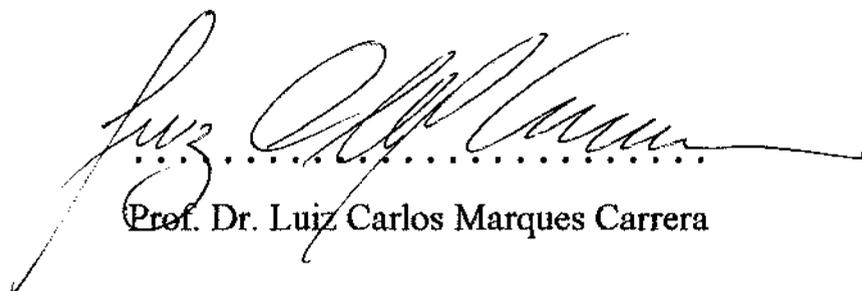


Esta versão corresponde a redação final da Tese de Mestrado defendida pela Eng^a. Ruth Marlene Campomanes Santana, e aprovada pela Comissão Julgadora em 21/03/95.



.....
Prof. Dr. Luiz Carlos Marques Carrera

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE FOTOQUÍMICA DE POLIPIRROL
EM MEMBRANAS MICROPOROSAS DE PVDF:
UM NOVO MÉTODO PARA OBTER COMPÓSITOS
CONDUTORES ELÉTRICOS**

Autora : Ruth Marlene Campomanes Santana.

Orientador: Dr. Luiz Carlos Marques Carrera.

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química-UNICAMP, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de MESTRE em ENGENHARIA QUÍMICA.

Março 1995

Campinas-S.P.-Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	C157s
TEL. Nº	26095
PRCC.	4.331.95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/11/95
N.º CPD	Cam. 00079707-1

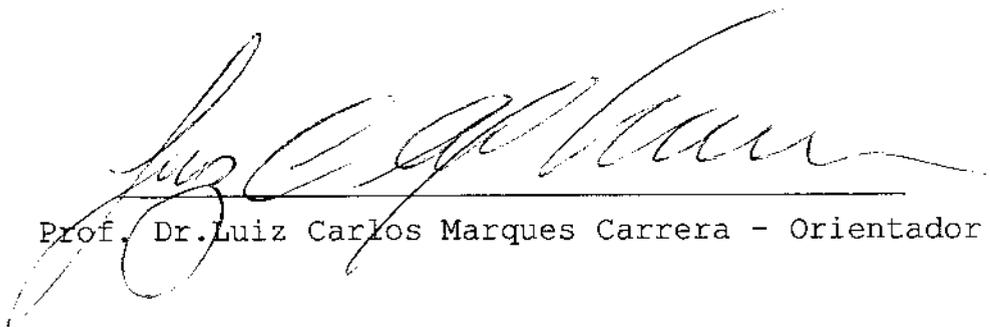
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C157s Campomanes Santana, Ruth Marlene
 Síntese fotoquímica de polipirrol em membranas microporosas de PVDF: m novo método para obter compósitos condutores elétricos. / Ruth Marlene Campomanes Santana. --Campinas, SP: [s.n.], 1995.

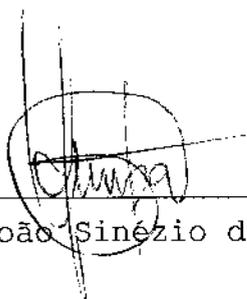
Orientador: Luiz Carlos Marques Carrera.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fotossíntese. 2. Fotoquímica. 3. Compostos poliméricos. 4. Polímeros condutores. I. Carrera, Luiz Carlos Marques. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

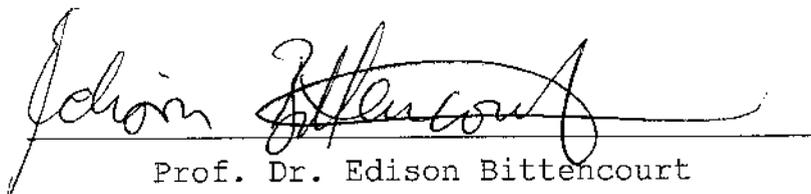
Tese aprovada em 21 de março de 1995 pela Banca Examinadora
constituída pelos Professores Doutores :



Prof. Dr. Luiz Carlos Marques Carrera - Orientador



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos



Prof. Dr. Edison Bittencourt

Aos meus amados pais

Francisco e Elizabeth

**pelo imenso carinho e sábios conselhos
que me incentivaram a continuar adiante,**

e,

a minha tia Agapita e aos meus caros irmãos

pelo carinho e incentivo, sem os quais

tudo teria sido mais difícil.

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor Luiz Carlos Carrera, pelo carinho, paciência e imensa dedicação na orientação deste trabalho, e pela sua amizade.

Ao professor Dr. Sinézio, pela preciosa ajuda na montagem do aparelho para realizar os ensaios de condutividade e pelas valiosas discussões.

Ao professor Dr. Asunção e à técnica Rita, do Departamento de Materiais da FEM, pela colaboração na análise de MEV.

A Celeste da empresa CROMEX, pela colaboração prestada na análise colorimétrico.

A Carlos Gandolphi, Yêda Almeida, Arislete, Adriano e Sandro pela colaboração na análise de caracterização dos compósitos.

Aos professores do Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais, em especial aos professores Dr. Edison Bittencourt e à professora Dra. Lúcia Mei, pela colaboração prestada.

A Teresa, secretária do DCTM/FEQ pela cooperação e amizade. À técnica Daniela, pelo auxílio na realização dos ensaios.

Ao CNPq pela bolsa de estudos oferecida.

A meu irmão Richard e aos amigos Ivonne e Martín pelo apoio, carinho e colaboração neste trabalho.

Aos meus amigos do Departamento: Juliane, Vera, Carla, Rosana, Karin, Maria Alice, Mariza, Adriana, Inés, Giselia, Li, Paula, Carlos, Roberto, Diego, Rodrigo, Fernando, Everson, pelo carinho, colaboração e pela amizade.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram de alguma maneira à realização deste trabalho.

II.5 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM POLÍMEROS.....	24
II.5.1 - Processos de Dopagem.....	28
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
III.1 - MATERIAIS.....	30
III.1.1 - Fotoiniciadores.....	30
III.1.1.1 - Sais de Ferro-areno.....	30
III.1.1.2 - Sais de Triarilsulfônio.....	31
III.1.1.3 - Nafto Triazinas Cloradas.....	32
III.1.2 - Monômero: Pirrol.....	32
III.1.2.1 - Propriedades Físico-Químicas.....	33
III.1.3 - Membranas Microporosas em PVDF.....	33
III.1.4 - Solventes e Soluções.....	34
III.2 - EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO.....	35
III.2.1 - Máquina de Irradiação UV.....	35
III.3 - METODOLOGIA.....	37
III.3.1 - Espectroscopia Ultra Violeta.....	37
III.3.2 - Medidas de Condutividade em solução.....	37
III.3.3 - Ensaio de Filtração.....	38
III.3.4 - Fotopolimerização do Pirrol.....	39
III.3.4.1 - Fotopolimerização do Pirrol em membrana de PVDF.....	39
III.3.4.2 - Fotopolimerização do Pirrol em solução.....	40
III.3.5 - Ensaio de Condutividade Elétrica dos Compósitos PVDF/PPY.....	41
III.3.6 - Espectroscopia Infra Vermelho.....	43
III.3.7 - Estudo do Comportamento Térmico.....	43
III.3.8 - Medidas de Colorimetria.....	44

CAPITULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
IV.1 - INTRODUÇÃO.....	45
IV.2 - ESTUDO DA FOTÓLISE DO INICIADOR FERRO-ARENO.....	46
IV.3 - ESTUDO DA FOTÓLISE DE INICIADORES GERADORES DE ÁCIDO.....	49
IV.4 - AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE DOS FOTO- INICIADORES EM SOLUÇÃO.....	50
IV.5 - SÍNTESE DE COMPÓSITOS DE POLIPIRROL/PVDF.....	53
IV.5.1 - Medidas Colorimétricas.....	53
IV.5.2 - Avaliação Quantitativa.....	55
IV.5.3 - Influência da Natureza química do Iniciador.....	56
IV.5.4 - Efeito da Concentração do Fotoiniciador.....	57
IV.5.5 - Efeito do Diâmetro do poro da Membrana.....	59
IV.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PVDF/PPY.....	61
IV.6.1 - Caracterização Química do PPy/PVDF por FTIR.....	61
IV.6.2 - Comportamento e Estabilidade Térmica dos Compósitos PVDF/PPY.....	64
IV.6.2.1 - Resultados de DSC.....	64
IV.6.2.2 - Resultados de TGA.....	66
IV.6.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
IV.6.4 - Ensaio de Filtração.....	73
IV.6.5 - Ensaio Preliminares de Condutividade.....	76
IV.6.5.1 - Efeito da Concentração de PPy na Condutividade.....	77
IV.6.5.2 - Efeito da Natureza Química do Iniciador e Concentração do PPy na Condutividade.....	80
IV.6.5.3 - Efeito do Diâmetro de poro da Membrana na Condutividade.....	82

IV.6.5.4 - Efeito da Voltagem Aplicada na Condutividade.....	83
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	85
CAPÍTULO VI - SUGESTÕES.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS

A	Área da membrana
D	Diâmetro do poro
d	Espessura da membrana
DO	Densidade ótica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
F	Factor de correção de forma
FTIR	Espectroscopia Infravermelho com Transf. de Fourier
IR	Infravermelho
J	Volume de água
j	Fluxo de corrente
K	Constante de velocidade da reação de fotólise
L	Coordenada de cores (branco/negro)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N	Número de poros/cm ² .
n	Número de cargas transportadas
n	Repetição da unidade monomérica
P	Pressão de vácuo
P°	Pressão de bolha
PA	Poliacetileno
PANI	Polianilina
PF	Poli(furano)
PPP	Poli(p-fenileno)
PPS	Poli(sulfeto de fenileno)
PT	Poli(tiofeno)

PPy	Polipirrol
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
R	Resistência
r	Raio do poro
S	Área do eletrodo
t	tempo
T	Tensão superficial
Tg	Temperatura de Transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrico
UV	Ultra Violeta
V _o	Voltagem aplicada
V _R	Voltagem no Resistor

LETRAS GREGAS

α, α'	Posição do carbono 2,5 do pirrol
β, β'	Posição do carbono 3,4 do pirrol
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Polimorfismo do PVDF
λ	Comprimento de onda
ϵ	Absorção molar
θ	Ângulo de contacto
\varnothing	Ângulo de visão na MEV
μ	Viscosidade do água
σ	Condutividade dos Compósitos

RESUMO

Este trabalho descreve em linhas gerais um novo método de obter compósitos condutores de polipirrol (PPy)/Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), polimerização via luz UV induzida em presença de um adequado fotogerador de ácido (PAG), compostos tais como os sais de Ferro-areno e Trifenil sulfônio ou compostos geradores orgânicos tal como a triazina clorinada.

Estudos Gravimétricos confirmados por Análise Termogravimétrica (TGA), tem mostrado que o rendimento da polimerização insidente na matriz PVDF, depende grandemente da dose de irradiação UV, a natureza e concentração do fotoiniciador empregado como catalisador. Compostos fotoliberados de Ferro-areno (Fe^{+++}) e superácidos tal como o ácido hexafluoreto antimônico (HSbF_6), tem mostrado melhores resultados que os ácidos hidrácidos (HCl). O tamanho do poro é também outro fator muito importante que pode controlar a deposição do PPy pela exposição à luz UV.

Resultados preliminares de condutividade superficiais das membranas, tem mostrado valores no intervalo de 10^{-15} a 10^{-10} S/cm, dependendo da composição de PPy no compósito. As membranas de PVDF, inicialmente hidrofílicas chegam a ser grandemente hidrofóbicas após a deposição do PPy na matriz polimérica. Ensaio de Filtração tem mostrado que a permeabilidade das membranas é grandemente afetada pela inclusão do PPy e este efeito pode ser usado para medir alterações e a diminuição do diâmetro médio dos poros.

ABSTRACT

This work outlines a new method to obtain conducting composites of Polypyrrole (PPy)/Poly(vinylidene Fluoride) (PVDF), via UV-light induced Polymerization in presence of suitable a Photoacid Generator (PAG) compound such as Iron-arene and Triphenyl Sulfonium salts or organic PAG compound such as chlorinated triazines.

Gravimetric and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) studies, have shown that the Polymerization yield PVDF insulating matrix depends largely on the UV exposure doses, the nature and concentration of photoinitiator used as catalyst. Photoliberated iron-arene (Fe^{+++}) compounds and superacids such as hexafluorantimony acid ($HSbF_6$) have shown better results than chlorhydric acid. Pores size are also important factor that can control PPy deposition under UV-light exposure.

Preliminary results about transversal conductivity of membranes have shown average values ranging from 10^{-15} to 10^{-10} S/cm, depending on PPy composition. After PPy inclusion in polymeric matrix, the membranes initially hydrophilic become highly Hydrophobic. Filtration experiments have shown that water permeability of membranes are largely affected by PPy inclusion and this results can be used to measure the degree of diameter pores diminution.

TRABALHO PUBLICADO.

PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYPIRROLE IN
MICROPOROUS POLY(VINYLDENE FLUORIDE) MEMBRANES: A NEW
METHOD TO OBTAIN CONDUCTING COMPOSITIES WITH SPECIAL
SURFACE PROPERTIES.

Anais (SPP12 p. 285)

5° European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials.

Desenvolvido o 09 ao 12/10/94.

BASEL-SWITZERLAND

CAP. I :INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.

CAPITULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO: As Reações de Fotopolimerização, suas Vantagens, Importância Tecnológica e seu Estágio Atual de Desenvolvimento.

No curso das últimas tres décadas as reações de polimerização, formação de rêdes poliméricas e modificação superficial de polímeros por via fotoquímica tem se mostrado de grande importância científica e industrial.

As radiações ultravioleta (UV) por seu elevado conteúdo energético, tem sido utilizadas com grande eficiência para iniciar polimerizações apre-sentando algumas vantagens importantes sobre o processo de iniciação térmica convencional.

Entre as principais vantagens associadas ao processo de iniciação fotoquímica, encontram-se a rapidez extraordinária das reações, que como no caso da reticulação de monômeros acrílicos multifuncionais, pode resultar na conversão total de monômero em polímero em apenas alguns segundos de exposição à luz, mesmo a temperatura ambiente.

Apesar do alto investimento inicial que representam os equipamentos de irradiação UV, estes são de tamanho reduzido, evitam a necessidade de tratamentos térmicos pos-exposição, além de operarem com a possibilidade de obter filmes finos e homogêneos pela exposição de

monômeros e oligômeros, já em fase condensada, ou seja sem a presença de solventes (formulações 100% sólidas), fazendo com que a síntese fotoquímica ofereça reações mais limpas, (um mínimo de subprodutos), com um balanço energético favorável, o que incrementa fortemente a produtividade e a relação qualidade/custo do produto final.

A importância tecnológica das reações de fotopolimerização, resultou no surgimento e consolidação de diversos grupos de investigação no domínio da fotoquímica aplicada. Estes grupos em constante atividade desde os anos 70, tanto nas universidades como na indústria, situam-se sobretudo nos países mais industrializados como Estados Unidos, Europa e Japão sendo responsáveis pela maioria dos trabalhos científicos e tecnológicos publicados atualmente. Exemplos de alguns dos grupos mais representativos e autores mais destacados neste campo são encontrados na bibliografia apresentada ao final desta tese.

No Brasil, poucos trabalhos sobre fotopolimerização foram tão sistemáticos e produtivos como aqueles realizados por BITTENCOURT e Col. [1,2]. Estes estudos pioneiros no país, iniciados a partir dos anos 80, dentro de um convênio estabelecido entre a UNICAMP e o CPQd-TELEBRAS, tinham como objetivo principal o desenvolvimento de uma tecnologia nacional para revestimentos fotocuráveis de fibras ópticas, resultando a publicação de várias teses de mestrado e doutorado, no prêmio de Ciência e Tecnologia Governador Estado de São Paulo de 1986, além de possibilitar a consolidação da infraestrutura laboratorial utilizada no desenvolvimento do presente trabalho.

Uma breve retrospectiva sobre o conteúdo destes trabalhos, revela que sua principal preocupação, concentra-se na busca e caracterização do desempenho de novos compostos fotoiniciadores, monômeros, oligômeros e formulações fotosensíveis mais reativas, úteis nas mais variadas aplicações, como revestimentos, adesivos, tintas para os mais diversos substratos e fotoresistes para indústria eletrônica.

Nestas aplicações vê-se predominantemente difundida e totalmente consolidada a presença de reações de polimerização iniciadas por mecanismo radicalar, envolvendo geralmente fotoiniciadores do tipo cetona aromática (ex: acetofenonas), sendo destacado na maioria das formulações o papel dos monômeros e oligômeros vinílicos e acrílicos.

No campo da fotopolimerização catiônica, trabalhos importantes foram publicados por CRIVELLO e Col. [3]. somente no início dos anos 80, envolvendo a reticulação de monômeros epóxi e vinil éter, ambos de grande importância na indústria eletroeletrônica .

A polimerização fotoquímica destes tipos de monômero, até então realizada por via térmica, tornou-se possível por via fotoquímica, em virtude de intensos estudos e desenvolvimento subsequente de novos fotoiniciadores capazes de sob a ação da luz liberar simultaneamente radicais livres, ácidos fortes ou complexos metálicos oxidantes, espécies de atividade reconhecida no que diz respeito a polimerização por abertura de anel. Um estudo comparativo do mecanismo de fotólise, fotoreatividade e atividade catalítica de várias famílias de fotogeradores de ácido foi realizado

recentemente por CARRERA & ABADIE [4], dando origem a uma das primeiras teses de doutorado neste campo da fotoquímica aplicada.

OBJETIVOS DA TESE

Como visto pela breve revisão bibliográfica apresentada anteriormente, apesar dos extensos resultados obtidos e publicados sobre a polimerização catiônica por abertura de anel de epóxido, vinil éteres e outros monômeros análogos, as informações sobre a polimerização fotoquímica de monômeros heterocíclicos como pirrol, tiofeno, furano e anilina, continuam relativamente escassas, restando desta maneira como um domínio de investigação pouco explorado.

Estes compostos como será comentado detalhadamente no capítulo reservado a revisão bibliográfica constituem-se nos monômeros de base para obtenção de polímeros condutores elétricos sintetizados geralmente por via química e eletroquímica [5,6,7,8].

A obtenção de polímeros condutores por via fotoquímica foi proposta inicialmente por Rabek[9,10]. Neste trabalho o autor estudou a fotopolimerização do pirrol, empregando radiações do UV-Visível e em presença de sais complexos organometálicos fotosensíveis do tipo ferroceno[11]. Estes estudos concluem, que o pirrol pode ser fotopolimerizado rapidamente e com bom rendimento em massa ou em solução por um mecanismo não radicalar, envolvendo a redução do Fe^{+++} a Fe^{++} , com a conseqüente oxidação do pirrol induzindo sua polimerização.

Baseados nestes resultados, este trabalho de tese visa dar uma contribuição quanto as condições de preparação, caracterização físico-química e avaliação do comportamento de compósitos condutores de polipirrol (PPy)/polifluoreto de vinilideno (PVDF), através da polimerização fotoinduzida do pirrol, em presença de compostos fotogeradores de ácido de natureza variada, utilizando como substrato membranas microporosas hidrofílicas de PVDF, com diâmetro médio de poro variando entre $0,10\mu\text{m}$ e $0,45\mu\text{m}$.

CAP. II : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

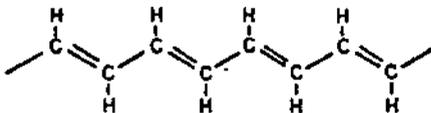
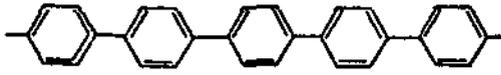
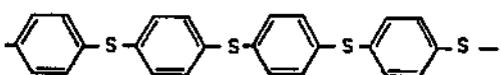
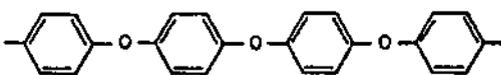
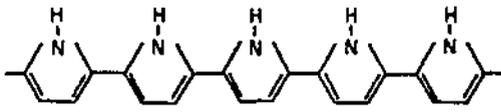
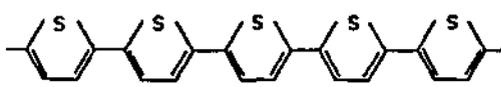
II.1 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

Nos últimos vinte anos, a química dos materiais poliméricos eletricamente condutores e semicondutores têm sido objeto de intensa investigação, como mostra o grande número de publicações científicas e mais de uma centena de patentes industriais encontram-se atualmente disponíveis na literatura [12,13].

Polímeros eletroativos ou seja com habilidade de conduzir eletricidade intrínseca, são chamados muitas vezes de "metais sintéticos" e encontram-se classificados em quatro grupos principais, segundo a natureza de seus precursores: condutores e semicondutores poliméricos de cadeia hidrocarbônica [13] e de cadeia heterocíclica [14], polímeros baseados em complexos metal-macrociclos[15], e de descoberta mais recente fullerenos [16].

Neste campo destacam-se principalmente polímeros alifáticos de cadeia fortemente conjugada incluindo derivados do poliacetileno (PA)[17], polímeros de cadeia predominantemente aromática como poli(p-fenileno) (PPP), e polisulfeto de fenileno (PPS)[18], e principalmente polímeros derivados de monômeros heterocíclicos como a poli(anilina) (PANI), poli(tiofeno) (PT), poli(furano) (PF) e poli(pirrol) (PPy) [19-24]. A estrutura destes polímeros e sua condutividade elétrica característica são mostrados na tabela II.1 [25].

TABELA II.1 Estrutura Química e Condutividade de Polímeros Condutores.

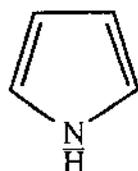
Polímero	Estrutura Química	σ (S/cm)		
		Antes	Após a Dopagem	Dopante
Trans-poliacetileno (PA) (planar)		10^9	10^4	AsF_5 (MacDiarmid, 1977)
Poli(p-fenileno)(PPP) (não-planar)		10^{15}	10^2	AsF_5 (Shacklette, 1980)
Polissulfeto de (p-fenileno)(PPS) (não planar)		10^{13}	1	AsF_5 (Rabolt, 1980)
Polióxido de (p-fenileno)(PPO) (não planar)		10^{12}	10^2	AsF_5 (Chance, 1980)
Polipirrola (PPy)		10^7	10^2	BF_4^- (Kanazawa, 1979)
Politiofeno (PT)		10^8	10^2	ClO_4^- (Sichel, 1982)

Devido a sua notável condutividade elétrica e resposta controlada aos estímulos eletromagnéticos, além das vantagens potenciais no que se refere a leveza, facilidade de adaptação e flexibilidade de projeto e versatilidade nos processos de fabricação, estes materiais começam a ser empregados nos mais diversos campos da eletrônica e optoeletrônica para fabricação dos componentes e dispositivos eletricamente passivos e ativos.

