

# CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE POLIANILINA OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO *IN-SITU* SOBRE PET EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE SÍNTESE

Rafaella T. Paschoalin, Clarice Steffens<sup>\*</sup>, Alexandra Manzoli, William F. Alves, Paulo S.P. Herrmann

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil –clarice@cnpdia.embrapa.br

Polímeros condutores têm atraído atenção nos últimos anos devido seu potencial de aplicação em display eletroquímico, sensores, catálise, capacitores redox, baterias, entre outros. Entre todos os polímeros condutores, a polianilina é a mais estudada em função da facilidade na síntese química e alta estabilidade ambiental. Neste trabalho, foi investigada, por meio das técnicas de UV-Vis e microscopia de força atômica, a influência da temperatura de síntese da polianilina, obtida pela polimerização *in-situ*, em sua estrutura morfológica sobre o substrato de PET (poli (tereftalato de etileno)). Foi verificado que a temperatura de síntese é um fator determinante no tamanho das estruturas poliméricas formadas.

**Palavras-chave:** polianilina, polimerização *in-situ*, temperatura, rugosidade, espessura.

## *Characterization of the polyaniline thin films obtained by polymerization in-situ on PET at different synthesis temperatures*

Conducting polymers have shown great promise in recent years because of their potential application in electrochemical display, chemical sensors, anti-corrosion coatings, batteries, capacitors, etc. Among all conducting polymers, the polyaniline is the most studied in terms of simplicity of chemical synthesis and high environmental stability. In this work was investigated through of the techniques of UV-Vis and atomic force microscopy, the influence of the temperature of polyaniline synthesis, obtained by *in-situ* polymerization, in its morphological structure on the PET (poly(ethylene terephthalate)) substrate. It was verified that the synthesis temperature is a determinant factor in the size of the polymer structures formed.

**Keywords:** polyaniline, *in-situ* polymerization, temperature, roughness, thickness.

## Introdução

Os polímeros condutores têm atraído grande atenção devido a sua importância científica como também pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. A polianilina (PANI) é, sem dúvida, o polímero condutor que tem sido mais extensivamente estudado devido, principalmente, às suas propriedades físico-químicas, características mecânicas e elétricas, possibilitando assim o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores [1, 2].

O método de síntese da PANI geralmente é escolhido em função da aplicação a que este polímero se destina [3], podendo ser sintetizada por oxidação química [4,5,6] ou eletroquímica [7,8] da anilina em meio ácido.

A síntese química convencional da PANI pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes e diferentes ácidos. Neste processo a temperatura de síntese tem grande influência na qualidade de deposição. O objetivo deste trabalho foi avaliar, por meio das técnicas de UV-Vis e microscopia de força atômica (AFM), o efeito das temperaturas de síntese na espessura e rugosidade da camada polimérica sobre substrato de PET.

## Experimental

### *Materials*

Monômero anilina (Aldrich, 99,5%) foi purificado a temperatura ambiente por destilação e armazenado em freezer protegido da luz. O persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Merck, 98%) e ácido clorídrico (HCl, Merck, 99%) foram usados sem tratamento prévio. A água foi purificada pelo sistema Mili-Q (Millipore Inc. 18,2 Ω). O PET foi adquirido da Nashua (XF-20, Nashua). O gás nitrogênio seco foi adquirido da White Martins S.A., com 99% de pureza.

### *Métodos*

O filme de polianilina no estado de oxidação esmeraldina dopado com HCl foi depositado sobre o substrato de PET por meio da técnica de polimerização *in-situ* de acordo com Gregory *et al.* [9]. Neste estudo foram investigadas três diferentes temperaturas de síntese: 0°C, 10°C e 20°C.

Os espectros de UV-Vis dos filmes finos de polianilina obtidos em três diferentes temperaturas de síntese foram efetuados com um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV 1601PC), nos comprimentos de onda de 400 a 900 nm.

A caracterização morfológica dos filmes finos de PANI obtidos em três diferentes temperaturas de síntese foi realizada em microscópio de força atômica Dimension V (Veeco), usando pontas de silício anexadas a um cantilever de constante de mola 42 N m<sup>-1</sup> e frequência ressonante de 285 KHz. Todas as imagens foram obtidos em modo tapping<sup>TM</sup> com velocidade de varredura de 1 Hz. A rugosidade média (Ra), a raiz quadrada da média da rugosidade (Rms) e a espessura foram calculadas usando o software WSxM 4.0 da Nanotec Electronica S.L. (copyright© November 2003). A espessura foi calculada nas imagens topográficas na região de degrau formado entre o polímero depositado e o substrato.

## Resultados e Discussão

Sendo a temperatura de síntese um fator crítico [10], é interessante investigar a sua influência na microestrutura dos filmes de polianilina formados. As sínteses da PANI no estado de oxidação esmeraldina (ES) dopadas com HCl foram efetuadas no mesmo pH e no mesmo tempo de síntese.

