura 7.2 - Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura. Os dados são os mesmos da figura 7.1.

Figura 7.3- Gráfico do logaritmo da condutividade em função $T^{-1/2}$. Os dados são os mesmos da figura. 7.1.

Figura 7.4 - Gráfico do logaritmo da condutividade em função $T^{-1/3}$. Os dados são os mesmos da figura 7.1.

Uma dependência de $\ln\sigma$ em função de $T^{1/4}$ tem sido observada para a PANI dopada com ácido fosfórico no intervalo de temperatura de $88 < T < 298 \text{ K}$ e tem sido relacionada com saltos de distância variável (VRH)^[86]. Este mesmo comportamento foi observado para PANI fracamente dopada ($\sigma < 10^{-5} \text{ S/cm}$) com HCl ^[90], e para PANI dopada com CSA, na região abaixo da transição isolante-metal

onde a resistência relativa $\rho_n = \rho(1,4K)/\rho(300K)$ é maior que 6 ($\sigma < 10^{-4}$ S/cm) [91].

A relação $\sigma(T) = \sigma \left[- (T_0/T)^{1/2} \right]$ foi observada na literatura inúmeras vezes para a PANI protonada com HCl, e tem sido explicada por vários modelos:

- 1- quase 1-D “variable-range hopping” entre cadeias vizinhas [92,104];
- 2 - “hopping” entre regiões condutoras [93];
- 3 - “variable range hopping” em três dimensões com a presença de um “gap” de Coulomb no nível de Fermi [94].

São poucos os trabalhos publicados na literatura que tratam de blendas com as derivadas da polianilina. Blendas de PVDF/POMA dopadas com trifluormetano sulfônico (CF₃SO₃H) [49], PVDF/ POMA dopada com TSA [95], PVDF/POEA também dopada com TSA [95], POMA/Nylon 6T dopada com ácido trifluoracético(TFA) [47] e POMA/PS dopada com HCl [47], foram obtidas, mas nenhum desses trabalhos trata do processo de transporte de cargas elétricas. Também são poucos os trabalhos publicados para blendas de polianilina, que discutem o mecanismo de transporte de carga.

Figura 7.5 - Gráfico do logaritmo de $\sigma T^{1/2}$ em função $T^{-1/4}$. Os dados são os mesmos da figura 7.1.

Estudos realizados com blendas de polianilina com (PET) poliéster, poli(metacrilato de metil) (PMMA), e PVC^[96], mostraram uma dependência da condutividade com a temperatura da forma $T^{-1/2}$, com o processo de condução sendo explicado por “hopping” entre regiões condutoras^[97]. No caso de blendas de polianilina com PMMA, dopadas com ácido canfor sulfônico (CSA)^[98] foi observada uma dependência da resistividade da forma $\rho(T) \propto \exp(T_0/T)^n$ onde o expoente n apresentou uma variação entre $1/4$ e 1, para valores acima da percolação dependendo da porcentagem de PANI-CSA na blenda. Abaixo da percolação, n apresentou o valor 0,5 característico de um transporte entre ilhas condutoras.

Os melhores resultados aqui encontrados foram com a dependência de $T^{-1/4}$, como pode ser observado na figura 7.5, satisfazendo o modelo de VRH em 3 dimensões, que prevê uma linearidade com $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$, conforme equação (6.14).

Dos dados experimentais tem-se $\alpha R \approx 7,7$ que é consistente com o modelo de Mott, que supõe que a condição para que ocorra saltos com distância variável é que αR seja próximo de um ou a baixa temperatura. Vários autores tem utilizado o modelo de saltos com distâncias variável para polímeros condutores^[86,90,99-101], encontrando a mesma ordem de grandeza dos valores experimentais aqui determinados. Embora os resultados encontrados apresentem boa concordância com o modelo de Mott, certamente não se exclui outros mecanismos de condução que tenha a mesma dependência de temperatura com VRH em 3 dimensões.