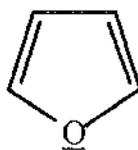
Entre as aplicações mais importantes encontram-se: revestimentos para cabos elétricos e eletrodos para baterias, diodos, células fotovoltaicas, sensores, materiais para blindagem eletromagnética [26,27,28] e mais recentemente em microeletrônica [29], onde linhas condutoras ultrafinas são obtidas por via direta (In-situ UV polymerization) no interior de um substrato polimérico eletricamente isolante.

II.2 POLÍMEROS CONDUTORES DE CADEIA HETEROCÍCLICA

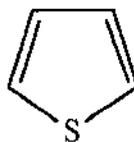
Como apresentado no capítulo anterior esforços de investigação no âmbito da química macromolecular fez aparecer novos materiais poliméricos apresentando propriedades semicondutoras e condutoras utilizando monômeros precursores compostos heterocíclicos de cinco membros, principalmente o pirrol (I), o furano (II) e o tiofeno (III).



(I)
pirrol



(II)
furano



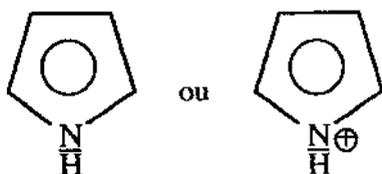
(III)
tiofeno

Estes heterociclos podem ser considerados aromáticos num grau maior ou menor grau tomando como base suas propriedades físicas e suas energias de ressonância. Este caráter aromático esta associado a um excesso de elétrons π deslocalizados, uma vez que os elétrons que constituem as ligações covalentes, estão distribuídos entre os cinco átomos do anel, por esse motivo, a química destes compostos é similar a química dos compostos aromáticos tais como o benzeno, a anilina e o fenol [30].

Desta maneira observando as estruturas I, II e III, nós podemos dizer que cada um destes compostos tem propriedades de um dieno conjugado e de uma amina, um éter ou um sulfeto (tioéter). No entanto, estes heterocíclicos e seus derivados mais comuns sofrem substituição eletrofílica: nitração, sulfonação, halogenação, acilação de Friedel-Craft, e como veremos a seguir reações de polimerização, onde será dada mais ênfase sobre a síntese química, eletroquímica e principalmente fotoquímica do polipirrol.

II.3. AS ROTAS DE SÍNTESE DO POLIPIRROL

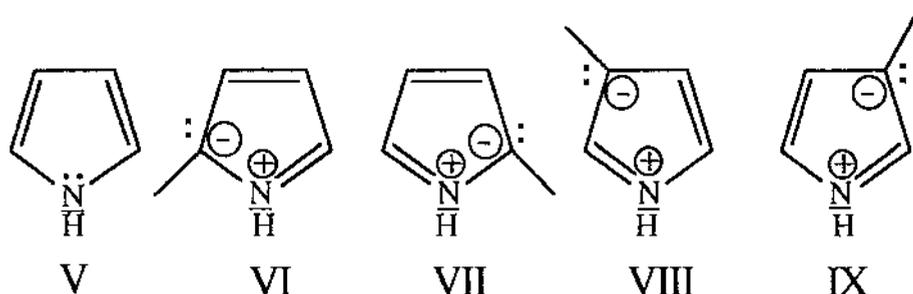
Em contraste com a maioria das aminas, o pirrol é uma base extremamente fraca. Em virtude da alta densidade eletrônica no anel o pirrol é extremamente reativo com respeito à substituição eletrofílica, podendo sofrer reações similares à nitração, característica dos derivados do benzeno, fenóis e aminas.



IV

Tendo em conta seu caráter aromático, o pirrol pode ser melhor representado por (IV), no qual o círculo representa o quinteto aromático.

Assim uma melhor representação do pirrol seria como um híbrido de estruturas (V-IX). Tais estruturas são possíveis graças ao caráter eletrodoador do átomo de nitrogênio presente no ciclo, o qual assume uma carga positiva sendo que os átomos de carbono do anel por sua vez suportam uma carga negativa ressonante.



A habilidade do pirrol em formar compostos macromoleculares, quando em presença de agentes oxidantes é reconhecida desde 1888 [31]. Os primeiros polímeros foram obtidos geralmente em solução aquosa na forma de uma suspensão coloidal de partículas esféricas de coloração negra. Dado sua difícil caracterização e propriedades físicas inferiores, o polipirrol despertou pouco interesse até o ano de 1964. No entanto este quadro mudou quando filmes finos de polímero foram sintetizados por via eletroquímica e apresentaram notável condutividade elétrica.

II.3.1 - A SÍNTESE QUÍMICA DO POLIPIRROL

Segundo a literatura consultada [32] a síntese química do polipirrol sob condições ideais é geralmente conduzida em solução aquosa, mantida a temperatura ambiente, utilizando como agente oxidante iniciador o cloreto de ferro III (FeCl_3), presente numa razão molar Fe^{3+} /pirrol de 2,25 .

A relação estequiométrica ótima para a polimerização do pirrol estabelecida por estudos anteriores é [33]:



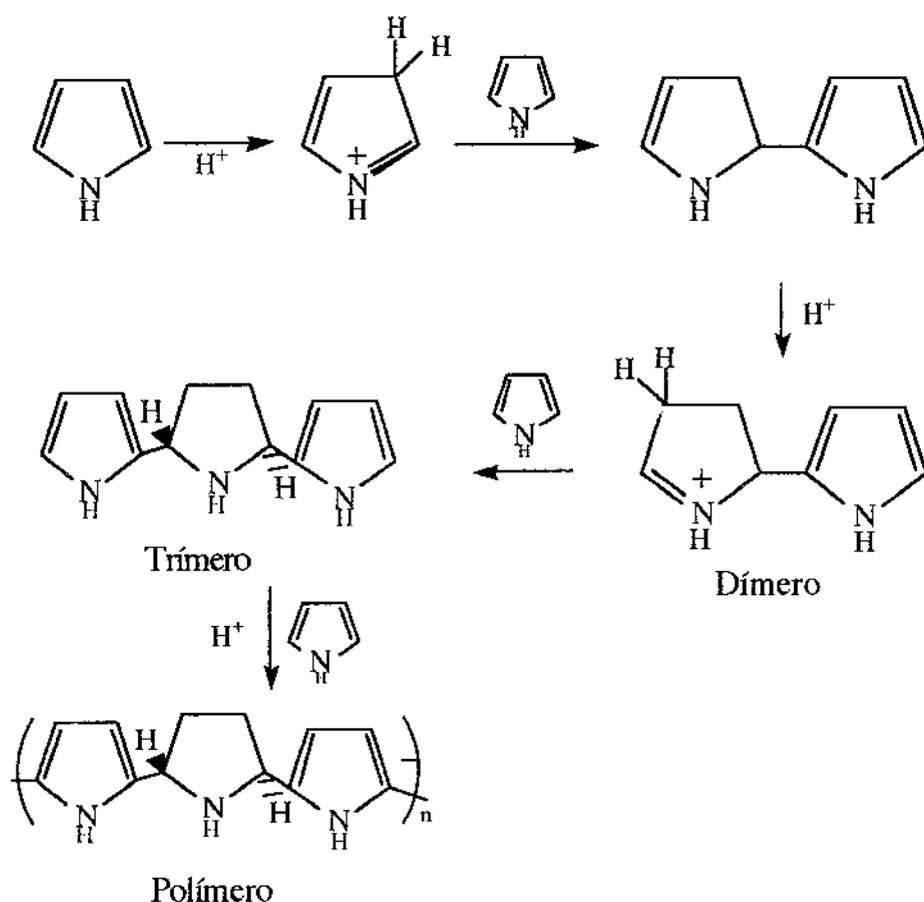
Este tipo de síntese, que tem como tempo de duração de aproximadamente 6 horas, é caracterizada pela formação de um precipitado coloidal de coloração negra, que numa etapa posterior é recuperado por filtração, lavado com água destilada para retirar o monômero residual e o excesso de catalisador e finalmente seco sob vácuo à 60°C. A TABELA II.2 apresenta os valores típicos de condutividade elétrica para pastilhas finas de pó de PPy sintetizados tendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como iniciador [34].

TABELA II.2 Dados de condutividade elétrica do PPy em função do contraion dopante.

Espécie dopante	Condutividade (S/ cm)	S (w %)	Cl (w %)	Fe (w %)
Cl ⁻	11		16,5	0,34
TS ⁻	110	4,0	9,4	1,01
NS ⁻	120	7,0	2,4	0,47

Uma rota que deve ser considerada importante para síntese química do polipirrol refere-se ao uso de ácidos fortes como agentes de iniciação.

A polimerização catalisada por ácidos envolve uma série de reações de Mannich [35], onde o principal composto intermediário é um trímero, segundo o seguinte esquema reacional:



É interessante salientar que nenhum dado encontrado na literatura faz referência aos valores de condutividade do PPy obtido por este mecanismo de síntese.

II.3.2-SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO POLIPIRROL.

Na década passada pesquisas significativas foram desenvolvidas tratando da síntese eletroquímica do polipirrol, na forma oxidada, onde o polímero é intrinsecamente condutor.

O pirrol foi polimerizado eletroquimicamente pela primeira vez em 1968, utilizando-se como eletrólito ácido sulfúrico aquoso, sendo depositado sobre ânodos de platina. O filme resultante apesar de bastante quebradiço tinha uma condutividade de 8 S/cm. A análise elementar indicou a presença de 0,15 diânions de sulfato por anel de pirrol [36].

Os polímeros de pirrol são preparados por via eletroquímica através da dissolução do pirrol num solvente apropriado na presença de um eletrólito, podendo o processo ser conduzido potenciostaticamente (voltagem constante) ou galvanostaticamente (corrente constante). Usualmente o PPy deposita-se na forma de um filme fino sobre a superfície do ânodo (figura II.2)

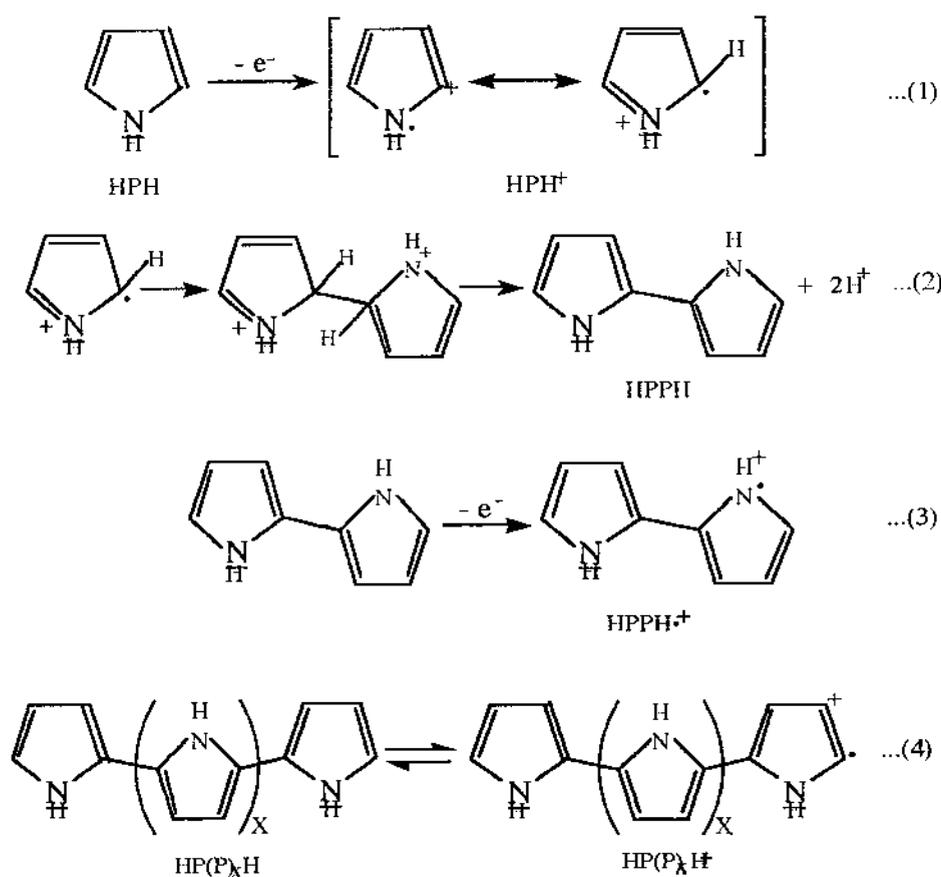


Fig.II.2 Mecanismo para polimerização eletroquímica do pirrol.

Uma das principais vantagens deste tipo de síntese, além da homogeneidade do filme, reside no fato de que a forma condutiva do PPy é gerada diretamente, uma vez que os contraíons do eletrólito são incorporados diretamente no material durante sua síntese. Como observa-se claramente na Tabela II.3 os valores de condutividade depende fortemente da natureza química dos agentes dopantes.

TABELA II.3 Valores de condutividade de PPy com diferentes agentes dopantes

Contraíon	Condutividade (S/cm)
ClO_4^-	100 - 400
BF_4^-	100
PF_6^-	100
AsF_6^-	100
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$	100
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	50
CF_3CO_2^-	12
Cl^-	12
Br^-	5
HSO_4^-	10^{-1}

II.3.3 - SÍNTESE FOTOQUÍMICA DO POLIPIRROL (PPY).

II.3.3.1 - INTRODUÇÃO

Como visto anteriormente, apesar dos extensos resultados publicados sobre a polimerização química e eletroquímica do pirrol e seus derivados, pouca atenção tem sido dada até o momento a polimerização foto-induzida do pirrol. A seguir será apresentado de maneira resumida os principais resultados tratando deste tema.

II.3.3.2 - Síntese Fotoquímica de PPy na Ausência do Fotoiniciador

Resultados sobre a fotopolimerização do pirrol sem auxílio de fotoiniciador (Self fotopolymerization) foram publicados por RODRIGUEZ e Col.[37]. Neste estudo utilizou-se como fonte luminosa a luz solar para depositar finas camadas (50-100nm) de PPy sobre diferentes tipos de vidro. Neste trabalho soluções 0,5M de pirrol em água contendo HClO₄ (1M) foram expostos entre 15 e 24 h à luz. Quanto a condutividade dos filmes obtidos estas variaram entre 10⁻⁷ S/cm e 10⁻³ S/cm dependendo da espessura e do agente dopante utilizado.

II.3.3.3 - Síntese Fotoquímica de PPy em Presença de Complexos Orgâno-Metálicos.

A fotopolimerização do pirrol em solução aquosa na presença de complexos organo-metálicos capazes de promover a formação de agentes oxidantes quando expostos a radiação UV foi primeiramente sugerida por SEGAWA e Col. [38]. Estes autores demostram que o pirrol pode ser facilmente polimerizado em presença de Tris(2,2'-bipyridina)rutênio II [Ru(bpy)₃⁺²], composto de intensa absorção no visível ($\lambda_{\text{max}}=442\text{nm}$). Os autores propuseram para esta reação um esquema reacional mostrado a seguir na Figura II.3 . O pó de PPy obtido depois de prensado na forma de pastilhas mostrou condutividade moderada, da ordem de 10⁻⁴ S/cm.

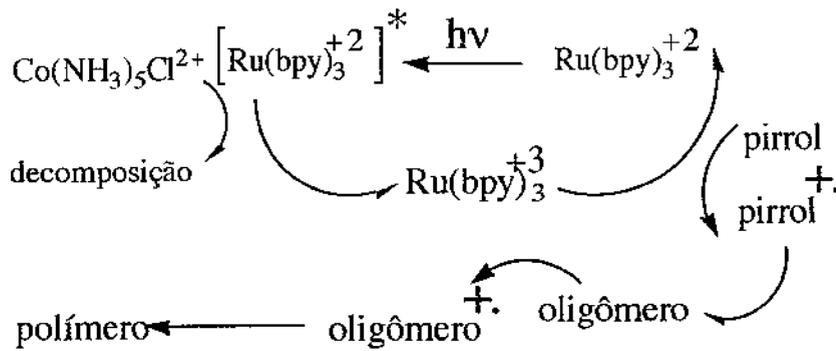


Figura II.3 : Fotopolimerização do pirrol utilizando compostos iniciadores organometálicos

Seguindo o mesmo princípio KERN e Col. [39] descreveram a fotopolimerização do pirrol utilizando um complexo oxidante fotosensível a base de cobre. A ordem de grandeza da condutividade do PPy obtido não foi mencionada.

II.3.3.4 - SÍNTESE FOTOQUÍMICA COM SAIS DE FERROARENO

Estudos pioneiros sobre a fotopolimerização do pirrol em presença de sais de ferroareno foram realizados por RABEK et Col [9, 10], sendo publicados em 1992. Foram utilizados nestes trabalhos sais do tipo ferroceno tendo como contraíon o hexafluoreto de fosfato (PF_6^-) [11]. Os resultados obtidos mostraram que o PPy pode ser obtido na forma de uma suspensão coloidal de grãos bastante finos tanto em massa como em solução.

Na polimerização em massa do pirrol a fotólise do iniciador gera rapidamente espécies iônicas ferro-aromáticas com habilidade de coordenar inicialmente até 3 moléculas de pirrol, e numa etapa de propagação reagiriam com mais moléculas de monômero disponível, resultando na formação de largas cadeias mais largas de PPy, segundo representado esquematicamente :

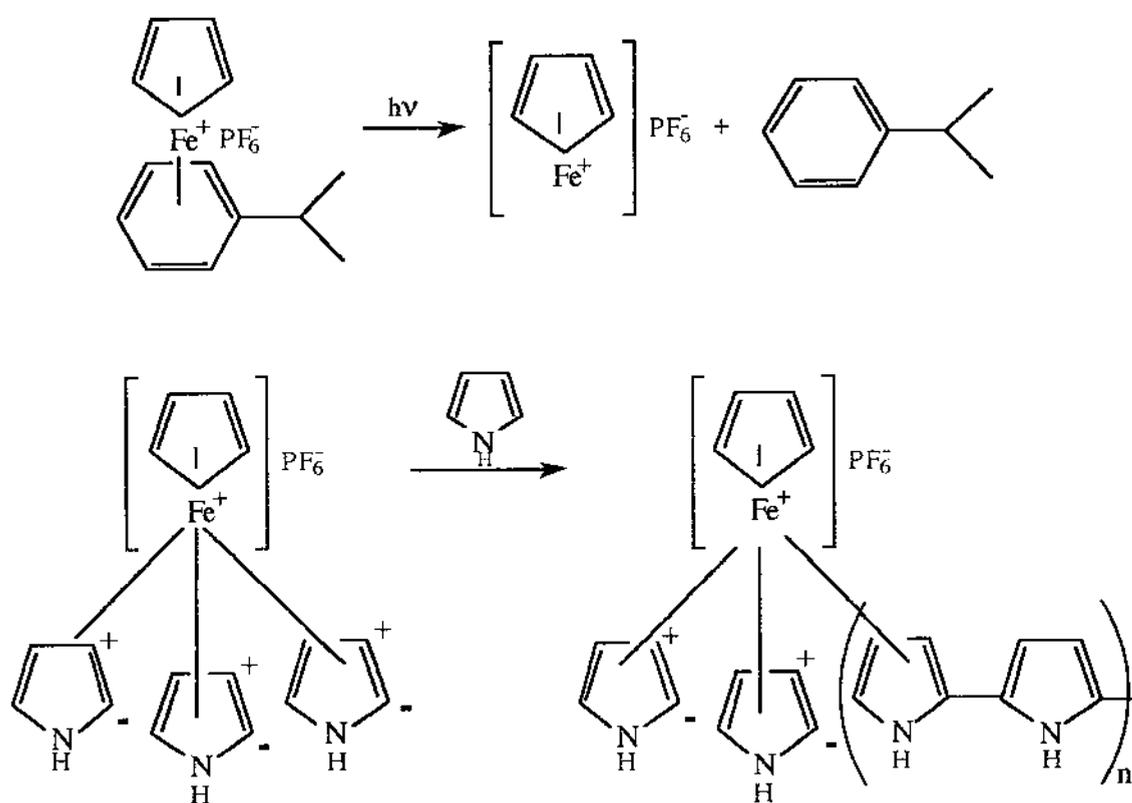
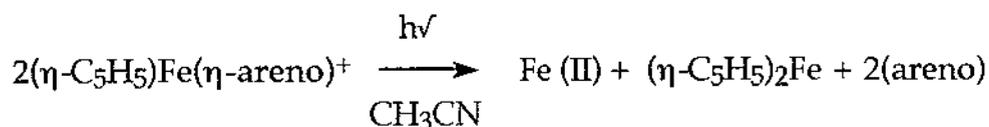


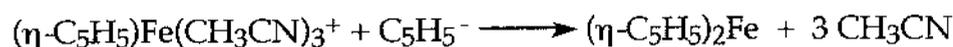
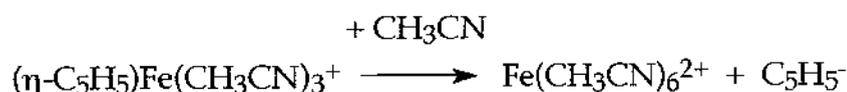
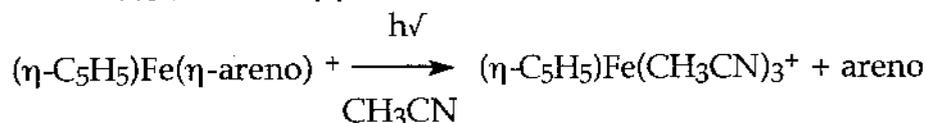
FIGURA II.4 Esquema reacional da síntese do polipirrol em massa iniciada por sais de ferro-areno fotosensíveis

Por outro lado, a síntese em solução por exemplo em solventes polares apróticos como a acetonitrila, a fotólise dos sais de ferro-areno ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\eta\text{-areno})^+$) produziria Fe (II) e ferroceno como produtos contendo Fe:

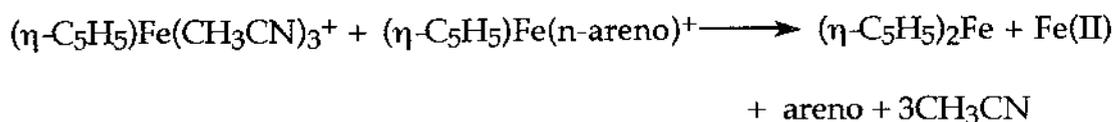
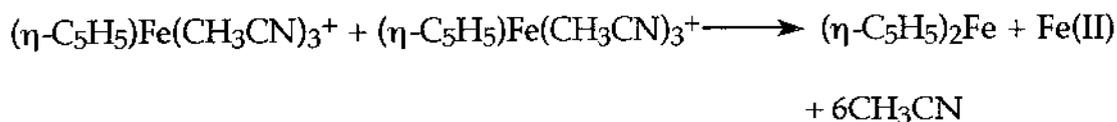


As espécies de ferroceno e Fe(II) formadas em acetonitrila podem também ser resultado de outros mecanismos independentes [9], por exemplo:

Mecanismo (I) :



Mecanismo (II) :



Estes resultados assumem que o $\text{Fe}(+2)$ produzido durante a fotólise do fotoiniciador Irgacure 261 pode ser oxidado a $\text{Fe}(+3)$, o qual pode iniciar a polimerização do pirrol. Tal mecanismo é bastante provável pois é bem conhecido que na presença de ar o $\text{Fe}(+2)$ transforma-se rapidamente na sua forma oxidada $\text{Fe}(+3)$.