A Figura 1 demonstra os espectros ópticos para a PANI dopada com HCl obtidos em três diferentes temperaturas de síntese, 0, 10 e 20°C. Nestes espectros são observadas duas bandas ao redor de 420 nm e 800 nm, relacionadas às absorções polarônicas, as quais são devidas a cátions radicais de poli(semiquinona) [11], característicos de polímeros condutores [12]. Observa-se que nas sínteses obtidas em diferentes temperaturas a PANI foi efetivamente dopada e, que o grau de dopagem não foi alterado, uma vez que os espectros da Figura 1 mostraram bandas polarônicas na mesma região de comprimento de onda. Podemos observar também que a absorbância aumentou com a diminuição da temperatura da síntese da PANI, o que está relacionado com um aumento da quantidade de material depositado em temperaturas mais baixas de síntese.

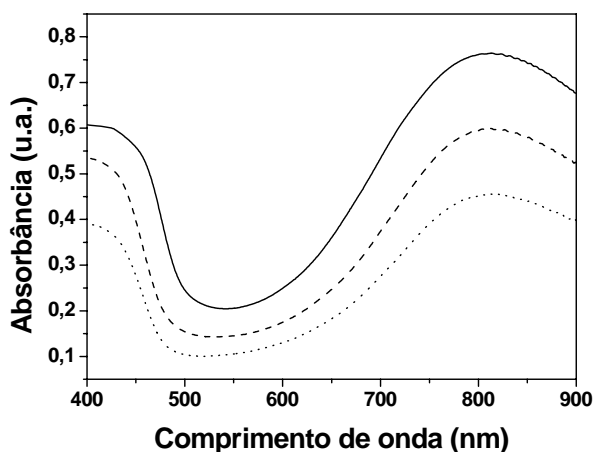


Figura 1. Espectros de UV/Vis dos filmes finos de PANI no estado de oxidação esmeraldina dopados com HCl em três diferentes temperaturas de sínteses: (—) 0 °C, (----) 10 °C e (.....) 20 °C.

A morfologia da PANI obtida utilizando diferentes temperaturas de síntese foi investigada com a utilização da técnica de microscopia de força atômica, Figura 2. A espessura desses materiais foi calculada da Figura 2 na região da interface polianilina-PET (substrato) com a ajuda do software WSxM 4.0 da Nanotec Electronica S.L. (copyright<sup>©</sup> November 2003), sendo que a média obtida em 5 diferentes regiões está representada na Figura 3.

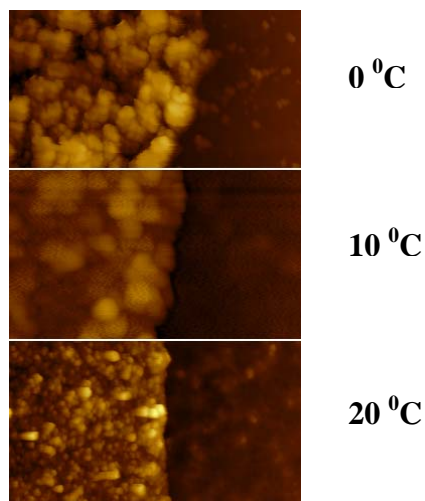


Figura 2. Imagem topográfica 2D da interface polímero-PET (2,0 $\mu$ m x 1,5 $\mu$ m) obtidos em diferentes temperaturas de síntese.

Por meio das imagens topográficas, Figura 2, foi possível observar a formação de filmes de polianilina com estrutura granular, sendo que o tamanho dos grãos nos filmes formados diminuiu com o aumento da temperatura de síntese. Esta característica da diminuição do tamanho dos grãos com o aumento da temperatura de síntese também foi observada por Lin e colaboradores [13] quando investigaram, por meio da microscopia eletrônica de varredura, a influência de temperaturas de sínteses mais altas, entre 37 e 95 °C. Dessa maneira, pode-se considerar a temperatura de síntese um fator determinante do tamanho das estruturas de polianilina formadas. Temperaturas mais baixas de síntese diminuem a taxa de polimerização favorecendo, desse modo, a formação de agregados poliméricos maiores.

A influência da temperatura de síntese na espessura dos filmes de polianilina-ES, dopados com HCl, pode ser observada na Figura 3. Esses resultados demonstraram uma diminuição de cerca de 30% na espessura da camada polimérica depositada para cada 10 graus de aumento na temperatura de síntese. Também pode ser observada na Figura 4, uma diminuição de cerca de 30% na  $R_a$  e na  $R_{ms}$  para cada 10 graus de aumento na temperatura de síntese.