7.2 Medidas da condutividade ac

As medidas de condutividade em função da frequência e temperatura foram feitas para uma blenda 90/10 dopada com TSA. Para isso uma amostra de $\approx 65\mu\text{m}$ de espessura foi metalizada com uma área de $\approx 0,5\text{ cm}^2$, com ouro, em ambas as faces. A condutividade real (total) foi obtida diretamente da medida da admitância real como foi mostrado no capítulo 2 (item 2.5). Na figura 7.6, tem-se o gráfico da condutividade real em função da frequência para várias temperaturas. Nota-se que a

medida que a temperatura diminui, a condutividade ac é mais pronunciada principalmente para frequências acima de 10 kHz.

Figura 7.6 - Medida da condutividade total em função da frequência, para amostra 90/10 dopada com TSA.

Na figura 7.7 tem-se o gráfico da condutividade ac obtida da expressão (6.19) para as três curvas da figura 7.6 referentes às temperaturas de 113K, 153K e 183K. A condutividade dc foi considerada a 10 Hz, uma vez que até 1 kHz, as medidas de condutividade não apresentaram nenhuma variação com a frequência. Nota-se que retas foram obtidas (na região entre 7 kHz à 70 kHz) com diferentes inclinações cujos valores estão mostrados na tabela 7.1. Observa-se que quando a temperatura diminui, o valor de s tende para 1.

Figura 7.7 - Condutividade ac obtida da figura 7.6, para a blenda 90/10 dopada com TSA.

Tabela 7.1 - Expoente *s* obtido das inclinações das retas da figura 7.7.

Temperatura (K)	113	153	183
Expoente <i>s</i>	0,98	0,88	0,79

Vários autores encontraram esse mesmo comportamento para outros materiais^[89,102]. Nesse caso vemos que o modelo de “hopping”, descrito no capítulo 6 (item 6.3), não satisfaz os resultados experimentais, uma vez que segundo a equação (6.23), *s* não depende da temperatura. Isso vem mostrar que o processo de condução no regime ac é diferente do regime dc. Vários modelos^[81,103,48] foram sugeridos onde o expoente *s* depende da temperatura e também da frequência. Não será abordado esses modelos aqui, pois para uma melhor análise do expoente *s*, é necessário medidas com frequências mais altas ou com temperaturas mais baixas, onde a condutividade ac é mais pronunciada, dando uma melhor segurança do comportamento do expoente *s*. As curvas foram graficadas para frequências acima de 10 kHz para maior precisão da condutividade ac.

CAPÍTULO 8

Conclusões

Blendas flexíveis condutoras, foram obtidas por solução usando a POMA e o copolímero P(VDF - TrFE)(60-40). Verificou-se que a qualidade das blendas depende do solvente, dopante e das condições de preparação. Os resultados mostraram que a condutividade elétrica e a homogeneidade das blendas são melhores, quando a blenda é dopada em solução com TSA (50%) e o solvente evaporado a 70°C. A condutividade elétrica aumenta com o conteúdo de POMA dopada na blenda, mas por outro lado a resistência mecânica diminui, ficando os filmes quebradiços para blendas acima de 40% de POMA na blenda.

Os difratogramas de raios-X, mostraram que a POMA não destrói a fase cristalina do copolímero, e deve-se alojar nas regiões amorfas ou na interface entre a região amorfa e a região cristalina do copolímero. Os picos de difração da POMA dopada que aparecem para as blendas, ficando cada vez mais pronunciados a medida que o conteúdo de POMA aumenta, mostra que a POMA forma uma fase ordenada dentro da blenda.

Através das medidas de DSC, verificou-se que as blendas também apresentam a transição da fase ferroelétrica para paraelétrica que ocorre no copolímero e que a temperatura de transição não é alterada, permanecendo por volta de 90°C. Isto indica que as blendas podem ter propriedades piezo e piroelétricas. As medidas de TGA, mostraram que as blendas são estáveis termicamente até a temperatura aproximadamente de 230 °C. Através das fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), verificou-se que as blendas dopadas apresentam uma morfologia fibrilar e que estas fibrilas aumentam com o conteúdo de POMA-TSA nas blendas.