II.4 - POLÍMEROS CONDUTORES E SUAS LIMITAÇÕES

Apesar do enorme avanço verificado neste campo nos últimos anos, o uso prático de polímeros eletrocondutores de cadeia hiperconjugada sofre ainda importantes limitações, sobretudo devido à baixa estabilidade termooxidativa, insolubilidade e difícil processamento destes materiais, sem contar os problemas de ordem ambiental, uma vez que a obtenção de condutividade elétrica a níveis adequados esta associada a processos de dopagem utilizando gases tóxicos e corrosivos como o AsF_5 e SbF_5 [40].

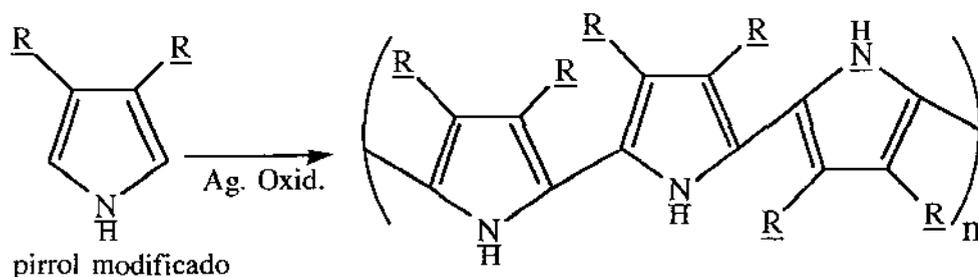
Por estes motivos, os métodos convencionais de processamento normalmente baseados no fluxo do polímero em seu estado fundido e mesmo através da preparação de filmes a partir de solução em solventes orgânicos (casting) ficam inviabilizados para estes materiais.

Com o objetivo de minimizar as deficiências citadas anteriormente, que são na verdade inerentes aos polímeros de cadeia aromática hiperconjugada, muitos estudos foram direcionados no sentido de melhorar a solubilidade, processabilidade e propriedades finais destes sistemas.

II.4.1-POLÍMEROS CONDUTORES DE CADEIA HETEROCÍCLICA MODIFICADA

II.4.1.1 - A MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLIPIRROL

No que concerne os polímeros eletrocondutores baseados no polipirrol e politiofeno uma melhor solubilidade e processabilidade tem sido alcançada utilizando-se na etapa de síntese monômeros substituídos no anel (posição β) ou no hétero átomo (posição N) por grupos químicos alifáticos. Grupos como butil, etil, propil, ou octil quando presentes na cadeia lateral do polímero introduzem uma maior mobilidade das cadeias com a conseqüente diminuição da transição vítrea do polímero, num nítido efeito de plastificação [35, 41].



Por outro lado, o polipirrol modificado desta maneira mostra, por motivos de ordem morfológica, uma condutividade elétrica bastante inferior ao polipirrol não modificado isto é devido a um maior espaçamento entre as cadeias (maior volume livre) com a conseqüente dificuldade de empacotamento e redução da cristalinidade, além de uma maior presença de defeitos. Sendo estes problemas também verificados quando da grafitação do polipirrol a cadeia principal de matrizes poliméricas não condutoras [31, 42].

II.4.2- BLENDA E COMPÓSITOS CONDUTORES ELÉTRICOS

Um caminho alternativo para obtenção de materiais orgânicos condutores que tem sido intensivamente estudado, faz uso de técnicas de mistura física ou blendagem. Blendas de polianilina/poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) [43] e polianilina/poli(cloreto de vinila) (PVC) [44], constituem alguns exemplos positivos desta técnica, cuja aplicação resta bastante restrita, uma vez que os componentes da blenda devem apresentar boa solubilidade num solvente orgânico comum.

Recentemente porém outros métodos têm sido descritos na literatura visando a preparação de materiais compósitos eletroativos [45], combinando matrizes isolantes com polímeros intrinsecamente condutores.

Inicialmente compósitos condutores têm sido preparados pela incorporação de um polímero condutor sintetizado química ou eletroquimicamente a um substrato polimérico isolante.

Nos casos onde um dos elementos do compósito é a polianilina ou o polipirrol, este processo é geralmente executado pela exposição de um filme polimérico isolante, previamente saturado com uma solução de agente iniciador (neste caso um agente oxidante). Posteriormente o filme é exposto ao monômero podendo este último estar na forma de um líquido ou vapor. [46, 47].

Compósitos eletrocondutivos podem ser preparados também de maneira eficiente por polimerização eletroquímica sobre uma matriz isolante previamente saturada com o monômero, a mesma servindo de

revestimento ao eletrodo onde ocorrem as reações oxi-redução [48]. Contudo, este método possui como limitação mais importante a baixa penetração do monômero no interior da matriz isolante, resultando apenas na obtenção de filmes condutores muito finos. Além disso, fatores como a uniformidade do filme hospedeiro parecem ser de grande importância no que concerne ao nível e homogeneidade das propriedades alcançadas.

Em estudos mais recentes, foram descritos na literatura novos métodos para a preparação de compósitos condutivos através de polimerização química de monômeros heterocíclicos no interior de diversos substratos poliméricos porosos, particularmente látex poliacrílicos lineares [49] ou parcialmente reticulados [50]. Estes estudos comprovam que o chamado método da emulsão concentrada é eficiente na preparação de compósitos de condutividade moderada (0,8 S/cm), boa espessura (>3mm) e com propriedades mecânicas aceitáveis. Porém, este método exibe certa complexidade principalmente quando o monômero em questão é o pirrol, pois envolve uma série de etapas que compreendem desde a preparação da emulsão do polímero hospedeiro (matriz), a incorporação do monômero às partículas do látex e sua posterior polimerização com o auxílio de um agente iniciador oxidante, geralmente FeCl_3 .

II.4.2.1 - A PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS SEMI- CONDUTORAS

A possibilidade de incorporar polímeros eletroativos a membranas microporosas visando a obtenção de membranas capazes de responder a estímulos eletromagnéticos e assim propiciar a separação seletiva de íons, tem despertado o interesse recente de alguns pesquisadores [50, 51, 52].

Estas membranas quando sob o efeito de um campo elétrico sofreriam polarização, invertendo assim sua polaridade inicial, fenômeno que tem sido explorado nos processos de separação seletiva de proteínas de outros compostos menos polares presentes em solução.

A utilização de membranas microporosas como substrato para polimerização eletroquímica de monômeros heterocíclicos como pirrol e octiltiofeno foi explorada recentemente por Graenström [51], dando origem a membranas cuja condutividade seria 30 vezes superior àquelas obtidas pelo filme polimérico de PPy puro.

II.5 - A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM POLÍMEROS.

Antes de encerrar o capítulo reservado à revisão bibliográfica parece interessante resumir brevemente as teorias de condutividade elétrica nos sólidos orgânicos poliméricos.

Normalmente os polímeros são reconhecidos por sua excelente capacidade de isolamento elétrica. Isto é natural uma vez que, a maioria dos polímeros tem condutividade da ordem de 10^{-22} a 10^{-10} S/cm. Porém como visto anteriormente alguns grupos especiais de polímeros apresentam condutividade suficientemente alta para serem classificados como semicondutores (10^{-9} a 10^{+3} S/cm), o mesmo como condutores do mesmo nível que os materiais metálicos de 10^{+4} a 10^{+6} S/cm.

Do ponto de vista fenomenológico, a condutividade elétrica é produto do número de cargas transportadoras (n), e a mobilidade associada a essas cargas, (q). No caso em que as cargas transportadoras são elétrons ($e=1,6 \times 10^{-19} \text{C}$) tem-se que a condutividade (σ) é dada por:

$$\sigma = n \cdot e \cdot q$$

Tendo em vista a relação acima, vê-se que quanto maior o número de elétrons disponíveis e quanto mais fracamente ligados, estes se apresentem à molécula do polímero, maior será o potencial do polímero como material condutor. Isto explica porque polímeros de cadeia hiper conjugada como o PA, PANI, PPy, PPP, nos quais onde existe a possibilidade de superposição dos orbitais π , exibem notável capacidade de conduzir eletricidade.

A diversidade de estruturas químicas dos polímeros condutores tem dificultado o estabelecimento de uma única teoria de transporte de cargas. Uma das teorias geralmente aceitas é a teoria clássica de bandas, válida também para explicar os fenômenos de condutividade dos materiais condutores e semicondutores metálicos e cerâmicos.

Na teoria de bandas[53], os elétrons no sólido, quando no zero absoluto ocupam somente a banda de valência, comportando-se neste caso como um isolante perfeito. Já em temperaturas positivas os elétrons da banda de valência podem adquirir energia térmica suficiente, superando a região chamada proibida para atingir a banda de condução podendo nesta deslocar-se livremente sobre ação de um campo elétrico (Fig.II.3), caracterizando uma condutividade elétrica do material.

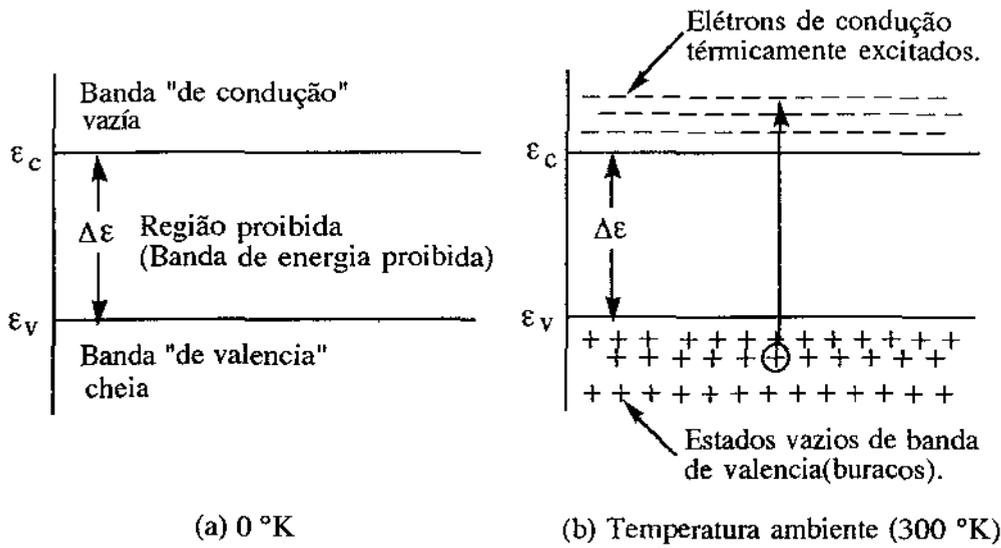


FIGURA 2.6 - Bandas de condução e valência de um semicondutor (a) ao zero absoluto, (b) à temperatura ambiente, mostrando elétrons e buracos térmico excitados.

Os estados vazios, situados na banda inferior ou de valência, podem contribuir também à condutividade comportando-se como buracos carregados positivamente. É visto que o número de elétrons de condução e o número de buracos elevam-se ao aumentar a temperatura, consequentemente com um aumento da condutividade elétrica do material.

Considerando-se a teoria de bandas é fácil explicar os altos valores de condutividade alcançado pelos materiais metálicos, os quais além de possuírem um grande número de elétrons livres numa estrutura fortemente ordenada, apresentam superposição parcial das bandas de valência e condução, enquanto que a lacuna de energia (gap) existente entre as bandas de valência e condução aumenta progressivamente para materiais semicondutores e isolantes.

O modelo de bandas foi inicialmente idealizado para sólidos cristalinos. Os materiais amorfos, diferente dos cristalinos, possuem no intervalo de energias proibidas entre as bandas de valência e de condução, estados de energias permissíveis, onde sua mobilidade é menor. Estes estados localizados funcionam como armadilhas ou defeitos, atrasando ou espalhando o trânsito do portador de carga.

Nos polímeros o nível de condutividade elétrica atingida esta diretamente associada aos estados localizados e a fatores estruturais, que determinam o ordenamento como a aromaticidade, a configuração das unidades estruturais, estereoregularidade, a presença de grupos substituintes, ramificações, dobras de cadeia, dipolos, ligações cruzadas, finais de cadeia, interfaces, variações morfológicas, etc. A condução elétrica nestas situações pode ocorrer por salto (hopping) dos portadores entre os estados localizados [25].

Estas variáveis podem ser muitas vezes controladas impondo diferentes condições de processamento como no caso da porcentagem de cristalinidade, tamanho, forma e distribuição do tamanho dos esferolitos ou cristalitos os quais tem grande influência na condutividade.

Sabe-se que os materiais com maior condutividade apresentam morfologia fibrilar, com a condutividade aumentando à medida que o diâmetro das fibrilas decresce. A tabela II.4 apresenta dados da influência da morfologia na condutividade para o poliacetileno.

TABELA II.4 Influência da morfologia na condutividade do PA dopado com I₂.

Morfologia	σ (S/cm)
Fibrilar	105 - 250
Fibrilar (200 - 300 A°)	500 - 700
Globular com fibras curtas	50 - 80
Globular	5×10^{-4}

II.5.1 - OS PROCESSOS DE DOPAGEM.

Um método para diminuir o espaço energético entre as bandas de valência e condução, facilitando assim passagem de elétrons a um estado condutor é através dos processos de dopagem. A dopagem permite a criação de estados energéticos intermediários permissíveis, sendo que no caso dos sólidos metálicos é realizada através da implantação controlada de outros átomos (impurezas) na estrutura cristalina (ex: germânio no silício).

Para os polímeros, a dopagem química não consiste na tradicional substituição de átomos da rede cristalina por átomos doadores ou receptores de elétrons, como no caso do germânio no silício. Acredita-se que ocorra uma intercalação dos dopantes entre as macromoléculas, o dopante doaria ou aceitaria elétrons, criando um portador de carga na macromolécula e este poderia movimentar-se produzindo uma corrente elétrica ao longo da cadeia.

A dopagem pode ser realizada de várias formas, sendo que a gasosa até o momento proporcionou os melhores resultados, geralmente utilizando-se gases como AsF_5 , SbF_5 , I_2 , Br_2 e SO_3 . Na dopagem eletroquímica um dos eletrodos é revestido com o polímero. Por exemplo, se o poliacetileno é utilizado como ânodo, o eletrólito pode ser naftalenato de Li em THF, ou uma solução 0,5M de KI; se for utilizado como cátodo, o eletrólito pode ser LiClO_4 / carbonato de propileno.

Por último, a dopagem iônica, ou implantação de íons As, Kr, F, Cl, Br, I, consiste no bombardeamento do polímero com um feixe destes íons, acelerado por uma elevada diferença de potencial. A TABELA II.5 mostra os dopantes mais comuns para todos os polímeros.

TABELA II.5: DOPANTES MAIS UTILIZADOS

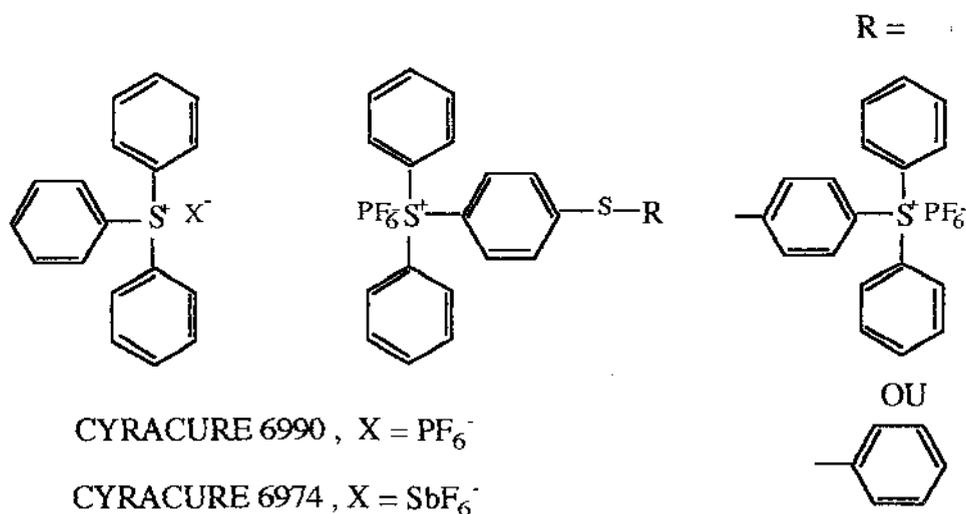
-
1. Gases: AsF_5 , SbF_5 , SbCl_5 , I_2 , Br_2 , HF, HCl, MoF_6 , SO_3 .
 2. Solução: K, Na, Li, FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 .
 3. Eletroquímica: Eletrólito KI/ H_2O ou Bu_4NClO_4 / CH_2Cl_2 .
-

CAP. III :PARTE EXPERIMENTAL

III.1.1.2 - SAIS DE TRIARILSULFÔNIO

A título comparativo forma utilizados neste estudo outros fotoiniciadores catiônicos, geradores de ácido ao ser expostos as radiações UV, estes compostos são sais de triarilsulfônio fabricados pela empresa Union Carbide sob o nome comercial CYRACURE UVI 6974 e CIRACURE UVI 6990.

Os sais de sulfônio utilizados são na verdade uma mistura de diferentes compostos dissolvidos em propileno carbonato. A estrutura química de seus componentes principais é:

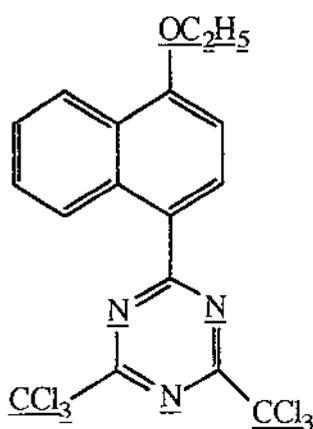


Apresentando as seguintes características físicas, segundo especificações do fabricante:

Viscosidade a 25°C, cp	:	75
Sólidos, %	:	50 (propileno carbonato)
Densidade específica a 25/25°C	:	1,32 a 1,39
Pressão de vapor a 20°C, mmHg	:	<0,03
Ponto de ebulição a 760 mmHg, °C	:	>220

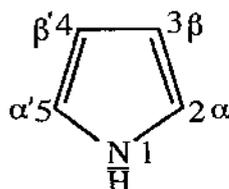
III.1.1.3 NAFTO TRIAZINA CLORADAS.

No presente trabalho, foi utilizado como fotoiniciador gerador de ácido clorídrico a 2-(4-etoxinaftil)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina, reagente gentilmente enviado pelo Dr. Burr Hoechst Research-Alemanha. A triazina foi utilizada na forma de um pó amarelo, solúvel em metanol mas escassa-mente solúvel em pirrol, de peso molecular de 496 g/mol e com fórmula estrutural:



III 1.2 - MONÔMERO: PIRROL

A estrutura química do pirrol estabelecida pela IUPAC, numera o anel heterocíclico da seguinte forma: 2(5) são designados α (α') e as posições 3(4) β (β'). Tendo peso molecular de 67,09g/mol



III.1.2.1 - Propriedades físico químicas

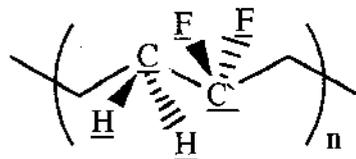
O pirrol é um líquido incolor, quando destilado, mas escurece ao ser exposto ao ar. Pela exclusão do oxigênio com um gás inerte, a taxa de decomposição em ar é diminuída. Este monômero é solúvel na maioria dos solventes comuns, no entanto, tem somente 7,5% de solubilidade em água. e dissolveacompanhado de decomposição em ácidos diluídos .

O pirrol utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa americana Aldrich possuindo as seguintes especificações:

Teor de pureza	:	98%
Ponto de fusão, °C	:	23
Ponto de ebulição, °C	:	131
Densidade, gr/cc	:	0,967
Viscosidade a 20°C, cp	:	1,509

III.1.3 - MEMBRANAS MICROPOROSAS EM PVDF

Neste trabalho foram utilizadas, para a obtenção de compósitos condutores, membranas microporosas de polifluoreto de vinilideno (PVDF) fabricadas e fornecidas sob o nome de DURAPORE® pela empresa americana Millipore Co. O PVDF possui sua cadeia constituída da seguinte estrutura:



PVDF

A polaridade, disposição e simetria espacial dos átomos de flúor e hidrogênio ao longo da cadeia polimérica fazem do PVDF um polímero semicristalino, cuja morfologia pode apresentar quatro fases cristalinas [54]: α , β , γ e δ , sendo que as membranas utilizadas possuíam como estrutura predominante a fase α .

Segundo especificação do fabricante as membranas apresentam as seguintes características:

Aparência : Membrana circular-planar branca.

Tamanho de poro, μm : 0,10 ; 0,22 ; 0,45

Diâmetro da membrana, cm : 4,7

Tipo de Filtro	Tamanho do poro (μm)	Porosidade (%)	Pressão de bolha (psi)	Espessura (μm)
VVLP	0,10	70	70	125
BVWP	0,22	70	45	125
HVLP	0,45	70	28	125

III.14- SOLVENTES E SOLUÇÕES

Neste estudo, todos os tratamentos empregando solventes e também soluções preparadas, foram realizados com produtos de pureza analítica (P.A.) fornecidos pela Merck e Aldrich.

III.2 - EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO

III.2.1 - MÁQUINA DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A Figura III.1 mostra a máquina de irradiação ultravioleta de baixa intensidade (MIUVBI), que foi desenvolvido e fabricado na Telebrás. Compõe-se, basicamente de uma esteira de couro acionada por um motor de velocidade variável, que transporta as placas de petri com as soluções ou amostras sólidas a serem irradiadas, pode-se alterar o tempo de exposição á radiação UV, seja pela variação da velocidade da esteira, seja pela abertura de exposição. O sistema possui ainda, duas chaves de fim de curso, cuja finalidade é inverter o sentido do movimento da esteira, no caso mais de uma passagem.