A rugosidade média ( $R_a$ ) e a raiz quadrada da média da rugosidade ( $R_{ms}$ ) da PANI dopada com HCl foram obtidas da Figura 2 com a ajuda do software citado acima e, a média de 5 medidas está representada na Figura 4.

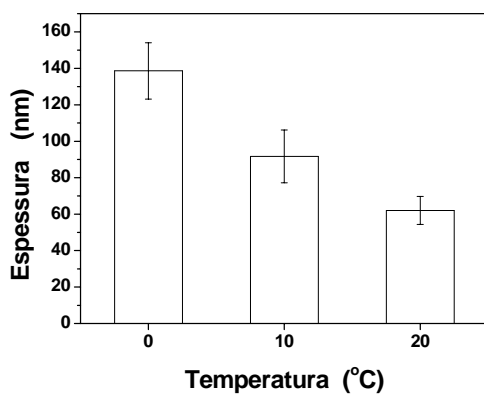


Figura 3. Espessura dos filmes poliméricos (média de 10 pontos) em função da temperatura de síntese. (⌈) desvio padrão positivo e (⌋) desvio padrão negativo.

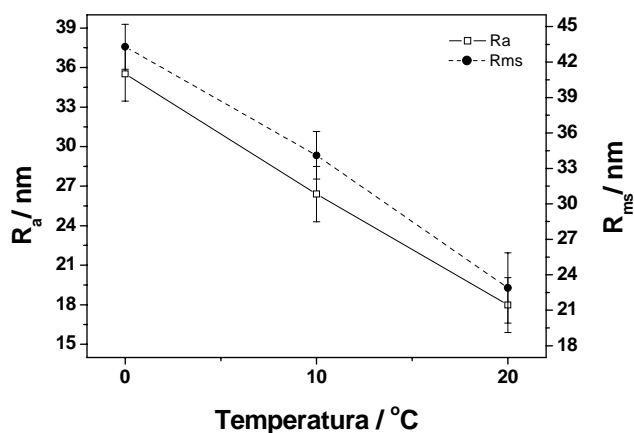


Figura 4. Rugosidade média ( $R_a$ ) e raiz quadrada da média da rugosidade ( $R_{rms}$ ) em função da temperatura de síntese. (⌈) desvio padrão positivo e (⌋) desvio padrão negativo.

## Conclusões

Pode-se concluir que a espessura e a rugosidade da camada polimérica são dependentes da temperatura de síntese, sendo observado um decréscimo com o aumento da temperatura. Assim, a temperatura é um fator determinante do tamanho das estruturas poliméricas formadas. Pode-se verificar também, por meio dos resultados dos espectros, que as diferentes temperaturas de síntese não alteraram o grau de dopagem da polianilina.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (IBAS 490807/2007-0) pelo suporte financeiro e a Embrapa Instrumentação Agropecuário pela infraestrutura fornecida para a realização desta pesquisa.

## Referências Bibliográficas

- [1]. T. Lindfors and A. Ivaska *Anal. Chem.* 2004, 76, 4387-4394.
  - [2]. T. Lindfors; L. Harju; A. Ivaska *Anal. Chem.* 2006, 78, 3019.
  - [3]. K. Nishio; M. Fujimoto; N. Yoshinaga; O. Ando; H. Ono; T. Murayama *J. Power Sources* 1995, 56, 189.
  - [4]. H. S. Nalwa. Ed.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
  - [5]. S. K. Manohar; A.G. MacDiarmid; A.J. Epstein *Synth. Met.* 1991, 711, 41-43.
  - [6]. Y. Sun; A.G. MacDiarmid; A.J. Epstein *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.* 1990, 7, 529.
  - [7]. B. Wang; J. Tang; F. Wang *Synth. Met.* 1987, 18, 324.
  - [8]. G. Zotti; S. Cattarin; N. Comisso *J. Electroanal. Chem.* 1988, 239, 387.
  - [9]. R.V. Gregory; W.C. Kimbrell; H.H. Kuhn *Synthetic Metals* 1989, 28, C823.
  - [10]. A.G. MacDiarmid; J.C. Chiang; A.F. Richter; N.L.D. Somarisi. in *Conducting Polymers, Special Applications*. L. Alcacer, Ed.; Reidel, Dordrecht, 1987, 105.
  - [11]. P.C. Rodrigues; P.N. Lisboa-Filho; A.S. Mangrich; L. Akcelrud *Polymer* 2005, 46, 2285.
  - [12]. L.C.H. Mattoso; S.K. Manohar; A.G. MacDiarmid; A.J. Epstein *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1995, 33, 1227.
  - [13]. D.D. Lin; Z.J. Zhang; B.Y. Zhao; L.S. Chen; K. Hu *Smart Mater. Struct.* 2006, 15, 1641.
-