Verificou-se que para a blenda 90/10, dopada com TSA, o processo de condução elétrica no regime dc é explicado pelo modelo de “Variable Range Hopping” (VRH) em três dimensões proposto por Mott. Considerando o fator de frequência $\nu \approx 10^{13}$ Hz obteve-se os valores $5,4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ e $1,9 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ para a densidade de estados N_F e para α , respectivamente. A distância de salto média, R , encontrada para a temperatura de 150K foi de $4,3 \text{ \AA}$ e o valor da energia de salto, W , foi de $0,067 \text{ eV}$. Para o regime ac verificou-se que para baixa temperatura o comportamento da condutividade ac, em função da frequência, obedece a relação $\sigma = A\omega^s$. O modelo de “hopping” para o regime ac, prevê que o expoente s não depende da temperatura. Os resultados mostraram que o expoente s tende para 1 a medida que a temperatura tende para 0K. Isto mostra que o mecanismo de condução elétrica no regime dc é diferente do regime ac.

Verificou-se que filmes obtidos de polianilina e POMA sintetizadas quimicamente, quando submetidos a radiação de raios-X em condições ambiente, sofrem grande mudança no seu espectro de UV-visível. Para os filmes não irradiados verificou-se duas bandas de absorção, uma por volta de 320 nm devido a transição $\pi-\pi^*$ e outra por volta de 620 nm devido a transição excitônica. Para os filmes irradiados além da banda de absorção em 320 nm, aparece uma por volta de 440 nm e outra banda com extensa “calda” tendo o seu máximo por volta de 850 nm, atribuídas a transição para as bandas de polarons. Esta mudança no espectro, característica de dopagem, vem acompanhada com um aumento da condutividade que variou de 10^{-10} S/cm para 0.5 S/cm para a polianilina sem irradiar e irradiada, respectivamente. Verificou-se que este valor de condutividade decai e estabiliza em uma ordem de grandeza ao longo do tempo. Verificou-se também que a água, na presença da radiação X, é a responsável pela dopagem dos filmes de polianilinas, e que esta dopagem também é reversível como ocorre para as polianilinas dopadas com ácidos inorgânicos. Provavelmente a radiação quebra as ligações O-H, e o hidrogênio positivo resultante protona os sítios imina. Esse novo método de dopagem, pode ter interesse em aplicações em litografia e microeletrônica. Para as polianilinas previamente protonadas, quando submetida a radiação, a condutividade chegou a cair aproximadamente para 2.7% de seu valor inicial. O teste de solubilidade mostrou que

as amostras irradiadas mesmo depois de desdopada continuam não solubilizando, provavelmente pelas ligações cruzadas formadas.

A intensidade das curvas de RIC, apresentaram um comportamento sempre crescente quando medidas em condições ambiente e constantes quando realizadas em vácuo. Nas condições ambientais, este crescimento da corrente ocorre provavelmente pela superposição da corrente devido aos portadores gerados pela radiação e aquela devido a dopagem da amostra.

Contribuições originais do trabalho

As contribuições originais do presente trabalho são:

- obtenção de blendas condutoras flexíveis de P(VDF-TrFE) na composição molar 60-40 com a POMA,
- caracterização morfológica e elétrica das blendas,
- efeito da radiação ionizante (raios-X) sobre a morfologia e propriedades elétricas das polianilinas (PANI e POMA),
- desenvolvimento de um novo método de dopagem utilizando radiação ionizante (raios-X),
- mecanismo de transporte de cargas no regime dc e ac na blenda de P(VDF-TrFE)/POMA (90/10).

Sugestões para trabalhos futuros

Para melhor entendimento sobre o mecanismo de transporte no regime ac, na blenda 90/10, medidas para frequências acima de 100 kHz a baixa temperatura é sugerido. Além disso sugere-se também o estudo do mecanismo de transporte tanto no regime dc como no ac para as outras blendas, com diferente conteúdo de POMA-TSA e também com diferente grau de dopagem. Outra sugestão seria estudar o comportamento piezo e piroelétricos das blendas não dopadas em função do conteúdo de POMA.

Filmes de polianilinas estirados apresentaram um aumento na condutividade. Provavelmente estirando as blendas a condutividade também aumentará. Este seria um estudo que poderia ser feito no sentido de melhorar a condutividade elétrica das blendas. Outra sugestão seria também analisar as propriedades mecânicas das blendas em função do conteúdo de POMA dopada e não dopada.