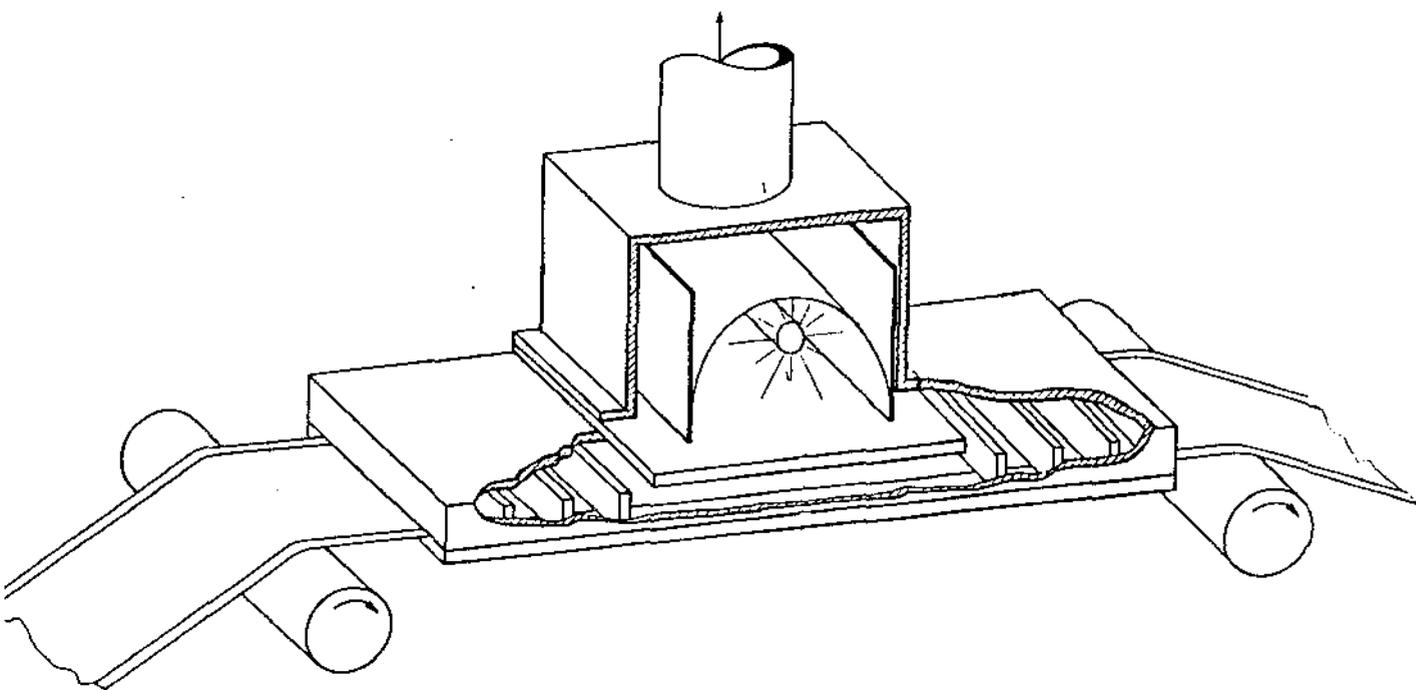


FIGURA III.1 . Representação esquemática do Aparelho de Irradiação UV.

O sistema é provido de um exaustor para remoção de vapores de monômeros e de dois ventiladores para refrigeração. A lâmpada utilizada para expor as amostras a radiação UV é de alto vapor de mercúrio da marca Philips (modelo HPL-N, de 1000 W), estando a mesma alojada dentro de um refletor elíptico, cuja função é concentrar a radiação na zona focal, por onde passa a amostra.

Segundo estudos de radiometria realizados anteriormente na Telebrás a energia de irradiação do aparelho de UV, para uma velocidade de esteira igual a 5,8 m/min., e abertura total (D), esta apresentado na tabela seguir:

Nº DE PASSAGENS	DOSE DE IRRADIAÇÃO [J/cm ² x 10]
1	4,3043
2	8,6522
3	13,0000
4	17,3478
5	21,6960

III.3 - METODOLOGIA

III.3.1 - ESPECTROSCOPIA ULTRA VIOLETA.

As medidas espectroscópicas no domínio da luz ultra violeta, foram realizadas com ajuda de um detector UV, WATERS 990 [41]. Neste aparelho as soluções são diretamente injetadas com ajuda de uma seringa de 1 ml que é fixada na entrada da unidade ótica do aparelho. A análise é realizada pela passagem da solução em fluxo contínuo pela célula de medida (espectro simples) ou na ausência de fluxo, onde a amostra fica confinada na célula de medida e continuamente exposta visando o estudo cinético da fotólise.

Este aparelho tem sua unidade ótica equipada com uma lâmpada de deutério (25 W) e uma barra de diodos fotosensíveis capazes de fornecer um espectro completo na faixa de 190nm a 800nm a cada 0,1s. Sendo que a aquisição e o tratamento de dados são efetuados por um computador do tipo PC-486 DX.

III.3.2 - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE EM SOLUÇÃO

Para comparar a capacidade de geração de cátions por parte dos fotoiniciadores utilizados realizaram-se medidas de condutividade em solução em função da dose UV. Em tais experimentos foi utilizado um aparelho analisador de soluções da Cole Parmer Instruments Co. modelo 5800-05.

Foram preparadas soluções de concentração de $5 \times 10^{-4} \text{M}$ do fotoiniciador em metanol, num béquer de 50ml onde mediu-se a condutividade inicial antes da irradiação. Em seguida esta solução foi transferida para uma placa de pétri (diâmetro 8,4 cm; e espessura da solução irradiada de 9,1mm), a temperatura ambiente (veja figura.III.1).

A velocidade da esteira foi fixada em 5,8 m/min com abertura total de irradiação (307mmx307mm). Variou-se a dose de irradiação, pelo aumento progressivo do número de passagens, medindo-se a condutividade da solução após de cada dose de irradiação.

III.3.3 - ENSAIOS DE FILTRAÇÃO.

Para avaliar o efeito da incorporação do PPy nos parâmetros de permeabilidade das membranas de PVDF, com respeito à diminuição do tamanho do poro dada a presença do polímero condutor, realizou-se ensaios de filtração, cujos resultados (tempo para filtrar 250mL de água foram tratados matematicamente pela equação de HAGEM-POISEVILLE [55], permitindo assim calcular o diâmetro médio de poro, antes e depois da incorporação de diferentes quantidades de PPy.

Para os ensaios, instalou-se um sistema de microfiltração a vácuo [500-550mmHg), medindo-se o tempo necessário para filtrar 250ml de água destilada através das membranas microporosas. A Figura III.2 ilustra o sistema de filtração empregado.

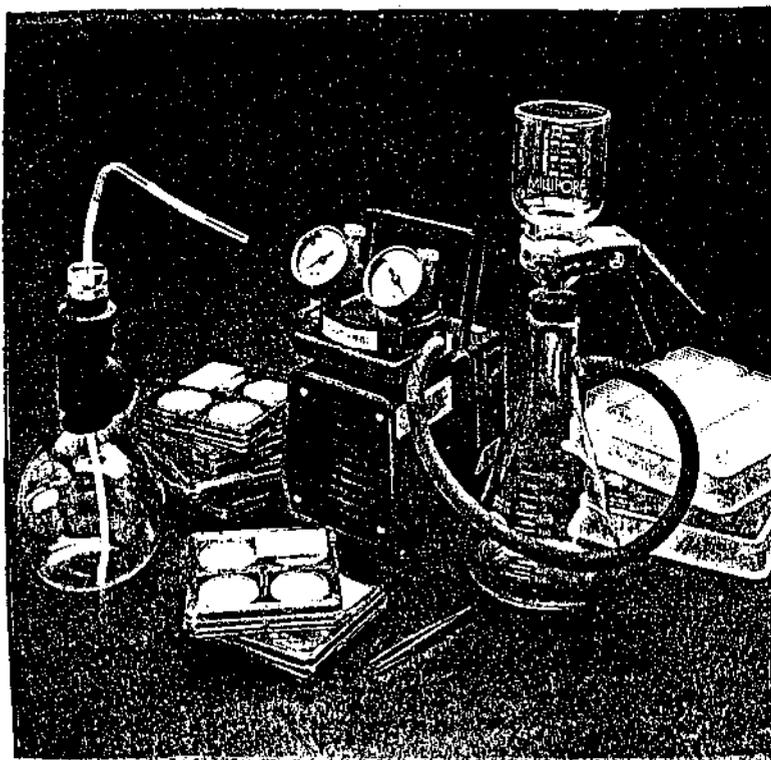


FIGURA III.2 Sistema de microfiltração à vácuo Millipore.

III.3.4 - FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO PIRROL

III.3.4.1 - FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO PIRROL EM MEMBRANAS DE PVDF

Para preparação dos compósitos condutores PPy/PVDF numa primeira etapa preparou-se soluções monoméricas de pirrol e fotoiniciador a diferentes concentrações, variando de 0,01M a 0,6M. Para o caso do fotoiniciador derivado da triazina gerador de ácido clorídrico, dada sua difícil solubilidade no monômero, foi utilizado como meio auxiliar de dispersão ondas de ultrasom obtendo-se assim sua total dissolução no pirrol.

Em seguida, as membranas de PVDF, previamente selecionadas quanto ao tamanho de poro, foram previamente pesadas (precisão de décimo de mg), sendo em seguida submersas na solução monomérica durante 30 minutos, em temperatura ambiente, e na total ausência de luz.

As membranas saturadas de monômero, foram expostas a diferentes doses de irradiação UV (de 1 a 5 passagens), sendo observado a formação do composto polipirrol/PVDF. Em seguida, as membranas fotopolimerizadas, foram secas em estufa à vácuo a $60^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, durante 24 horas. Após a secagem a massa de PPy incorporada a membrana foi avaliada por gravimetria (diferença do peso após e antes da irradiação).

III.3.4.2 - FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO PIRROLE EM SOLUÇÃO

Para obtenção do polipirrol na forma de pó, visando obter pastilhas condutoras, preparou-se uma solução de pirrol contendo de 0,4 M do fotoiniciador Irgacure 261. Esta solução (~3 g) foi colocada numa placa de pétri e levada a seguir ao aparelho de irradiação UV. Observou-se a formação de um pó negro na solução, o qual foi filtrado, lavado abundantemente com água destilada para eliminar o monômero residual, sendo em seguida seco em estufa a vácuo a $65^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas.

III.3.5 - ENSAIOS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS COMPÓSITOS PVDF/PPY.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas num sistema composto por: uma fonte de tensão (fonte estabilizadora modelo TCH 3000-5, Tectrol), um eletrômetro (Solid State Electrometer Keithley Inst. Mod. 610 C), um medidor de voltagem (multímetro digital Modelo 3513, Analog) e uma célula de medida composta de dois eletrodos planos e paralelos (diâmetro=1,30cm, área=1,33cm²) e um resistor é colocado em serie com a amostra, segundo o esquema da Figura III.3.

Neste sistema pode-se variar a voltagem, V_o aplicada, sobre a amostra e mede-se a voltagem sobre o resistor R através do eletrômetro (V_R).

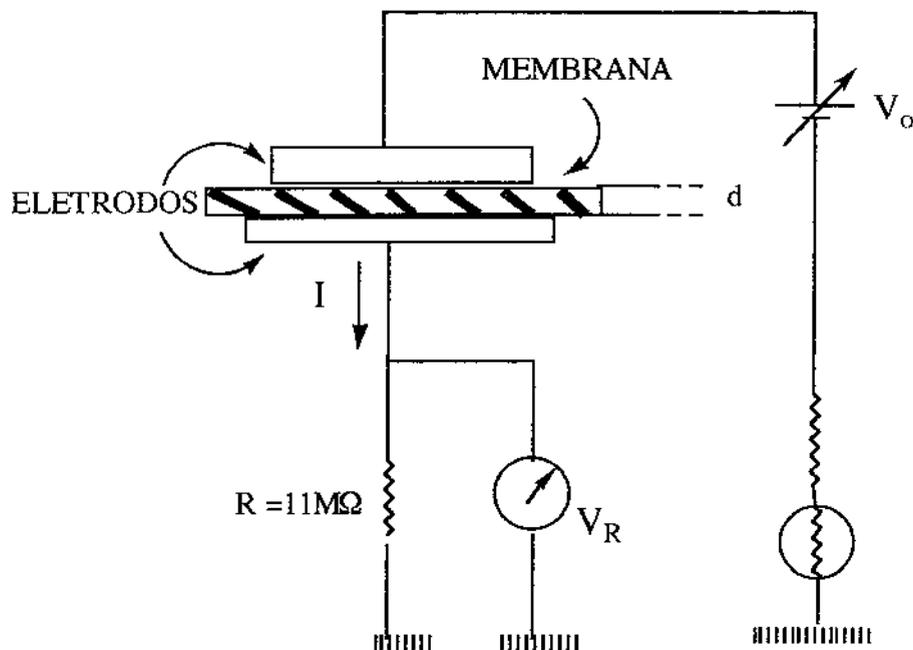


FIGURA III.3- Representação esquemática do sistema de medidas de condutividade elétrica.

Para se obter o valor de condutividade(σ), utilizando-se o sistema descrito , foram utilizadas as seguintes relações: A densidade de corrente j é igual ao produto da condutividade (σ) e o campo elétrico (E), ou seja ,

$$j = \sigma.E \quad (\text{III.1})$$

onde $j=I/S$, sendo I a corrente que passa através da amostra de área S ($S=1,33\text{cm}^2$), A corrente I , sobre o resistor é medida indiretamente pelo eletrômetro e dada pela relação sobre o resistor é igual a:

$$I = V_R/R \quad (\text{III.2})$$

Onde V_R é a voltagem sobre o resistor R ($R=11\text{M}\Omega$). Sabendo-se que o campo elétrico E é dado pela razão entre a tensão V_o aplicada na amostra e a sua espessura (d), isto é:

$$E=V_o/d \quad (\text{III.3})$$

Substituindo a equação (III.2) e (III.3) em(III.1) e isolando σ tem-se:

$$\sigma(S/\text{cm})= d/RS(V_R/V_o) \quad (\text{III.4})$$

onde: σ = Condutividade S/cm.
 d = Espessura da membrana.
 V_o = Tensão aplicada na amostra.
 V_R = Tensão medida sobre o resistor.
 S = Superfície do eletrodo menor ($1,33 \text{ cm}^2$).
 R = Resistência ($11 \times 10^6 \Omega$).

Para evitar a influência da umidade do ar na condutividade da amostra colocou-se no interior da célula, uma grossa camada de sílica gel, que foi sendo esta repostada periodicamente.

As medidas de condutividade foram realizadas mediante o seguinte procedimento: coloca-se a membrana compósito PVDF/PPY ou a pastilha (obtida pela prensagem do pó) entre os eletrodos, aplica-se inicialmente uma voltagem V_0 e registra-se a corrente, quando no estado estacionário. Para cada voltagem V_0 aplicada avalia-se a condutividade pela expressão (III.4).

III.3.6 - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.

Para a análise da composição química da superfície da membrana utilizou-se um espectrofotômetro FTIR da Perkin Elmer modelo, equipado com o sistema óptico de reflectância interna múltipla (MIR), [56].

III.3.7.- ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

O comportamento térmico do PPy obtido quimicamente e fotoquimicamente na forma de pó e compósitos PPy/PVDF microporosos foi realizado utilizando-se técnicas básicas de termoanálise: a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e a Análise Termogravimétrica (TGA), [56, 57].

Para os ensaios de DSC, foi utilizado um calorímetro DUPONT 912, operado pelo princípio da compensação do fluxo de calor. As amostras foram aquecidas entre 25-380°C a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio (N₂).

Os ensaios da Análise Termogravimétrico TGA, foram realizados no aparelho PERKIN ELMER, SERIES HT-7, onde as amostras foram aquecidas em atmosfera inerte de nitrogênio, sob uma taxa de 10°C/min; e a faixa de temperatura utilizada para cada ensaio foi de 30-530°C.

III.3.8.- MEDIDAS DE COLORIMETRIA.

Os ensaios de Colorimetria foram realizados no espectrofotômetro modelo MS1500 PLUSS, marca COMCOR, utilizado para a medição de cores fornecendo o comprimento de onda de cada unidade de energia radiante de todo o espectro visível. Os dados de energia espectral podem ser utilizados para calcular a cromaticidade C.I.E. de uma cor.

O sistema C.I.E. [58], sistema de medição de cor do comitê internacional de Iluminação, relaciona a combinação de cor, através da mistura das cores primárias (vermelho, verde e azul) que são chamadas de valores tristimulus, com os valores espectrométricos de reflectância, emissão ou transmissão de cada comprimento de onda.

CAP. IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO IV.- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- INTRODUÇÃO.

Os resultados deste trabalho serão apresentados da seguinte forma:

- Na primeira parte, antes de abordar as reações de fotopolimerização do pyrrol, foi realizado um estudo por espectroscopia UV do sal de ferro-areno utilizado como fotoiniciador, que nos permitiu conhecer seu domínio de absorção e sua cinética de fotólise em solução. As constantes de velocidade de geração de espécies ativas para iniciar a reação puderam ser calculadas.

- Na segunda parte, foi realizado um estudo comparativo da fotólise em solução dos diferentes fotoiniciadores geradores de ácido, através de medidas de condutividade em solução antes e depois de cada dose de irradiação UV.

-A terceira e última parte deste trabalho foi dedicada ao estudo da síntese fotoquímica e caracterização do PPy, obtido por polimerização em massa ou na forma de compósito, tendo como substrato membranas microporosas de PVDF.

IV.2 - ESTUDO DA FOTÓLISE DO INICIADOR FERROARENO

A FIGURA IV.1 apresenta o espectro de absorção na região UV do $(\eta^5\text{-}2,4\text{-Cyclopentadieno-}1\text{-yl})[(1,2,3,4,5,6,\eta)\text{-}(1\text{-metil-}2\text{-etil)benzeno}]\text{-ferro(1+)}\text{ hexafluor fosfonato (1-)},$ Irgacure 261. A curva traçada mostra a variação da densidade ótica (DO) em função do comprimento de onda (nm).

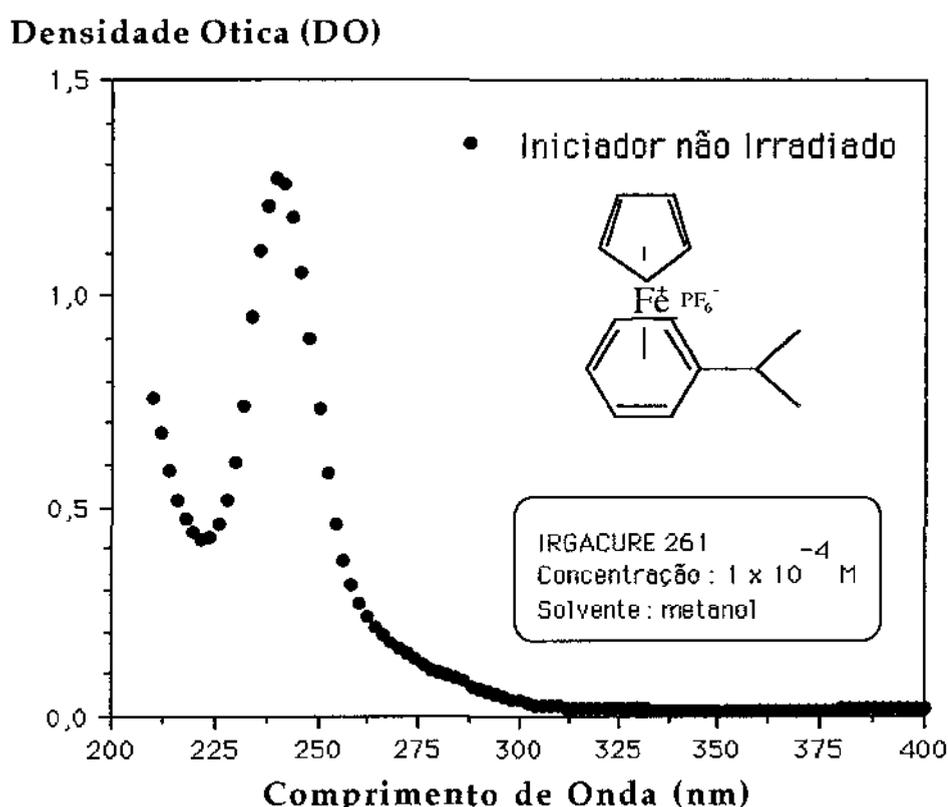


FIGURA IV.1- Espectro de absorção UV do fotoiniciador Irgacure 261.

A análise do espectro revela a presença de uma banda intensa de absorção situada entre 225 e 315 nm, cujo pico máximo situa-se em 240 nm, podendo ser esta absorção atribuída a uma transição eletrônica $\pi\text{-}\pi^*$, sendo a absorção molar bastante elevada ($\epsilon_{\text{max}} = 12800$). Esta banda é característica das moléculas aromáticas que possuem substituintes cromóforos, neste caso o sal de Fe^+PF_6^- .

A FIGURA IV.2 mostra a evolução do espectro de absorção do Irgacure 261 sob exposição UV em função do tempo. Nota-se que a abertura do obturador causa a fotólise instantânea do fotoiniciador, como é evidenciado pela diminuição progressiva do máximo de absorção, vê-se que após 10 minutos de exposição, a fotólise do iniciador é quase completa, restando apenas 10% de composto não degradado.

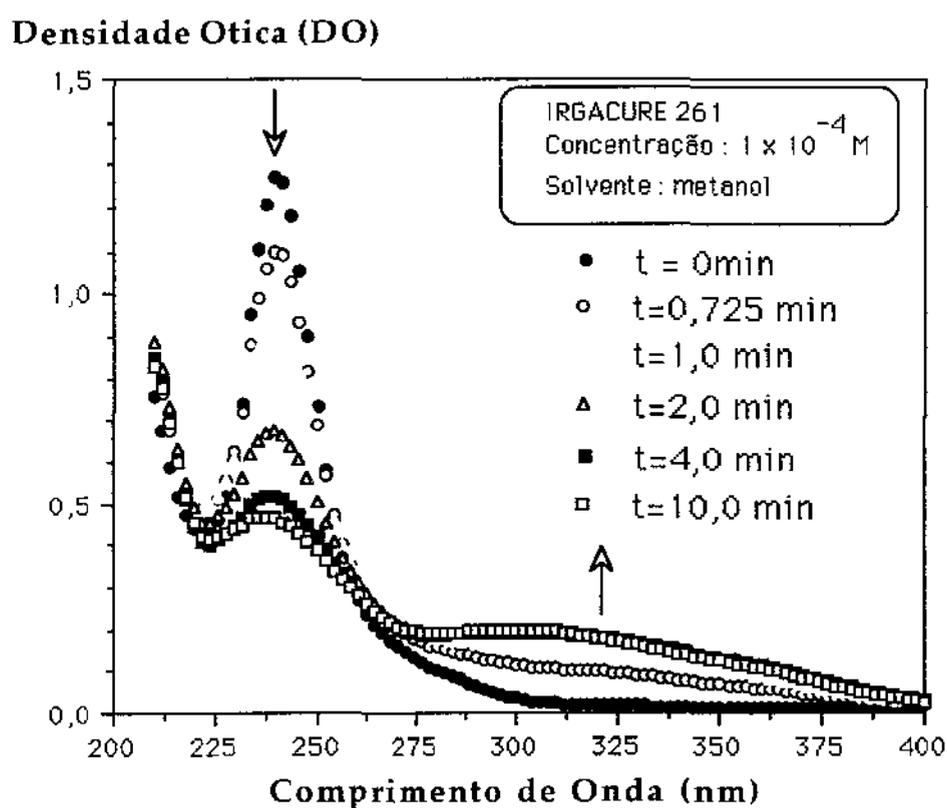


FIGURA IV.2 -Evolução do espectro de absorção UV em função do tempo de exposição para o fotoiniciador Irgacure 261.