O efeito da radiação de raios-X sobre as polianilinas, sugere fazer um estudo quantitativo relacionando a “concentração do filme”, umidade relativa e dose de radiação, com a condutividade elétrica. Também seria interessante estudar a influência da radiação X na condução elétrica e na morfologia das blendas.

Referências Bibliográficas

- [1] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MacDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K. and HEEGER, A.J.; *J. Chem. Commun.* 578 (1977).
- [2] ANDERSON, T. and ROTH,S.; *Brazilian Journal of Physics*, **24** (3), 746 (1994).
- [3] NAARMANN, H. and THEOPHILOU, N.; *Synthetic Metals*, v.22, p.1, 1987.
- [4] TSUKAMOTO, J.; TAKAHASHI, A. and KAWASAKI, K.; *Japn. J. Appl. Phys.*, v.29, p.125, 1990.
- [5] MONKMAN, A. P.; ADAMS, P. N.; LAUGHLIN,P.J. and HOLLAND, E. R.; *Synthetic Metals*, v.69, p.183., 1995.
- [6] MacDIARMID, A.G. and EPSTEIN, A. J. *Science and Applications of Conducting Polymers*. In: 6th EUROPEAN PHYSICAL SOCIETY INDUSTRIAL WORKSHOP HELD IN LOFTHUS, Norway, 1990, *Proceedings*. Edited by Salaneck and Clark. 1991, p.117.
- [7] MATTOSO, L. H.; *Química Nova*, v.19 (4), p.388, 1996.
- [8] BAUGHMEN, R. H. and SHACKLETTE, L. W. *Science and Applications of Conducting Polymers*. In: 6th EUROPEAN PHYSICAL SOCIETY INDUSTRIAL WORKSHOP HELD IN LOFTHUS, Norway, 1990, *Proceedings*. Edited by Salaneck and Clark. 1991, p.47.
- [9] <http://www.zipperling.de/Products/PANI/welcome.en>.
- [10] ROTH, S. and GRAUPNER, W.; *Synthetic Metals*, v.55-57, p.3623, 1993.
- [11] AGBOR, N. E.; PETTY, M. C. and MONKMAN, A. P. ;*Sensors and Actuators*, v.B28, p.173, 1995.

- [12] GUSTAFSSON, G.; TREACY, G. M.; LAO, Y.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N. and HEEGLE, A. J.; *Synthetic Metals*, v.55-57, p.4123, 1993
- [13] REGHU, M. CAO, Y., MOSES, D.; and. HEEGER, A.J.; *Physical Review B*, v.47, p.1758, 1993.
- [14] CAO, Y.; SMITH, P. and HEEGER, A. J.; *Synthetic Metals*, v.26, p.383, 1992.
- [15] REGHU, M.; YOON, C. O.; YANG, C.; MOSES, D.; HEEGER, A. J and CAO, Y.; *Macromolecules*, v.26, p.7245, 1993.
- [16] YOON, C. O.; REGHU, M.; MOSES, D. and HEEGER, A. J.; *Synthetic Metals*, v.63, p.47, 1994.
- [17] DE PAOLI, M. A.; TASSI, E. L.; MAIA, D. J.; VALIN, M. e ZOPPI, R. Blendas poliméricas com polímeros condutores. In: 3^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Outubro/1995. *Anais*. 1995. p.1113.
- [18] GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C.; *Synthetic Metals*. v.36, p.139, 1990.
- [19] MacDIARMID, A.G.; ESPTEIN, A.J.; *The polyanilines: a novel class of conducting polymers*. In: CONDUCTING POLYMERS, EMERGING TECHNOLOGIES, 27, N.J. Technnical Insights Inc., 1989.
- [20] MASTERS, J. G.; SUN, Y.; MacDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *Synthetic Metals*, v.41-43, p.715, 1991.
- [21] MASTERS, J. G.; GINDER, J. M.; MacDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *Synthetic Metals*, v.96 (6), p.4769, 1992.
- [22] MCCALL, R. P.; GINDER, J. M.; LENG, J. M.; YE, H. J.; MANOHAR, S. K.; MASTERS, J. G.; ASTURIAS, G. E.; MacDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *Physical Review B*, v.41 (8), p.5202, 1990.

- [23] ALBUQUERQUE, J. E. *Caracterização das propriedades físicas de polianilinas utilizando técnicas espectroscópicas*, São Carlos, 1996. 126p. Tese de doutorado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [24] STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; RADHAKRISHNAN, N.; *Synthetic Metals*, v.34 (3), p.225, 1993.
- [25] CHIANG, J. C. and MacDIARMID, A. G.; *Synthetic Metals*, v.13, p.193, 1986.
- [26] CAO, Y.; QIU, J. and SMITH, P.; *Synthetic Metals*, v.69, p.187, 1995.
- [27] MacDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J.; *Synthetic Metals*, v.18, p.285, 1987.
- [28] RAY, A.; ASTURIAS, G. E.; KERSHNER, D. L.; RICHTER, A. F.; MacDIARMID, A. G.; *Synthetic Metals*, v.29, p.E141, 1989.
- [29] WAN, M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, v.30, (4), p.543, 1992.
- [30] ALVES, N. *Estudo da polarização ferroelétrica no copolímero P(VDF-TrFE)*. São Carlos, 1992. 111p. Tese de Doutorado - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [31] HAGASHITA, Y.; SAKO, J. e YAGI, T.; *Ferroelectrics*, v.32, p.85, 1981.
- [32] LIAW, C. F. e CHEN, I. C.; *Ferroelectrics*, v.99, p.127, 1989.
- [33] KOHLER, R.; NEUMANN, R. and HOFMANN, G.; *Sensors and Actuators A* **45**, p.209, 1994.
- [34] MAHRANE, A. DJAFARI-ROUHANI, M. NAJMI, A.; FRANQUES, D. and ESTÈVE, D.; *Sensors and Actuators A* **46-47**, p.399, 1995.
- [35] GALLETTI, P. M.; De ROSSI, D. E.; De REGGI, A. S.; *Medical Applications of Piezoelectric Polymers*, Gordon and Breach Science Publisher, v.5, 1988.

- [36] MANTOVANI, G. P.; Blendas condutoras elétricas de borracha termoplástica e polianilina, São Carlos, 1996, 99p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos.
- [37] MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G. and MENGES, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Jonh Wilwy & Sons, v.3, p.758, 1985.
- [38] YANG, C. Y; CAO, Y.; SMITH, P. and HEEGER, A. J.; *Synthetic Metals*, v.53, p. 293, 1993.
- [39] CAO, Y., SMITH, P and HEEGER, A.J.; *Synthetic Metals*, v.55-57, p.3514, 1993.
- [40] TERMLEMEZYAN, L.; MIHAILOV, M. and IVANOVA, B.; *Polymer Bulletin*, v.29, p.283, 1992.
- [41] IKKALA, O.T.; LAAKSO, J.; VÄKIPARTA, K.; VIRTANEN, E.;RUOHONEN, H.; JÄRVINEN, H.; TAKA, T.; PASSINIEMI, P.; ÖSTERHOLM, J.E.; CAO, Y.; ANDREATTA, A.; SMITH, P.; HEEGER, A.J.; *Synthetic. Metal.*, v.69, p.97, 1995.
- [42] IKKALA, O.T.; LINDHOLM, T.M.; RUOHONEN, H.; SELÄNTAUS, M.; VÄKIPARTA C.; *Synth. Met.*, v.69, p.135, 1995.
- [43] PORN, A.; OSTERHOLM, J. E.; SMITH, P.; HEEGER, A. G.; LASKA, J. and ZAGORSKA, M.; *Synthetic Metals*, v55-57, p.3520, 1993.
- [44] PRON, A.; LASKA, J.; ÖSTERHOLM, J.and SMITH, P.; *Polymer*, v.34, (20), 1993.
- [45] FAEZ, R.; VALENTIM, M.R.; De PAOLI, M.A In: Anais da 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio de 1996, QM-34.
- [46] MITZAKOFF, S.; De PAOLI, M. A. In: Anais da 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio de 1996, QM-43.