O progresso de fotodegradação do Irgacure 261 foi seguido por espectroscopia UV-VIS, tomando como referência a variação progressiva da relação entre densidade ótica do pico de absorção máxima DO_{t_0} ($\lambda_{max} = 240$ nm) e o valor da absorção em função do tempo de irradiação DO_t (FIGURA IV.3).

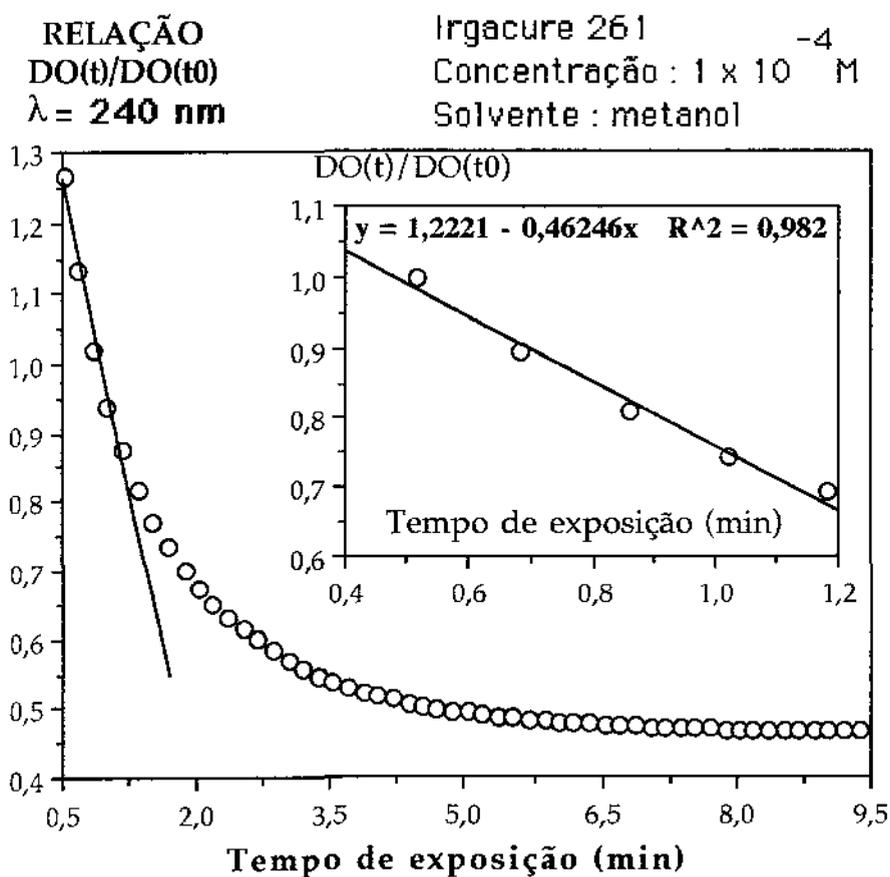


FIGURA IV.3- Perfil cinético de fotólise em solução do fotoiniciador ferroraremo Irgacure 261.

Observa-se que até um minuto de irradiação, a fotólise do Irgacure 261 segue uma cinética de ordem zero ou seja a constante de velocidade da reação de fotólise (K) é igual à velocidade da fotólise, sendo neste caso igual ao coeficiente angular da reta obtida ($K = 0,46$ moles/l. min.).

IV.3- ESTUDO DA FOTÓLISE DO INICIADORES GERADORES DE ÁCIDO

Sais de triarialsulfônio e compostos clorados derivados da nafto triazina, quando expostos a radiação UV sofrem fotólise liberando respectivamente espécies catiônicas ativas como superácidos inorgânicos e ácido clorídrico. As reações fotoquímicas destes compostos, quando expostos a luz são apresentadas de forma resumida FIGURA IV.4.

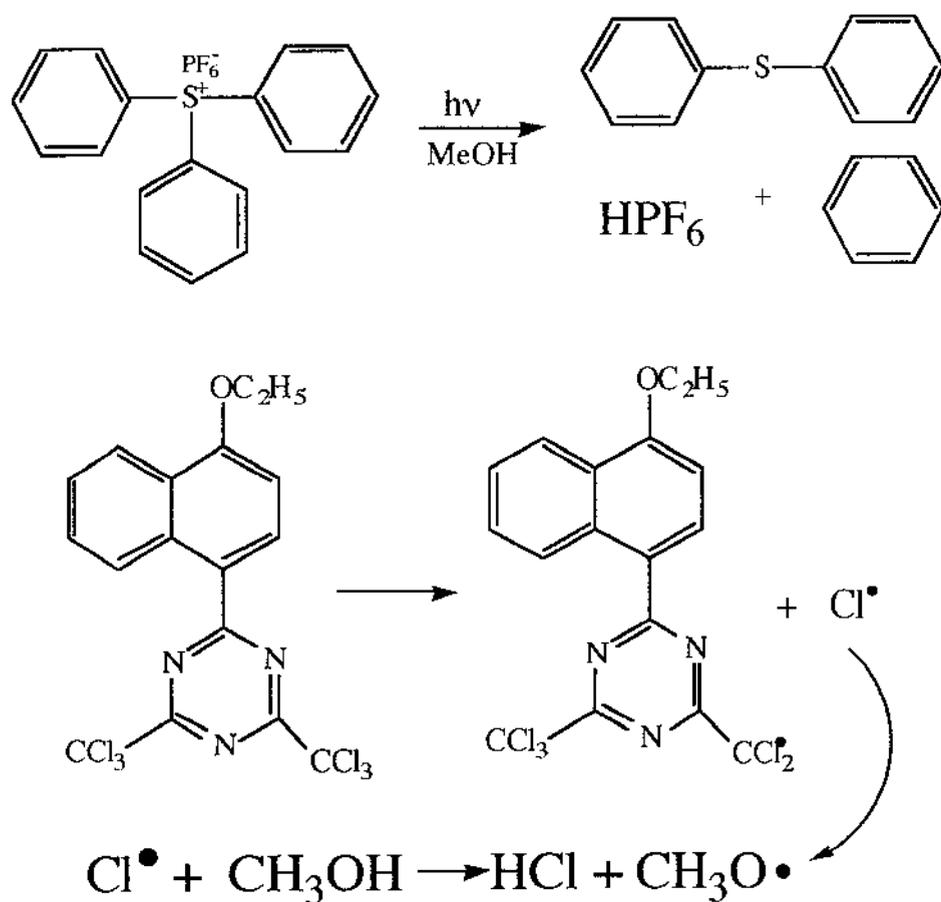


FIGURA IV.4 - Reações de liberação de ácido ocorridas durante a fotólise dos sais de sulfônio[59, 60] e da triazina clorada[4].

Estudos avaliando a cinética de fotólise dos compostos de triaril-sulfônio e triazina clorada foram realizados utilizando espectroscopia UV, revelando que os valores da constante de velocidade de fotólise para estes compostos são respectivamente de 0,578 mol/l. min e 0,40 mol/l.min [4].

IV.4- AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE DOS FOTOINICIADORES EM SOLUÇÃO.

A fotólise dos diferentes fotoiniciadores utilizados, foi estudada também por medidas de condutividade em solução após irradiação UV, a diferentes doses de irradiação.

TABELA IV.1- Resultados de condutividade para o Irgacure 261 exposto em solução a diferentes doses de irradiação UV.

		CONDUTIVIDADE EM SOLUÇÃO ($\mu\text{S}/\text{cm}$)					
FOTOINICIADOR	FERROCENO	DOSE DE IRRADIAÇÃO UV/VISÍVEL (J/cm^2) x 10					
		NÃO IRRADIADO	DOSE 1 4,3	DOSE 2 8,65	DOSE 3 13,0	DOSE 4 17,3	DOSE 5 21,7
	IRGACURE 261 ^a	29,3	27,6	27,8	28,2	28,6	29,0
	IRGACURE 261 ^b	28,2	27,4	27,9	29,2	30,8	33,2

a) Irgacure 261 concentração $5 \times 10^{-4}\text{M}$ em MeOH

b) Irgacure 261 concentração $5 \times 10^{-4}\text{M}$ em MeOH/ CH_2Cl_2 (50/50)

Os resultados da TABELA IV.1 mostram os valores de condutividade iônica de uma solução de Irgacure 261, $5 \times 10^{-4}\text{M}$ em metanol antes e depois da exposição UV. Como é observado, os valores de condutividade inicial Λ_0 (solução não irradiada) é pouco afetado pelo exposição da luz, verifica-se porém que a presença de pequenas quantidades

de solventes clorados, como o dicloro metano pode acelerar fortemente a liberação de espécies catiônicas.

No caso da mistura de metanol e diclorometano (1:1), observa-se um aumento da condutividade na medida em que aumenta-se a dose de irradiação, (FIGURA IV.5) após três passagens ocorre um aumento de 3,5%, enquanto que para 5 passagens observa-se um incremento de 14,5%. Isto provavelmente porque ao fotolizar-se íons cloreto são liberados na solução.

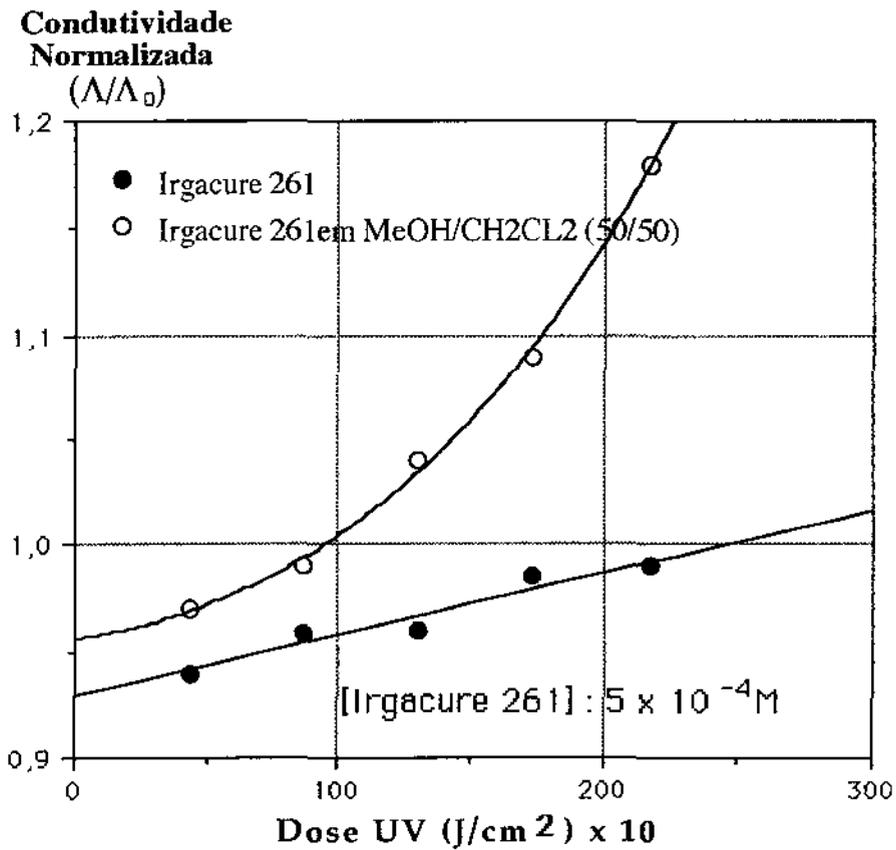


FIGURA IV.5- Valores da condutividade normalizada em função da dose UV para soluções de Irgacure 261 em metanol /dicloro-metano.

Este comportamento durante a fotólise do fotoiniciador Irgacure 261 em presença de compostos clorados estão em concordância com os estudos anteriores realizados por RABEK et Col.[11], onde verificou-se que os produtos de fotólise dos sais de ferroareno poderiam formar complexos com moléculas de cloro o que conduziria a efeitos sinérgicos quanto a formação de espécies capazes de iniciar a polimerização catiônica.

TABELA IV.2 - Resultados de condutividade para o sais de triaril sulfônio e a triazina clorada exposto em solução a diferentes doses de irradiação UV. [Fotoiniciador]= 5×10^{-4} , solvente: metanol

FOTOINICIADOR	CONDUTIVIDADE EM SOLUÇÃO ($\mu\text{S}/\text{cm}$)					
	DOSE DE IRRADIAÇÃO UV/VISÍVEL (J/cm^2) X 10					
	NÃO IRRADIADO	DOSE 1 4,30	DOSE 2 8,65	DOSE 3 1,30	DOSE 4 1,73	DOSE 5 2,17
CYRACURE 6974	21,2	27,3	30,8	31,4	31,5	31,4
CYRACURE 6990	17,3	20,7	23,0	23,4	24,3	25,1
Cl- S-TRIAZINA	0,0	32,0	60,4	82,0	99,2	112,0

Quando comparamos os valores de condutividade obtidos após irradiação com o irgacure 261 e os outros fotogeradores de ácido (TABELA IV.2), é interessante notar que o sal de triarilsulfônio apresenta um comportamento similar ao ferroceno, enquanto a triazina clorada leva nítida vantagem sobre os demais iniciadores quanto a fotoliberação de espécies ativas.

IV.5 - SÍNTESE DE COMPÓSITOS DE POLIPIRROL/PVDF.

IV.5.1 - MEDIDAS COLORIMÉTRICAS

Quando membranas de PVDF, previamente umectadas numa solução de pirrol, são expostas à luz UV em presença de um fotogerador de espécies catiônicas, nota-se que a polimerização foto iniciada do polipirrol começa imediatamente. Estas reações podem ser facilmente visualizadas devido a formação de um filme de coloração intensa que passa gradualmente, segundo a dose UV recebida, do amarelo ao marrom e finalmente ao negro. Neste estudo a incorporação progressiva do PPy na membrana microporosa de PVDF foi monitorado utilizando-se técnicas colorimétricas utilizando um colorímetro triestímulus operando no sistema C.I.E.LAB.

No sistema C.I.E.L.A.B. de medição de cores, a coordenada L representa uma medida da clareza da cor (lightness), ou seja a relação branco/negro, onde quanto maior o valor de L mais branco é o substrato avaliado e a medida que o valor de L diminui a cor do substrato aproxima-se do negro.

A FIGURA IV.6 mostra a evolução de cor de membranas PPy/PVDF expostas a diferentes doses de radiação UV. Observa-se que as membranas inicialmente brancas (L=100) tornam-se rapidamente cobertas de PPy que lhes confere intensa coloração, isto sendo evidentemente proporcional a quantidade (% peso) de PPy incorporado na membrana.

É interessante notar que, a coloração alcançada pelas membranas polimerizadas tendo como iniciador o sal de ferroareno Irgacure 261, desenvolve coloração mais rapidamente e de forma mais intensa que aquelas onde o PPy foi depositado tendo o sal de triarilsulfônio (Cyracure 6974) como iniciador. Esta diferença de cor pode ser um indicativo do estado de oxidação do PPy obtido, segundo confirmado anteriormente por outros trabalhos [36,42].

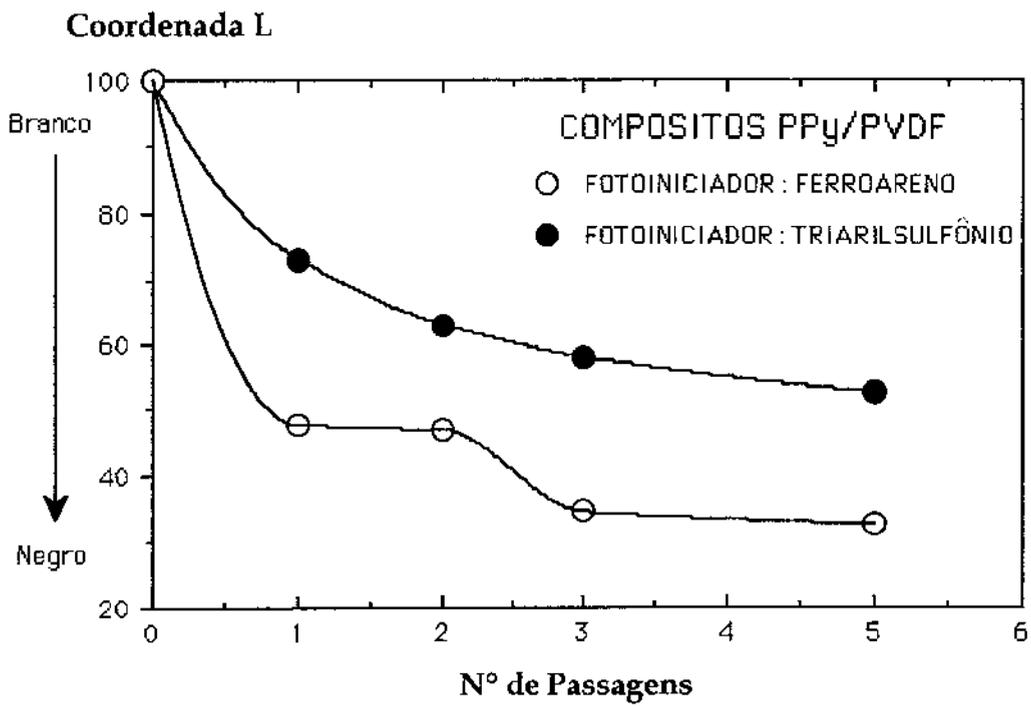


FIGURA IV.6 - Valores da coordenada de cor L para membranas PPy/PVDF obtidas a diferentes doses de radiação UV.

IV.5.2 - AVALIAÇÃO QUANTITATIVA

Neste trabalho as quantidades de PPy incorporadas as membranas de PVDF foram avaliadas pelo método gravimétrico. Na FIGURA IV.7 são mostradas as porcentagens em peso de polipirrol polimerizado em presença de Irgacure 261 (0,2M), na membrana de PVDF (0,45 μm de diâmetro de poro) em função da dose UV recebida. Observa-se que para esta concentração de iniciador a relação entre a quantidade de PPy depositado e a dose tem um comportamento linear com um coeficiente de correlação próximo a 0,9.

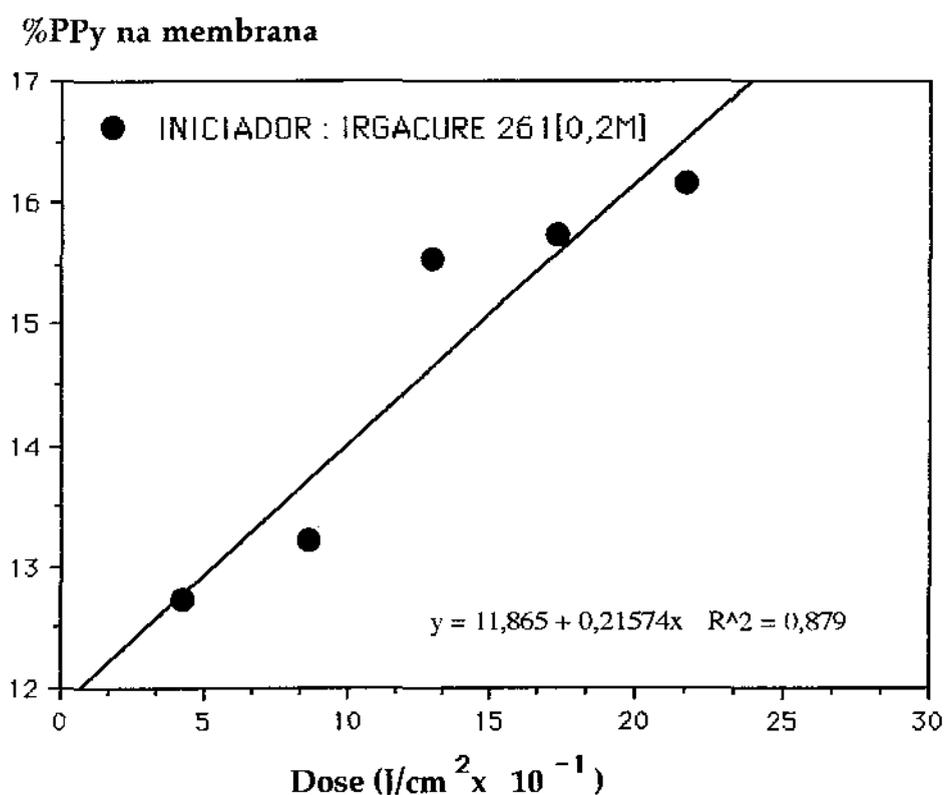


FIGURA IV.7- Porcentagem em peso de PPy incorporado a membrana de PVDF ($D = 0,45\mu\text{m}$) a diferentes doses de UV .

Estes resultados mostram ainda que o processo fotoquímico de polimerização do pirrol é bastante eficiente, uma vez que, mesmo a baixas doses de irradiação UV como $0,4 \text{ J/cm}^2$, se obtém mais que 10 % de peso de PPy no filme após exposição. Quando a dose UV é aumentada progressivamente, maiores quantidades de polipirrol podem ser incorporadas na membrana e 16 % de peso é alcançado a $2,3 \text{ J/cm}^2$.

IV.5.3 - INFLUÊNCIA DA NATUREZA QUÍMICA DO INICIADOR.

Os resultados na FIGURA IV.8 demonstram que os sais de trifenilsulfônio Cyracure UV 6974, UV 6990 e a triazina clorada, podem também ser usados para iniciar a fotopolimerização do pirrol, porém com rendimentos inferiores aos obtidos com o Irgacure 261.

Estes resultados são de certa forma inesperados, principalmente o baixo rendimento oferecido pela triazina (próximo de 5%), uma vez que nos estudos de fotólise mostrados anteriormente este composto mostrou-se o mais eficiente na liberação de ácido. Isto sugere que a oxi-redução do pirrol por espécies Fe^{+3} para produzir PPy, é um processo mais efetivo que as obtidas nas reações de protonação induzidas por superácidos ou hidroácidos fotolite-rados.