- [47] MACINNES JR, D.; Contemporary Topics in Polymer Science, v. 7, Edited by J. C. Salamone and J. Riffle, Plenum Press, New York, 1992.
- [48] DYRE, J. C.; *J. Appl. Phys*, v. 64 (5), p.2456, 1988.
- [49] MAMMONE, R. J.; WADE JR, W. L.; BINDER, M.; Proceedings of the 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Nevada, p.385, 3 August 1990.
- [50] MALMONGE, L. F.; *Preparação e Caracterização de Blendas de Poli(Fluoreto de Vinilideno) com Polianilinas*. São Carlos, 1996. 80p. Tese de Doutorado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [51] SMITS, F. M.; Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe; *The Bell System Technical Journal*, p 711, may 1958.
- [52] Manual de operação do sistema de TSC.
- [53] NUNES DA CUNHA, H.; *Condutividade induzida por radiação nas fases ferroelétrica e paraelétrica em copoli(fluoreto de vinilideno / tri-fluoretilino)*. São Carlos, 1994. 213p. Tese de doutorado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [54] Manual de operação e serviço do analisador de impedância HP 4192A.
- [55] MATTOSO, L. H.; *Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados*. São Carlos, 1993. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [56] TOSHIMA, N. and HARA, S.; *Prog. Polym. Sci.*, v.20, p.155, 1995.
- [57] MacDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; SOMSIRI, N. L. D.; EPSTEIN, A. J.; *Conducting Polymers*, In: Alcacer, L., ed., Reidel Pub., Dordrecht; Holland, p.105, 1987.
- [58] MATTOSO, L. H. C.; MacDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *Synthetic Metals*, v.68, p.1, 1994.

- [59] MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R. M.; BULHÕES, L. O. S. and MacDIARMID, A. G.; *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, v.32, p.2147, 1994.
- [60] MACDIARMID, A. G. and EPSTEIN, A. J.; *Synthetic Metals*, v.65, p.103, 1994.
- [61] OGURA, H. and KASE, K.; *Ferroelectrics*, v.110, p.145, 1990.
- [62] GREEN, J. S.; FARMER, B. L. and RABOLT, S. F.; *J. Appl. Phys.*, v.60 (8), p.2690, 1986.
- [63] WEI, Y.; WAY, G.; HSUEH, K. F.; SCHERR, E. M.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *Polymer*, v.33 (2), p.423, 1992.
- [64] WEI, Y. and HSUEH, K. F.; *J. Polym. Sc. Polym. Chem.*, v.27, p.4351, 1989.
- [65] AMANO, K.; ISHIKAWA, H.; KOBAYSHI, A.; SATOH, M. and HASEGAWA, E.; *Synthetic Metals*, v.62, p.229, 1994.
- [66] PALANIAPPAN, S. and NARAYANA, B. H.; *Termochim. Acta*, v.237, p.91, 1994.
- [67] PALANIAPPAN, S. and NARAYANA, B. H.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem*, v.32, p.2431, 1994.
- [68] NEOH, K. G.; KANG, E. T. and TAN, K. L. ; *Polym. Degrad. and Stab.*, v.43, p.141, 1994.
- [69] NEOH, K. G.; PUN, M. Y.; KANG, E. T. and TAN, K. L.; *Synthetic Metals*, v.73, p.209, 1995.
- [70] DAUPHIN, J.; *Radiat. Phys. Chem.*, v.43 (1/2), p.47, 1994.
- [71] HOLMES-SIEDLE, A. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 43 (1/2), p.57, 1994.
- [72] LYONS, J. B.; *Radiat. Phys. Chem.*, v.45 (2), p.159, 1995.
- [73] FARIA, R. M.; GROSS, B. and GREGÓRIO FILHO, R.; *J. Appl. Phys.*, v.62 (4), p.1420, 1987.

- [74] YAO QI.; LIU LIMIN and CHANGJIANG, LI; *Radiat. Phys. Chem.*, v.44 (4), p.381, 1994.
- [75] YAO QI.; LIU LIMIN and CHANGJIANG, LI; *Radiat. Phys. Chem.*, v.41 (6), p.791, 1993.
- [76] WOLSZCZAK, M.; KROH, J. and ABDEL-HAMID, M. M.; *Radiat. Phys. Chem.*, v. 45 (1), p.71, 1995.
- [77] ANGELOPOULOS, M.; SHAW, J. M.; HUANG, W. S. and KAPLAN, R. D.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.189, p.221, 1990.
- [78] MATVEEVA, E. S.; DIAS CALLEJA, R. and PARKHUTIK, V. P.; *Synthetic Metals*, v.72, p.105, 1995.
- [79] CHAPIRO, A.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v.B32, p.111, 1988.
- [80] FARIA R. M., *J. Phys. I France*, v.2, p.1965, 1992.
- [81] MOTT, N. F. and DAVIS, E. A.; *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, Claredon, London, 1979.
- [82] BOTTGER, H. and BRYKSIN, V. V.; *Hopping Conduction in Solids*, VCH Verlagsgesellschaft, 1985.
- [83] EDWARDS, J. T. and THOULESS, D. J.; *J. Phys.*, v. C5, p.807, 1972.
- [84] MOTT, N. D.; *Adv. Phys.*, v. 16, p.49, 1967.
- [85] PAUL, D. K. and MITRA, S. S., *Physical Review Letters*, v.33, p.1000, 1973.
- [86] ROULEAU, J. F.; GOYETTE., J.; BOSE, T. K.; SINGH, R. and TANDON, R. P.; *Physical Review B*, v.52 (7), p. 4801, 1995.
- [87] POLLAK, H. and GEBALLE, T. H.; *Physical Review*, v. 122, p.1742, 1961.
- [88] AUGUSTIN, I. J. and MOTT, N. F.; *Adv. Phys.*, v. 18, p.41, 1969.
- [89] ELLIOTT, S. R.; *Phil. Mag.*, v.36(6), p.1291, 1977.

- [90] ZUO, F.; ANGELOPOULOS, M.; MacDIARMID, A. G. and EPSTEIN, A. J.; *Physical Review B*, v. 39 (6), p.3570, 1989.
- [91] MENON, R.; YOON, C. O.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. and CAO, Y.; *Physical Review B*, v. 48 (24), p.17685, 1993.
- [92] LUNDBERG, B.; SALANCK, W. R.; LUNDSTROM, L.; *Synthetic Metals*, v. 21, p.143, 1987.
- [93] SAKKOPOULOS, S.; VITORATOS, E.; DALAS, E.; PANDIS, G.; TSAMOURAS, D.; *J. Phys. Condens. Matter*, v. 4, p.2231, 1992.
- [94] EFROS, A. L.; SHKLOVSKII, B. I.; *J. Phys. C.*, v.8, p.L49, 1975.
- [95] MALMONGE, L. F. and MATTOSO, L. H.; *Polymer*, v.36,(2), p.245, 1995.
- [96] KAISER, A. B.; SUBRAMANIAM, C. K.; GILBERT, P. W.; WESSLING, B.; *Synthetic Metals*, v. 69, p.197, 1995.
- [97] LI, Q.; CRUZ, L.; PHILLIPS, P.; *Physical Review B*, v.47, p.1840, 1993.
- [98] YOON, C. O.; REGHU, M.; MOSES, D.; CAO, Y.; HEEGER, A. J.; *Synthetic Metals*, v. 69, p.255, 1995.
- [99] SINGH, R.; TANDON, R. P. and CHANDRA, S.; *J. Appl. Phys.*, v.70 (1), p. 243, 1991.
- [100] EPSTEIN, A. J.; ROMMELMANN, H.; BIGELOW, R.; GIBSON, W.; HOFFMANN, D. M. and TANNER, D. B.; *Physical Review Letters*, v. 50 (23), p.1866, 1983.
- [101] PIAO, M.; WAN, M. and LU, F.; *Synthetic Metals*, v.75, p.191, 1995.
- [102] HILL, R. M. and JONSCHER, A. K.; *J. Non-Cryst. Solids*, v.32, p.53, 1979.
- [103] LONG, A. R.; *Advances in Physics*, v.31 (5), p.553, 1982.
- [104] WANG, Z. H.; LI, C.; Scherr, E.M.; et al.; *Physical Review Letters*, v66, (13), p.553, 1991.