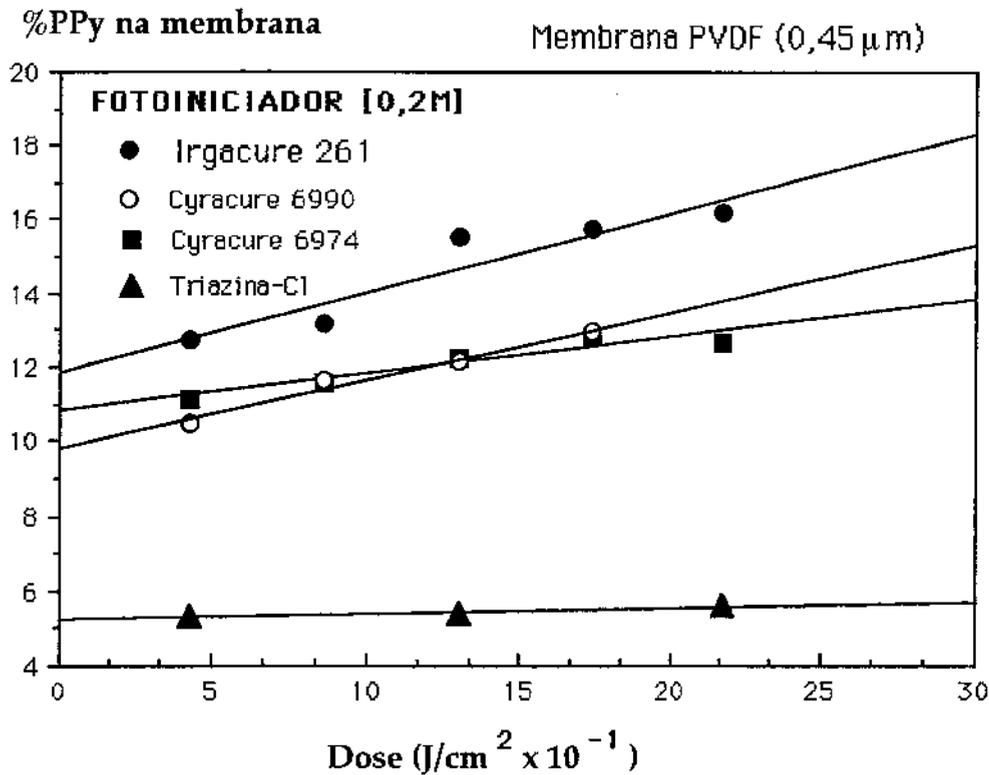


FIGURA IV.8- Porcentagem em peso de PPy incorporado a membrana de PVDF ($D = 0,45\mu\text{m}$) a diferentes doses de UV.

Pode-se dizer que a velocidade de polimerização do pirrol depende grandemente da nucleofilicidade ou força de ataque ácido do ânion empregado para iniciar a reação, e de acordo com estudos anteriores decresce na ordem: $\text{SbF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{Cl}^-$ [35, 60].

IV.5.4- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO FOTOINICIADOR.

Na FIGURA IV.9, observa-se a possibilidade de obter compósitos mais ricos em PPy quando utiliza-se uma maior concentração de fotoiniciador. Nota-se mais uma vez aqui que o sal de ferroareno (Irgacure 261), apresenta maior rendimento na produção de PPy do que os sais de trifenilsulfônio.

Cabe ressaltar, que entre estes dois sais de trifenilsulfônio (Cyracure UV 6974 e Cyracure UV 6990), apresentam-se diferenças de reatividade já que o primeiro possui maior rendimento de PPy que o segundo, devido a liberação de HSbF_6^- que é um superácido mais reativo que HPF_6^- , sendo capaz de iniciar a polimerização do pirrol com mais eficiência.

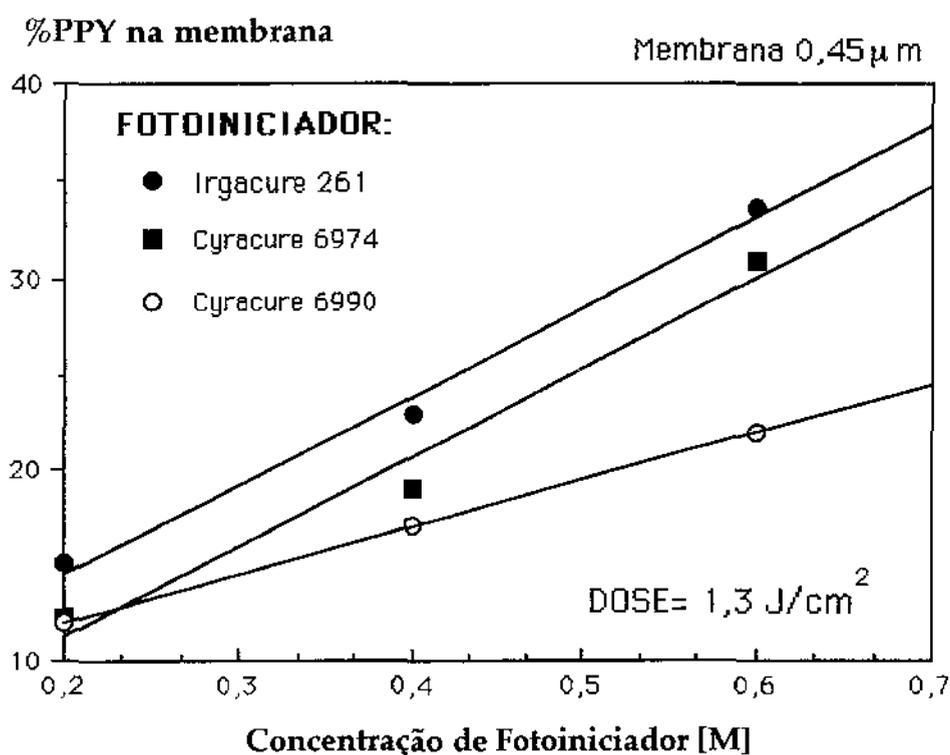


FIGURA IV.9 - % em peso de PPy incorporada a membrana de PVDF em função da concentração de iniciador, para uma dose de 1,3J/cm²

Compósito com mais de 30% em peso foram obtidos na concentração 0,6M tanto do Irgacure 261 como o Cyracure UV 6974. Salienta-se que devido a sua baixa solubilidade a triazina não pode ser adicionada ao pirrol além da concentração 0,01M.

IV.5.5 - EFEITO DO DIÂMETRO DO PORO DA MEMBRANA.

Os resultados apresentados na FIGURA IV.10 mostram a porcentagem em peso do polipirrol incorporado nas membranas de PVDF de 0,10 μm , 0,22 μm e 0,45 μm , respectivamente, como uma função das doses de irradiação UV, quando a concentração do Irgacure 261 é de 0,2M.

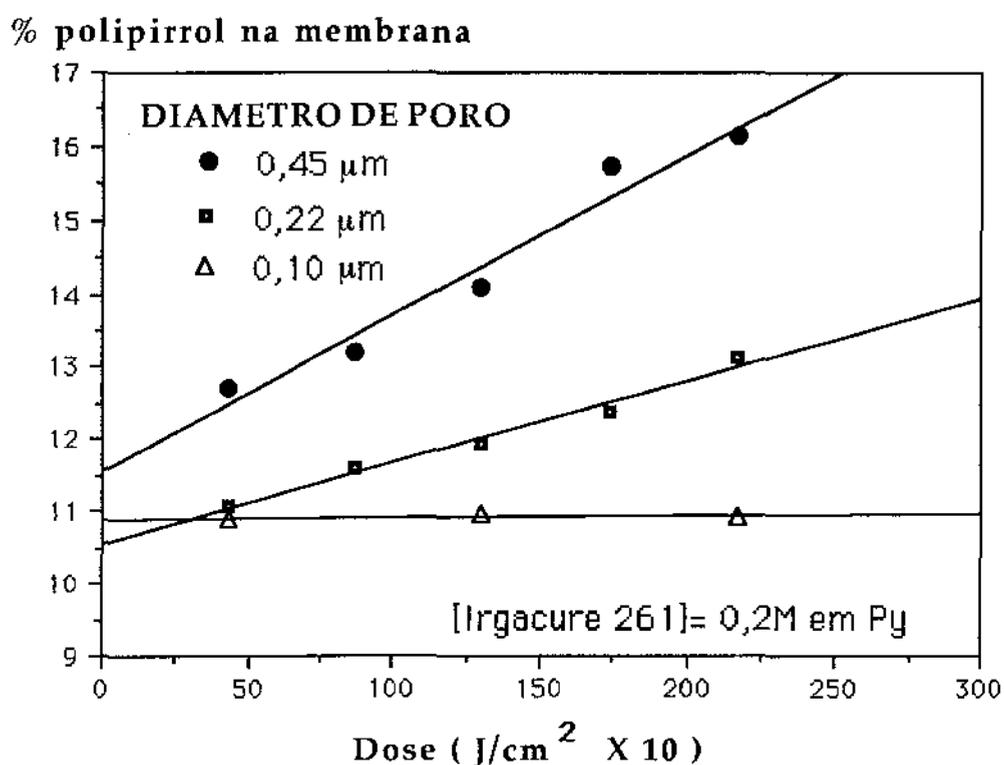


FIGURA IV.10 -Valores de %PPy incorporado às membranas de PVDF de diferentes diâmetro médio de poro em função da dose UV.

Como se pode observar, as membranas cujo diâmetro de poro é maior, por exemplo 0,45 μm , atuam como matrizes hospedeiras capazes de conter maior quantidade de polipirrol do que aquelas de diâmetro de poro menor, tais como 0,22 μm e 0,10 μm .

Observa-se porém que em concentrações maiores de iniciador as diferenças observadas quanto a capacidade de incorporação do PPy em função do diâmetro de poro das membranas se minimizam como ilustrado na FIGURA IV.11. Estes resultados são uma indicação que a polimerização começa de maneira preferencial na superfície da membrana e continua em direção ao interior dos poros.

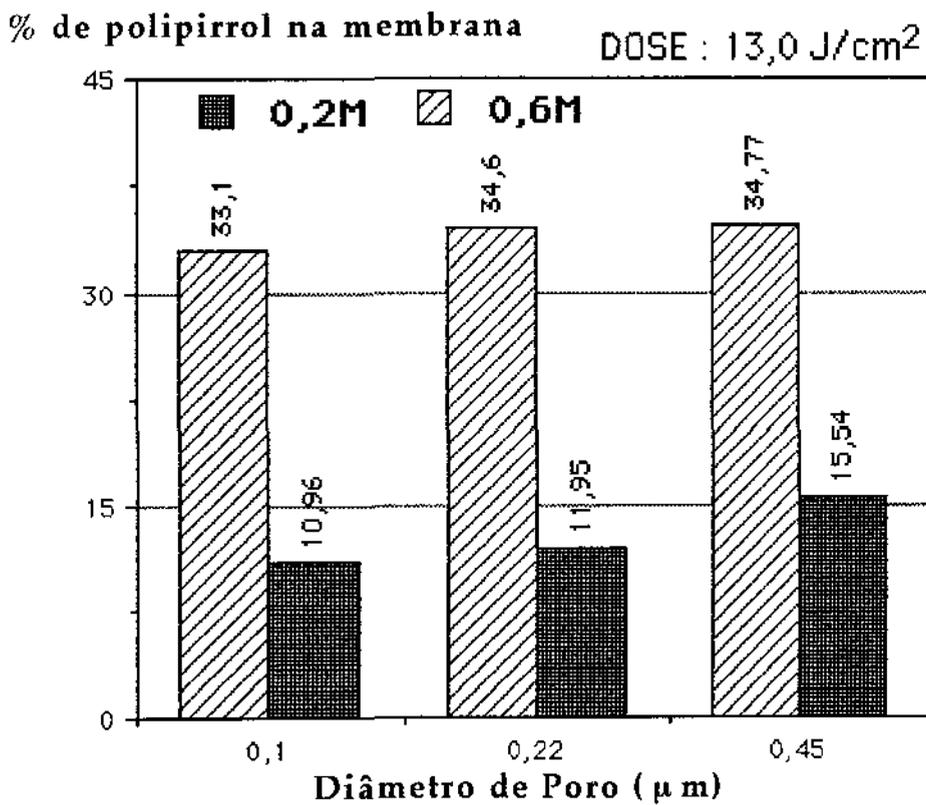


FIGURA IV.11 - Valores de %PPy incorporado as membranas de PVDF de diferentes diâmetro médio de poro em função da concentração de iniciador Irgacure 261.

IV.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PVDF/PPy.

A caracterização físico-química dos compósitos de PPy/PVDF obtidos por via fotoquímica foi realizada utilizando-se técnicas de infravermelho FTIR, análise térmica, (DSC, TGA), entre outras. Assim como, também foi avaliada a condutividade volumétrica do PPy na forma de pó ou como filmes compósitos PVDF/PPY, a diferentes condições de reação.

IV.6.1 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO PPy/PVDF POR FTIR.

A composição química da superfície da membrana compósito PPy/PVDF foi analisada usando um espectrofotômetro da Perkin Elmer FTIR equipado com um acessório de reflexão múltipla (MIR) capaz de fornecer espectro IR das camadas superficiais das membranas.

Na figura IV.12, que corresponde à membrana hospedeira em polifluoreto de vinilideno (PVDF) pura[61], encontram-se as bandas características das seguintes funções:

<u>N° onda (cm⁻¹)</u>	<u>Função</u>
532, 615, 2981, 3023	- CH = CH ₂
1213,8	CF ₂

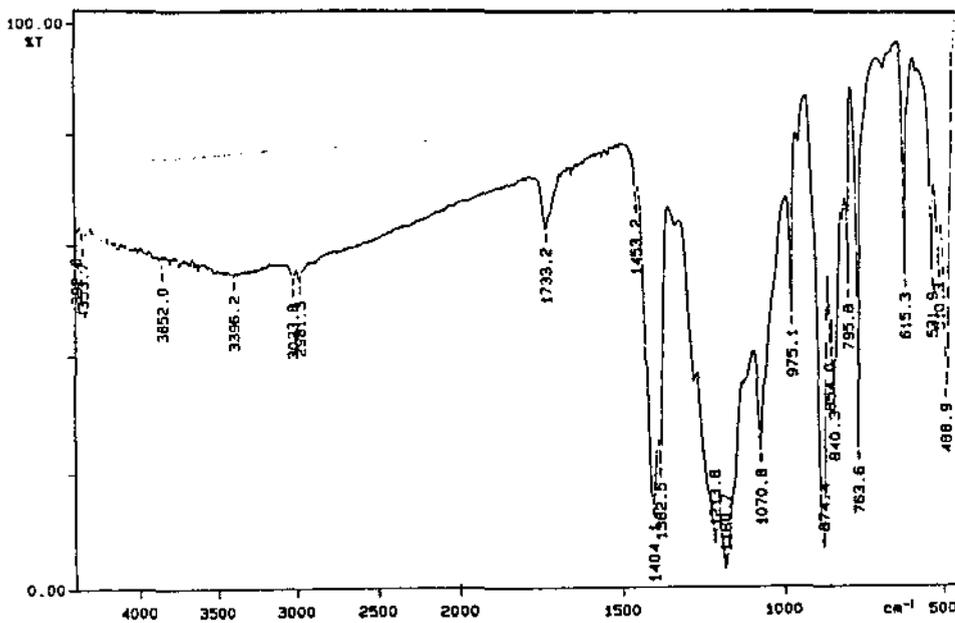


FIGURA IV.12- Espectro infravermelho da membrana de PVDF pura.

A FIGURA IV.13 pertence à membrana compósito PVDF /PPy, (89/11) onde a polimerização do PPy foi iniciada por Irgacure 261 na concentração de 0,2M. Os principais grupos químicos presentes na superfície da membrana encontram-se descritos no seguinte quadro:

<u>Nº onda (cm⁻¹)</u>	<u>Função</u>
531,5 , 614,6	- CH = CH ₂
763	CH
840	PF ₆ ⁻
1565,1651, 3233	NH
1213	CF ₂
1710	C=O

Observa-se ademais das bandas características do PVDF, a presença de novas bandas que indicam a presença do PPy (NH) e ainda a presença do grupo carbonila produzido provavelmente pela reação de oxidação química do Py com Fe⁺³ em presença de oxigênio [42].

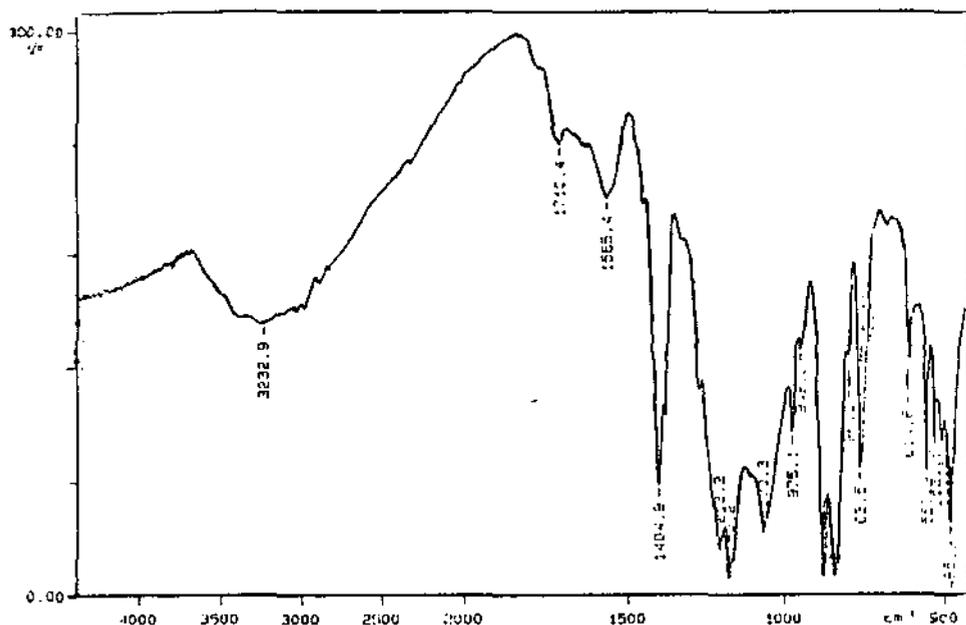


FIGURA IV. 13 - Espectro infravermelho do composto PVDF/PPy(89/11).

O espectro IR mostrado na FIGURA IV.14 que pertence à membrana compósito PVDF /PPy (66/34) onde a polimerização do PPy foi iniciada por Irgacure 261 na concentração de 0,6M. Nota-se a partir do espectro que o total desaparecimento das bandas correspondentes ao PVDF, sendo este espectro IR obtido típico do PPy [9].

Estes resultados indicam que o total recobrimento da membrana de PVDF é conseguido somente quando as porcentagens de PPy se aproximam 35%.

<u>N° onda (cm-1)</u>	<u>Função</u>
740, 2884	CH, NH
1455, 1596, 3269	NH

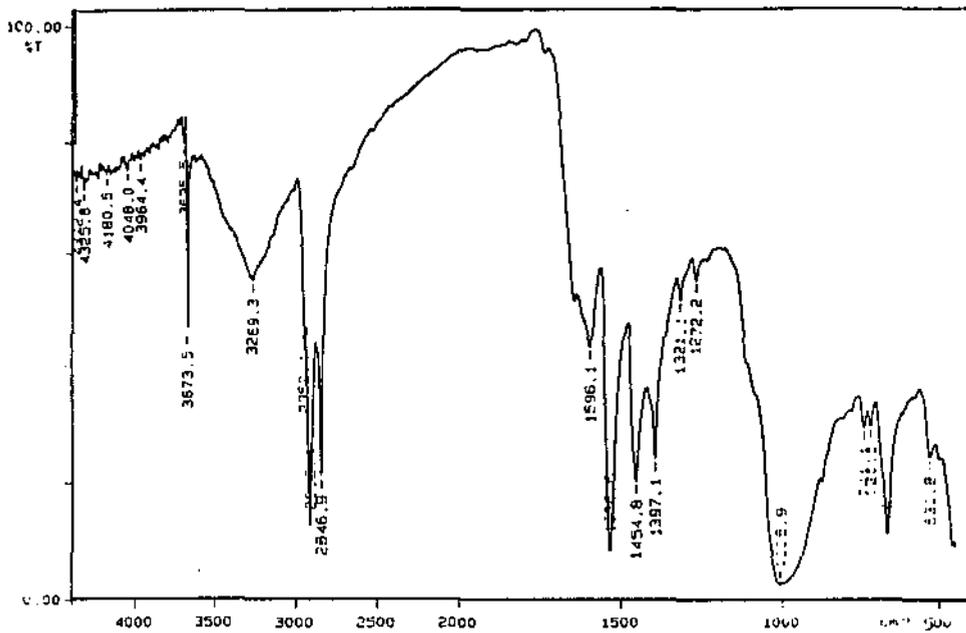


FIGURA IV.14 - Espectro infravermelho do compósito PPy/PVDF (66/34).

IV.6.2 - O COMPORTAMENTO E A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS COMPOSTOS PVDF/PPy.

IV.6.2.1 - RESULTADOS DE DSC

A FIGURA IV.15 ilustra o comportamento térmico do compósito PVDF/PPy (89/11) quando o material é submetido a uma varredura de temperatura ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) em DSC.

A curva obtida revela a presença de dois pontos de transição e do pico de fusão cristalina do PVDF situados respectivamente a $25,41^{\circ}\text{C}$, $89,42^{\circ}\text{C}$ e 159°C .

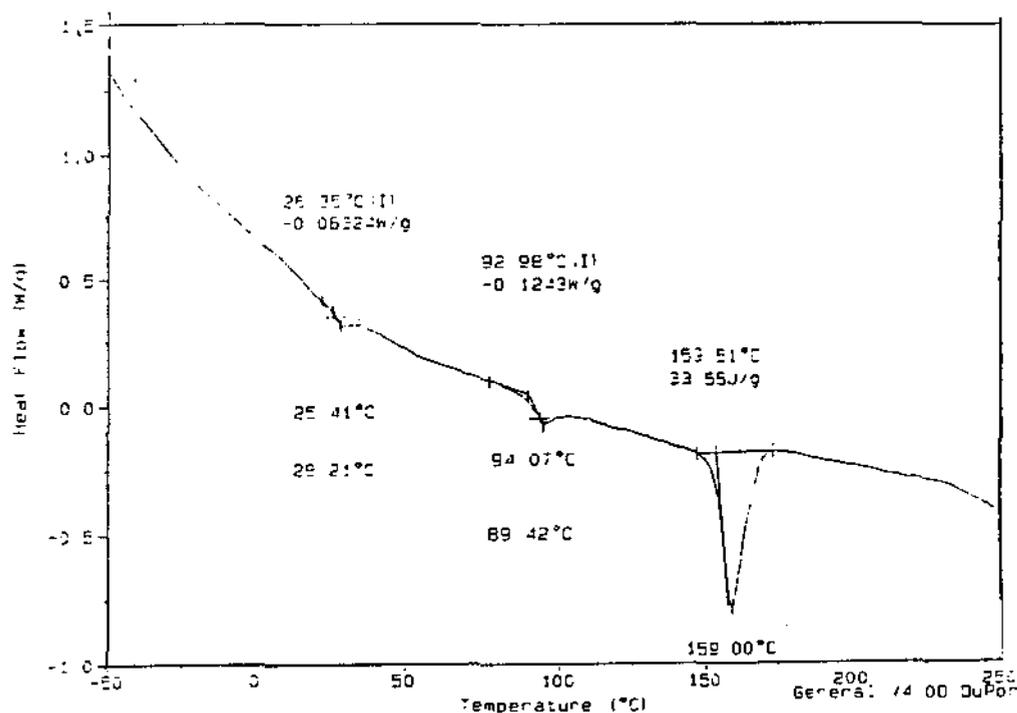


FIGURA IV.15- Comportamento térmico do compósito PVDF/PPy (89/11) sob programa de aquecimento em DSC (10°/min).

A primeira vista poderia parecer que estas duas primeiras transições estariam associadas à temperaturas de transição vítrea (T_g) dos componentes do compósito, ou seja o PVDF e o PPy. Mas segundo a literatura [64] estas temperaturas de transição referem-se a movimentos de pequenos segmentos de cadeia ($T_c^{2a}=25,41^\circ\text{C}$) e grandes segmentos de cadeia ($T_c=90^\circ\text{C}$) inseridos na rede cristalina da estrutura α do PVDF, sendo que, a verdadeira temperatura T_g deste polímero (movimentos moleculares da fase amorfa), situa-se em torno de -40° e -45°C [52] não aparecendo portanto no termograma, bem como a T_g do PPy.

Os resultados indicam que as membranas de PVDF não apresenta nenhum sinal de polimorfismo, sendo predominantemente α . A presença de estruturas cristalinas variadas como β ($T_c=110^\circ\text{C}$), γ ou δ , possíveis para o PVDF não foram verificadas, indicando que as membranas foram obtidas

por um processo normal de extrusão a partir do fundido, evitando qualquer orientação ou estiramento que normalmente poderia induzir o aparecimento da fase β (configuração totalmente trans) a qual é responsável pelo aparecimento no PVDF de propriedades ferroelétricas

IV.6.2.2 - RESULTADOS DE TGA

Na FIGURA IV.16 são apresentadas as curvas de TGA obtidas para a membrana de PVDF pura, uma membrana do compósito PVDF/PPy (89/11) e PVDF/PPy (85/15).

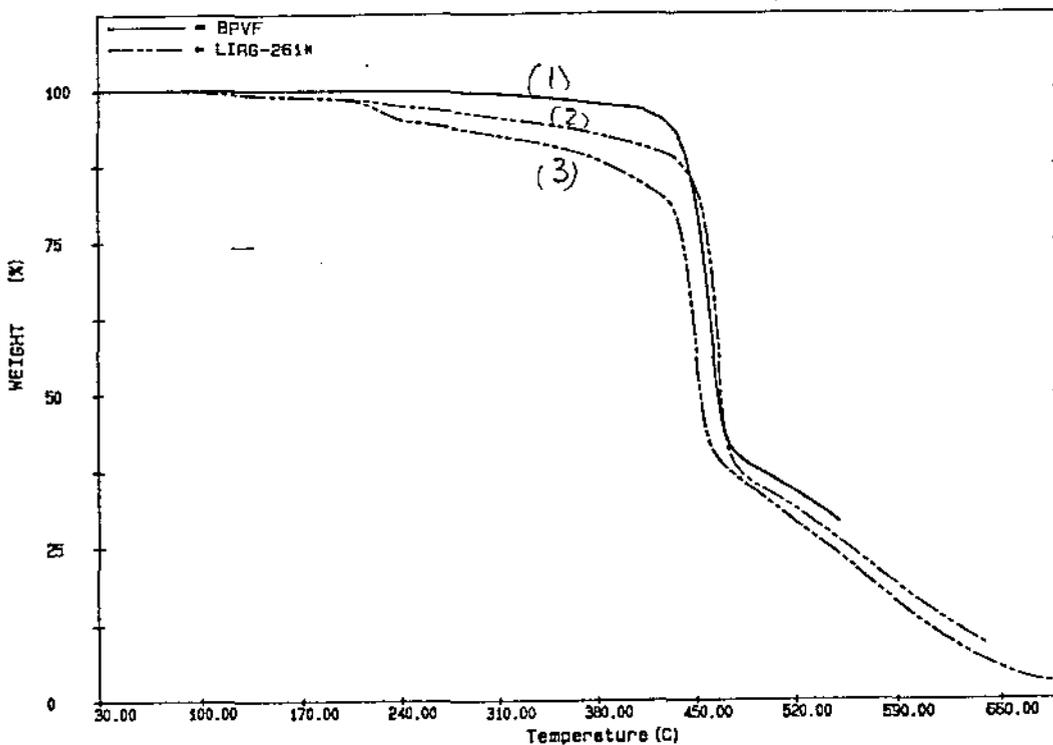


FIGURA IV.16- Comportamento térmico da membrana de PVDF pura e de compósitos PVDF/PPy com diferentes % de PPy incorporado.

Como esperado verifica-se que o PVDF que constitui a membrana possui uma excelente estabilidade térmica, não sofrendo qualquer degradação visível até temperaturas da ordem de 410°C. O polipirrol depositado na membrana por sua vez degrada-se rapidamente a temperaturas inferiores a 170°C.

A degradação do polipirrol fica mais evidente em membranas onde este se apresenta em maior quantidade, como ilustrado na FIGURA IV.17 em que compostos com concentrações de PPy próximas de 30% são submetidos a um programa de aquecimento.

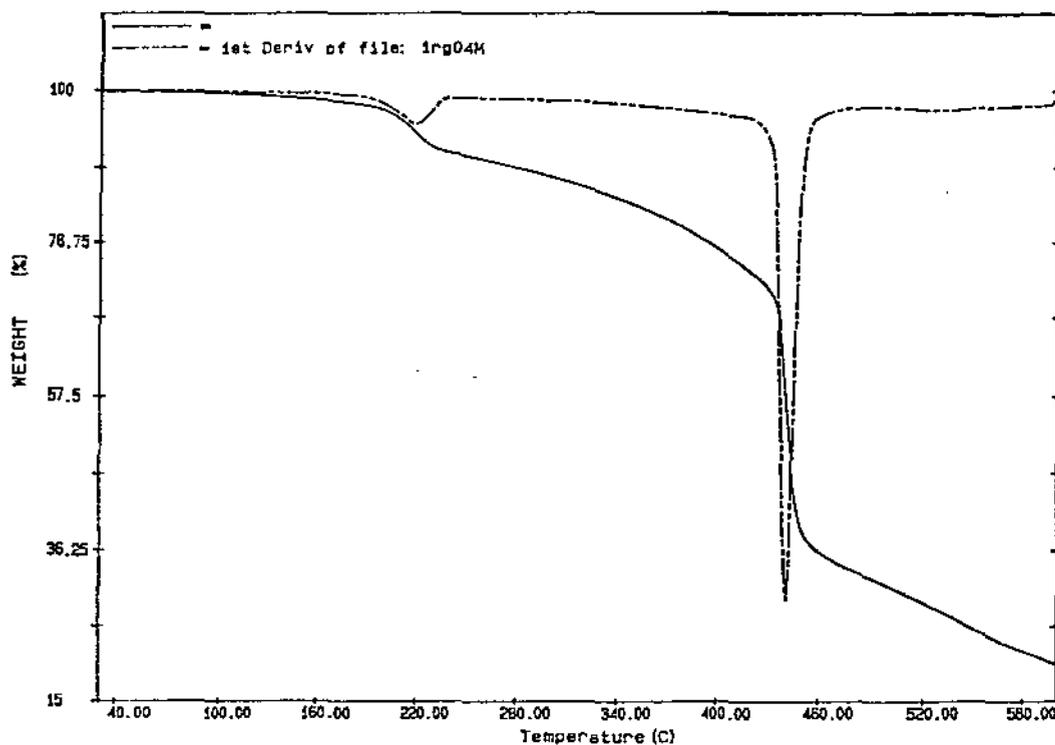


FIGURA IV.17 - Comportamento térmico da membrana compostos PVDF/PPy com 30 % de PPy incorporado.

As curvas de TGA e de DSC obtidas desta vez não sobre o compósito mas sim sobre o PPy em pó obtido pela fotopolimerização em massa são mostradas de maneira simultânea na FIGURA IV.18. Estes resultados indicam que as reações de degradação do PPy ocorrem de maneira mais intensa entre 160° e 230° C sendo um processo bastante exotérmico, talvez devido a cisões de cadeia sucessivas com a formação de produtos voláteis.

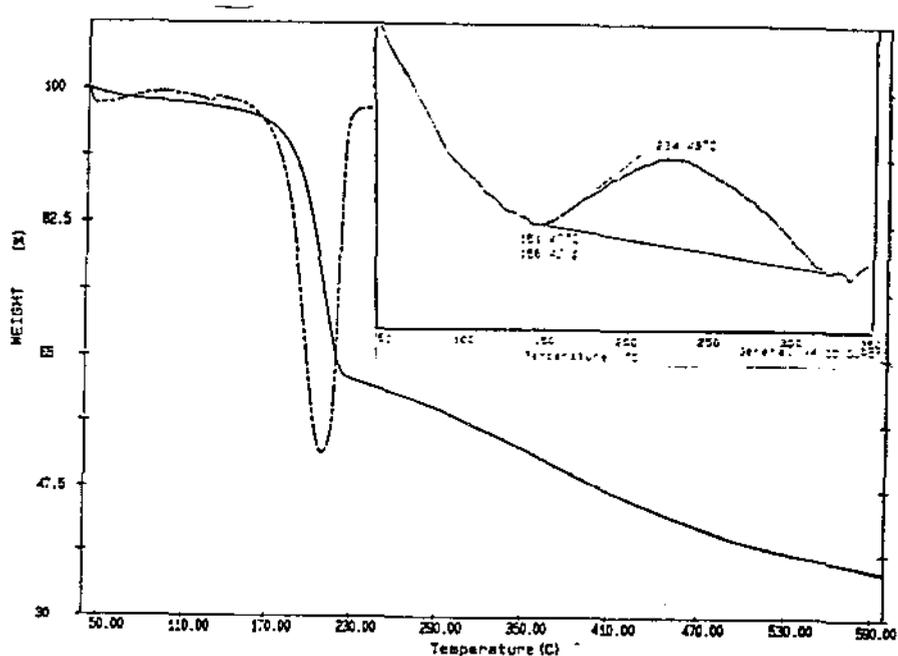


FIGURA IV.18. Curvas de TGA e DSC mostrando o comportamento térmico do PPy em pó obtido por síntese fotoquímica em massa.

Conforme os resultados obtidos, a enorme diferença de estabilidade térmica entre os dois polímeros que formam o compósito, possibilitou confirmar por TGA os valores de PPy incorporados a membrana e calculados anteriormente pelo método gravimétrico. Resultados comparativos da quantidade de PPy incorporado à membrana calculados pelo método gravimétrico e por TGA são apresentados na TABELA IV.3.

TABELA IV.3 - Comparação entre os resultados gravimétricos e de termogravimetria quanto as quantidades de PPy incorporado nas membranas.

Concentração do Iniciador (M)	Gravimetria (g)	TGA (g)	Diferença Absoluta. (%)
0,1	8,07	8,93	0,86
0,2	13,59	14,46	0,93
0,4	21,92	20,80	1,12
0,6	29,67	27,80	1,87

IV.6.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

A morfologia superficial das membranas de compósito PVDF/PPy, foi analisada utilizando-se um microscópio Cambridge operando a uma energia de feixe eletrônico igual a 20 KV. Antes de serem analisadas ao microscópio as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (10nm) com o objetivo de torná-las condutoras. As micrografias foram realizadas com ampliações variando de 5000 a 10000 vezes, e com ângulos de inclinação (16° e 35°) para uma melhor visualização.

A FIGURA IV.19 mostra a aparência superficial em 3 dimensões da membrana de PVDF pura ($D = 0,22\mu\text{m}$). Esta fotografia realizada com ampliação de 5000 vezes e com ângulo de visão $\varnothing=35^\circ$ mostra que os poros tem um aspecto variável encontrando-se distribuídos de maneira aleatória. Para

realizar uma estimativa da percentagem da superfície ocupada pelos poros utilizou-se uma ampliação de 10000 vezes, contabilizou-se o número médio de poros presentes na superfície fotografada encontrando-se o valor de 127 poros por cada $74,315\mu\text{m}^2$; podendo-se então obter o parâmetro $N = 127/74,315 \times 10^{-8} = 1,7089 \times 10^8$ poros/ cm^2 , parâmetro a ser utilizado no subcapítulo seguinte dos ensaios de filtração.

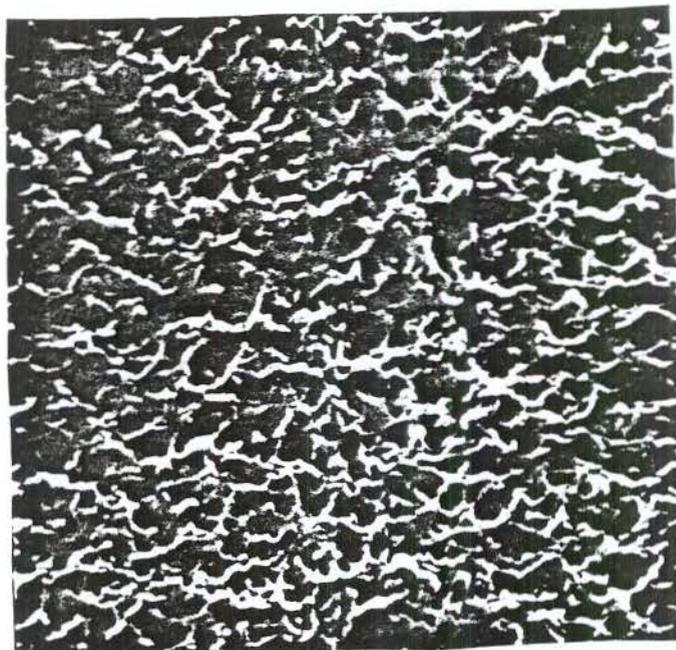


FIGURA IV. 19 - Microfotografia superficial da membrana de PVDF com diâmetro médio de poro igual a $0,22\mu\text{m}$. Ampliação 5000 vezes.

A fotografia da FIGURA IV.20, corresponde à membrana compósito PVDF/PPy com uma quantidade em peso de PPy de 12%. Observa-se a formação do PPy na superfície da membrana, mas também se pode observar que nestas quantidades de PPy é quase desprezível o preenchimento dos poros, apesar das membranas terem sido umectadas completamente na solução monomérica antes de sua irradiação.

Segundo as micrografias, observa-se que as partículas de PPy, formadas na superfície da membrana hospedeira de PVDF nos estágios iniciais de polimerização, tem uma aparência globular, ou aparência de couve-flor, como alguns autores preferem chamar por analogia, [62, 48].

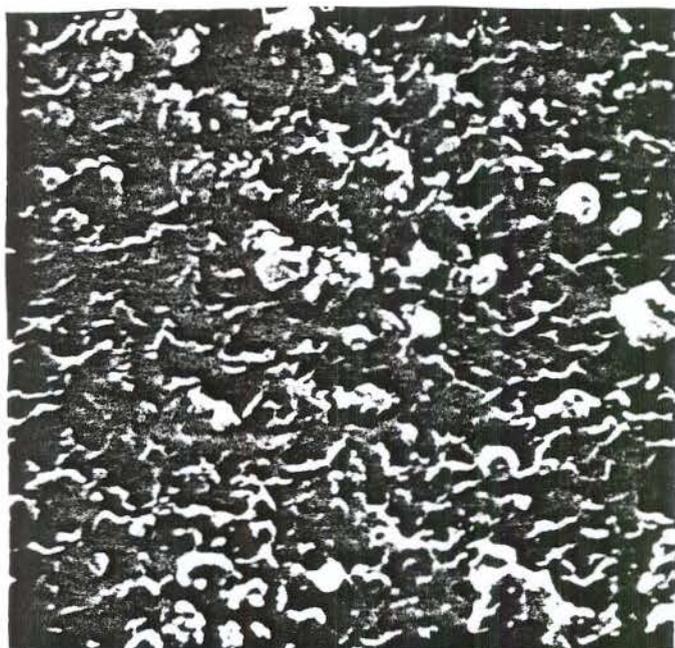
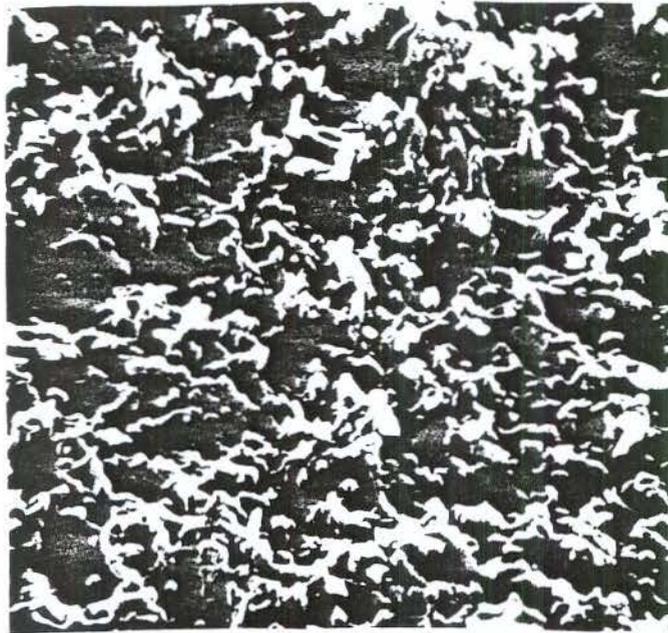


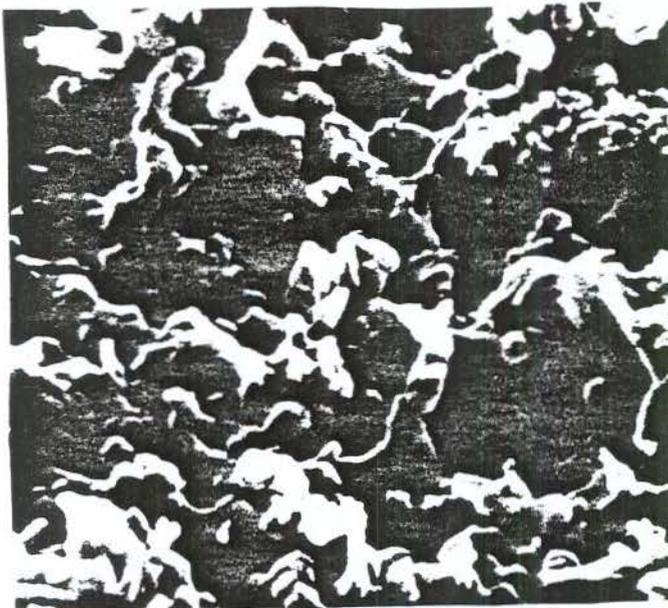
FIGURA IV. 20 - Microfotografia superficial da membrana composta de PVDF/PPy (88/12) com diâmetro médio de poro igual a $0,22\mu\text{m}$. Ampliação 5250 vezes.

A microfotografia IV.21a mostra, com ampliação de 5200 vezes, a superfície da membrana contendo 13,15% em peso de PPy. Observa-se nitidamente que nestas quantidades o PPy ocupa grande parte dos poros superficiais sendo que a morfologia evolui passando de totalmente globular a glóbulo-fibrilar, como pode ser melhor visualizado quando a ampliação passa a 10500 vezes (micrografia IV.21b). Este tipo de morfologia foi

anteriormente observada para outros polímeros de cadeia aromática, como a poli(metóxi anilina)[63].



(a)



(b)

FIGURA IV. 21 - Microfotografias superficiais de membrana compósito de PVDF/PPy (87/13) com diâmetro médio de poro igual a $0,22\mu\text{m}$. (a)Ampliação 5200 vezes, (b) ampliação 10500 vezes.

IV.6.4 - ENSAIO DE FILTRAÇÃO.

Segundo os dados mostrados na TABELA IV.4, referentes ao ensaio de filtração, se demonstra que após a irradiação UV, o compósito formado (membrana PVDF/PPy), apresenta uma menor permeabilidade.

A membrana de PVDF pura é hidrofílica, mas como compósito, a permeabilidade é fortemente reduzida, demonstrando que a inclusão do PPy, começa primeiramente na superfície da membrana e a reação prossegue em direção ao interior dos poros, causando assim a diminuição do tamanho do poro.

Utilizando os resultados da TABELA IV.4 e aplicando a equação de HAGEN-POISEVILLE [64], calculou-se o diâmetro do poro, assumindo uma membrana de seção circular, segundo a seguinte equação:

$$r = \sqrt[4]{\frac{8 J \mu d}{N \pi A P t}} \quad \dots (IV.1)$$

onde: r = raio de poro, J = volume de água (250 cm³), μ = viscosidade da água a 25°C (0,894 cp), d = espessura da membrana, N = número de poros/cm² (1,7089x10⁸), A = área da membrana (10,1787 cm²), P = Diferença de pressão ao cruzar a membrana (mmHg), e t = tempo de fluxo (s)

TABELA IV.4 - Resultados da ensaio de filtração e preenchimento dos poros, para compósitos PPy/PVDF com diferentes % de PPy .

Nº PASS	DOSE DE IRRADIAÇÃO $J/cm^2 \times 10^{-1}$	CONVERSÃO DE PPy %	d μm	t s	P mmHg	DIÂMETRO DO PORO μm
0	—	0,00	91,40	278	260	0,150
1	4,3043	11,06	93,55	303	270	0,146
2	8,6522	11,08	98,86	398	250	0,140
3	13,0000	12,29	99,00	494	270	0,131
4	17,3478	36,30	102,00	1500	300	0,072

Os resultados apresentados na TABELA IV.4 foram calculados, assumindo que os poros possuem uma seção circular e portanto constituem um volume cilíndrico, o que sem dúvida induz erros consideráveis no cálculo do diâmetro do poro uma vez que na realidade os poros da membrana são bastante tortuosos .

Para solucionar este inconveniente decidiu-se determinar o factor de tortuosidade do volume do poro, aplicando a seguinte equação[65]:

$$F = \frac{P^{\circ} D}{4 T \cos\theta} \quad \dots (IV.2)$$

onde: P° = Pressão de bolha, D = Diâmetro de poro, T = Tensão superficial, θ = ângulo de contacto e F = Factor de correção de forma do poro.

Segundo especificações da Millipore para as membranas de PVDF (0,22µm) têm-se os seguintes valores : P° = 70 psi, D = 0,22 µm, T = 72,5 Dinasc/cm. θ = 0°. Substituindo os dados na equação (IV.2), obtêm-se que o fator de forma é F = 0,3648.

Introduzindo a constante F na expressão de HAGEN-POISEVILLE, obtemos a seguinte equação corrigida:

$$r = \sqrt[4]{\frac{8 J \mu d}{F N \pi A P t}} \quad \dots (IV.3)$$

Os valores de diâmetro dos poros recalculados pela introdução do fator de forma, encontram-se na TABELA IV.5

TABELA IV.5 - Resultados do ensaio de filtração e preenchimento dos poros para compósitos PPy/PVDF com diferentes % de PPy , levando-se em conta o fator de forma F (eq. IV.3)

Nº PASS	DOSE DE IRRADIAÇÃO J/cm ² x 10 ⁻¹	CONVERSÃO DE PPy %	DIÂMETRO DO PORO µm	DIÂMETRO DO PORO corrigido µm	DIMINUIÇÃO DO DIÂMETRO %
0	—	0,00	0,150	0,192	—
1	4,3043	11,06	0,146	0,188	2,10
2	8,6522	11,08	0,140	0,181	5,73
3	13,0000	12,29	0,131	0,168	12,40
4	17,3478	36,30	0,072	0,093	51,82

Observando estes resultados, confirma-se que a polimerização do pirrol se inicia na superfície da membrana, já que a medida que aumenta a % de conversão do %PPy o diâmetro de poro diminui gradualmente, sendo preenchido a pouco mais de 50% quando 36% de PPy é incorporado a membrana.

IV.6.5 - ENSAIOS PRELIMINARES DE CONDUTIVIDADE.

Para otimizar os ensaios de condutividade (σ) foram realizados estudos preliminares da condutividade transversal das membranas compósito PVDF/PPy. Os primeiros ensaios foram realizados com a membrana compósito de PVDF (0,45 μ m)/PPy onde o PPy foi polimerizado em presença do fotoiniciador Irgacure (0,2M), submetido a doses de 1,3 e 2,17 J/cm², correspondentes a 3 e 5 passagens sob a esteira de irradiação respectivamente.

Os resultados destes ensaios são mostrados na TABELA IV.6 onde nota-se uma forte influência da umidade e da temperatura do ar sobre os valores de σ obtidos. De certa forma os efeitos da umidade eram esperados, isto devido ao caráter hidrofílico do PVDF. No sentido de minimizar tal efeito, os ensaios foram realizados na presença de sílica-gel.

TABELA IV.6 - Resultados preliminares da condutividade elétrica para compósitos PVDF/PPy à diferentes temperatura e umidade relativa.

V _R (mV)	V _o (V)	T (°C)	UR (%)	Silica-gel	σ (Ωcm^{-1})
14,0	10		70	sem	$1,15 \times 10^{-12}$
26,8	20		76	sem	1,34 "
38,4	40		72	sem	0,96 "
33,3	50		74,5	sem	0,70 "
13,1	50	21		com	0,26 "
34,0	50	25		com	0,68 "
32,4	40	21		com	0,81 "

IV.6.5.1 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PPy NA CONDUTIVIDADE.

A FIGURA IV. 22 apresenta os resultados da condutividade elétrica em S/cm obtidos para um V_o=50V, para compósitos com diferentes quantidades de PPy. Estes dados foram agrupados considerando apenas a quantidades de PPy na membrana, porém independentemente do diâmetro de poro, da concentração de Irgacure 261 e dose utilizados na etapa de síntese, com o objetivo de determinar o comportamento de σ das membranas em função da concentração de PPy.

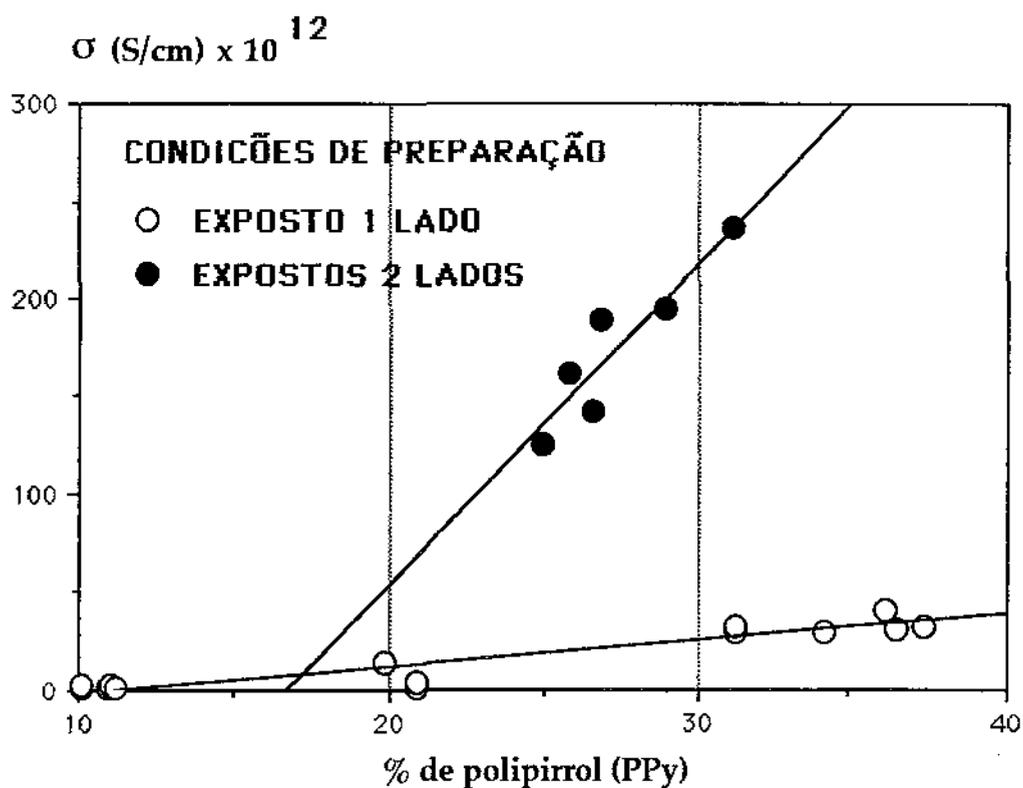


FIGURA IV.22 - Valores de condutividade σ (S/cm) para compósitos de PVDF/PPy com diferentes concentrações de polímero condutor

Como esperado observa-se que a medida que aumenta a concentração de PPy no compósito a condutividade, tem um incremento proporcional o que leva a uma relação quase linear entre a concentração de PPy e σ . Observou-se durante as medidas que os melhores resultados foram obtidos quando as membranas previamente umectadas com a solução monomérica foram irradiadas pelos dois lados, garantindo assim compósitos mais homogêneos em termos da distribuição do PPy por toda a superfície condutora da membrana.

Verifica-se na FIGURA IV.22 que os valores absolutos de σ (entre 10^{-12} e 10^{-10} S/cm) são bastante inferiores aqueles obtidos para o PPy obtido por via química e eletroquímica como apresentado no capítulo de revisão bibliográfica [34,36]. Contudo, estes valores de condutividade chegam a ser 100000 vezes superiores ao da membrana de PVDF pura, que em média foi da ordem de 1×10^{-15} S/cm.

Alguns fatores poderiam explicar a baixa condutividade dos compósitos PVDF/PPy obtidos por via fotoquímica. Primeiro a baixa condutividade do próprio substrato, ou seja do PVDF. Além disso o processo utilizado neste estudo para obtenção de compósitos segundo observado nos estudos de microscopia eletrônica predominantemente superficial sendo o preenchimento dos poros apenas parcial (próximo a 50% com % PPy de 36,3) como comprovam os ensaios de filtração.

Outro ponto importante a considerar é que os compósitos estudados não foram tratados de maneira especial com nenhum agente dopante, contendo apenas o contraíon gerado na fotólise do próprio iniciador (PF_6^-), que segundo a literatura não representa a espécie mais eficiente quando se trata da dopagem do PPy [36].

Uma outra hipótese que contribuiria para explicar os baixos resultados elétricos leva em consideração alguns trabalhos recentes onde fica demonstrado que o PPy, sob certas condições de síntese, não teria a cadeia

totalmente linear mas desenvolveria estruturas cíclicas desordenadas de baixa condutividade resultantes da polimerização iniciada sobre o carbono em posição β como mostrado na FIGURA IV.23 [66].

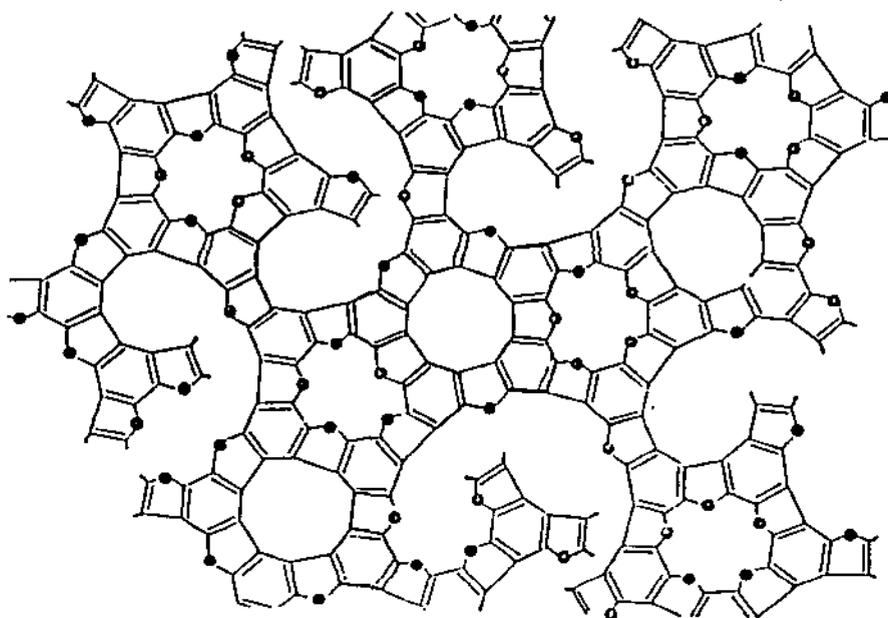


FIGURA IV.23 - Estruturas cíclicas formadas durante a polimerização do pirrol.

IV.6.5.2 - EFEITO DA NATUREZA QUÍMICA DO INICIADOR E CONCENTRAÇÃO DE PPy NA CONDUTIVIDADE.

A TABELA IV.7 apresenta os valores de condutividade para compósitos PVDF/PPy nos quais o PPy foi fotopolimerizado na membrana tendo como iniciadores o Irgacure 261, os Cyracures UV 6974 e 6990 e a triazina clorada.

TABELA IV.7 - Valores de condutividade elétrica de PPy e membranas de compósito PVDF/PPy preparadas utilizando diferentes fotoiniciadores catiônicos.

T i p o	Fotoiniciador	Concentração do Iniciador (M)	PPY (%)	$V_0 = 50 \text{ V}$
				σ (S/cm)
P Ó		0,4	1,72	$1,00 \times 10^{-12}$
M E M B R A N A	IRG. 261	0,4	19,80	$1,40 \times 10^{-11}$
		0,6	34,77	$4,54 \times 10^{-11}$
	CYR.UV6974	0,6	34,40	$1,04 \times 10^{-12}$
	CYR.UV6990	0,6	25,56	$4,90 \times 10^{-13}$
	s-TRIAZINA	0,01	5,39	$7,82 \times 10^{-15}$

Observa-se que os compósitos obtidos com o sal de ferroareno Irgacure 261 apresentam melhores condutividades, de 15 a 100 vezes maior, que os compósitos formados pelo PPy polimerizado pelo sais de triarilsulfônio e 10000 vezes com respeito aos compósitos obtidos tendo como fotoiniciador a triazina clorada.

Com respeito à condutividade do polipirrol na forma de pó, observa-se baixa condutividade em comparação a obtida pela membrana compósito com o sal de ferro-areno; isto se deve provavelmente à constituição granular e coloidal do PPy neste tipo de síntese, além das pastilhas apresentarem defeitos em sua condutividade, com a presença de vazios e interfaces que não puderam ser eliminadas nos níveis de pressão aplicados.

Estes resultados indicam que a estrutura e conseqüentemente a condutividade do PPy formado dependem do tipo de iniciador e mecanismo de polimerização. Uma indicação de que o PPy obtido a partir do Irgacure 261 e do Cyracure 6974 são estruturalmente diferentes, pode ser claramente observado pela enorme diferença de coloração dos compósitos, como comentado no item IV.5.1.

IV.6.5.3 - EFEITO DO DIÂMETRO DE PORO DA MEMBRANA NA CONDUTIVIDADE.

A FIGURA IV. 24 ilustra o influência sobre a condutividade elétrica elétrica do diâmetro de poro das membranas de PVDF, nas quais o PPy foi depositado. Nestes ensaios, realizados com uma tensão aplicada de 50 volts, observa-se claramente que a medida em que aumenta o tamanho do poro, a condutividade também aumenta, o que contradiz os resultados publicados por Granström[51], segundo os quais a condutividade aumentaria com a diminuição do tamanho do poro, já que a polimerização no interior de microporos induziria a cristalinidade do PPy e a uma estrutura mais ordenada e portanto mais condutiva. Em acordo com este resultado conclue-se que a polimerização se inicia na superfície das membranas, uma vez que ocorre-se no interior dos poros, então haveria um aumento de condutividade ao diminuir-se o tamanho do poro, forçando a um ordenamento na deposição do PPy.

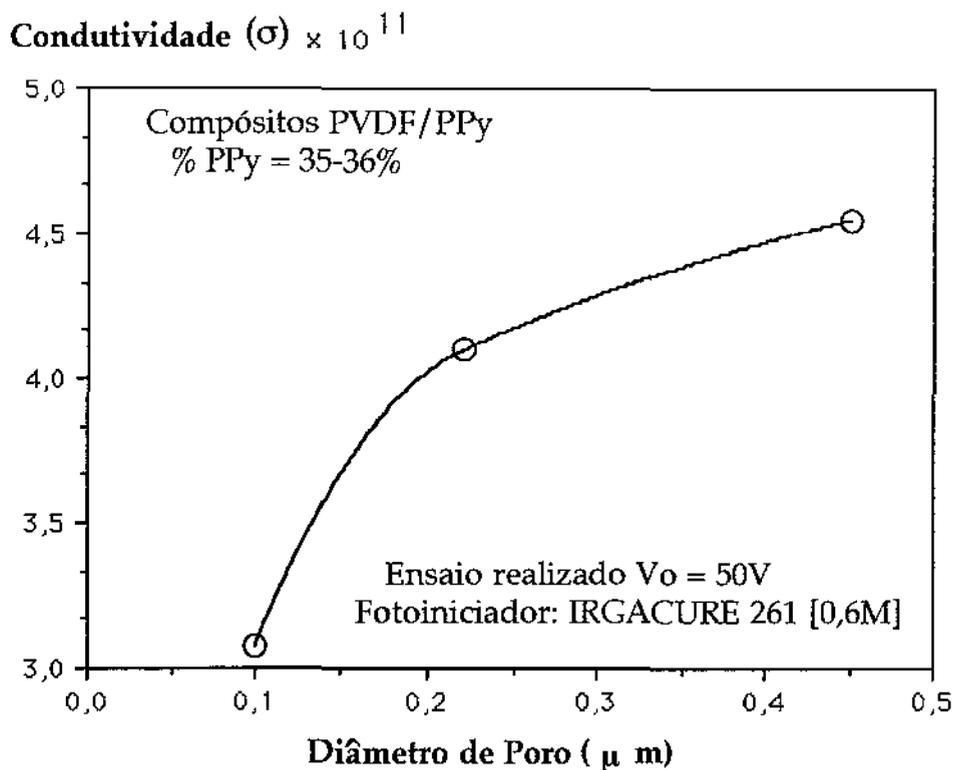


FIGURA IV.24- Valores de Condutividade elétrica de compósitos em função do diâmetro de poro das membranas de PVDF

IV.6.5.4- EFEITO DO VOLTAGEM APLICADA NA CONDUTIVIDADE.

A FIGURA IV.25 mostra a variação da condutividade em função da voltagem aplicada sobre a membrana nos ensaios realizados segundo o método descrito no capítulo III. Observa-se que a condutividade (σ) aumenta de maneira praticamente linear com a voltagem V_0 . Este resultado é bastante interessante uma vez que podemos dizer que os compósitos obtidos podem ser chamados de isolantes, semicondutores ou mesmo podem atingir o comportamento de condutores segundo a voltagem a que são submetidos. Este efeito sendo mais pronunciado para compósitos com menores quantidades de PPy. Em outras palavras estamos diante de um material inteligente capaz de modular suas propriedades ou seja que muda seu comportamento conforme o estímulo recebido do meio e das condições a que é submetido. Sendo estes materiais bastante atrativos como sensores.

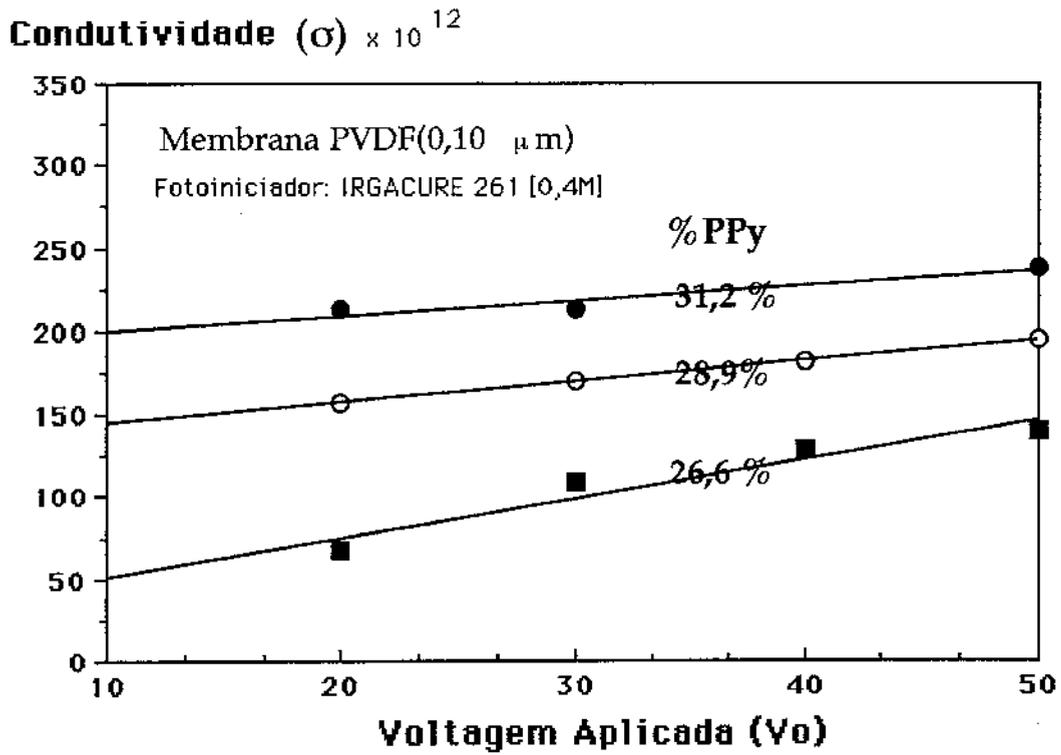


FIGURA IV.25- Valores da condutividade em função da voltagem aplicada(Vo) durante o ensaios.

CAP. V: CONCLUSÕES

CAPÍTULO V.- CONCLUSÕES

- Neste trabalho foi descrito, pela primeira vez, um novo método de obter compósitos eletroativos de PVDF/PPy, nos quais o PPy foi incorporado a membranas microporosas de PVDF por polimerização foto-induzida em presença de diferentes iniciadores catiônicos.

- Entre os 4 fotoiniciadores avaliados, os sais de ferroareno mostraram-se os mais eficientes, com um maior desempenho em termos de rendimento e propriedades quando comparado com os sais de triaril sulfônio e as triazinas cloradas.

- A porcentagem em peso de polipirrol na faixa de 10 % a 36 %, incorporado nas membranas, dependeram das doses de irradiação, da natureza química e concentração do fotoiniciador e do diâmetro médio de poro.

-Os melhores resultados de rendimento de polimerização de pirrol foram obtidos com sais ferroareno, tendo como contra-íon o hexafluoreto de fósforo à concentrações de 0,6M, em membranas de diâmetro de poro de 0,45 μm .

- As membranas obtidas mostraram-se bastante homogêneas, flexíveis, resistentes ao manuseio além de possuir uma excelente estabilidade termo-oxidativa.

- Com respeito à condutividade elétrica, os compósitos mostraram-se de baixa condutividade (da ordem de 10^{-12} S/cm); sendo este valor associado a fatores morfológicos e estruturais do compósito PVDF/PPy à constituição granular e coloidal do PPy neste tipo de síntese e também da porosidade do substrato.

- Os compósitos PVDF/PPy obtidos mostraram como característica curiosa e interessante sua capacidade de modular a condutividade em função do campo elétrico a que são submetidos .

CAP. VI: SUGESTÕES

CAPÍTULO VI.- SUGESTÕES

Segundo os resultados obtidos neste trabalho, sugerem-se os seguintes temas para trabalhos futuros de pesquisa:

- A síntese fotoquímica de novos compósitos de PPy, utilizando-se como substrato, matrizes poliméricas microporosas, ou filmes transparentes capazes de serem estirados, com o objetivo de influir sobre a morfologia granular do PPy e na estrutura cristalina do substrato, tentando obter PVDF ferroelétrico com estrutura β .

- O estudo da cinética de fotopolimerização do PPy em solução e nos compósitos, observando o efeito de diferentes solventes clorados no rendimento da reação.

- Otimização do equipamento de exposição UV, visando aumentar o rendimento do polímero através da redução da velocidade da esteira rolante do aparelho de UV, para obtenção de doses de UV mais intensas, ou operar em regime estacionário de exposição.

- O estudo detalhado do processo da dopagem, variando as condições de reação e a natureza química do dopante. Estes podem ser, por exemplo o ácido p-toluenosulfônico, outros hidrácidos, etc.

- Determinação da estabilidade das propriedades elétricas dos compósitos de PVDF/PPy com diferentes agentes dopantes.

- Estudar o comportamento das membranas PVDF/PPy, quanto a sua capacidade de separação seletiva quando sob efeito do campo elétrico.

- Estudar as características eletroquímicas dos compósitos PVDF/PPy por voltametria cíclica.

CAP. VII:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BITTENCOURT E. and COSTA J.M., The Development of a Fiber Optical Cable for Use in Control System of Electrical Power Plants., Intelcon, Rio de Janeiro, (1980).
- [2] BITTENCOURT E. e MALDONADO L., Síntese, Caracterização e Aplicação de Resinas Fotocuráveis para Revestimentos de Fibras Ópticas. Campinas, S.P., (1986).
- [3] CRIVELLO J. V., UV Curing: Science and Technology., Ed. Pappas S.P., Technology Marketing Corporation, Stanford, p. 23, (1978).
- [4] CARRERA L. C. and ABADIE M. J., Etude de Nouveaux Photoamorceurs Generant des Radicaux Libres et Des acides Sulfoniques: Application Aux. Nouvelles Resines de Masquage Utilisees en Microelectronique VLSI., Montpellier, França, (1993).
- [5] DIAZ A. F., KANAZAWA K. and GARDINI G. P., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 14, p. 635, (1979).
- [6] MYERS R. E., J; Electron Mater., 15, p. 61, (1986).
- [7] KHULBE and MARN R. S., J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 20, p. 1089, (1982).
- [8] WALTMAN R. J. and BARGON J., J. Chem. 64, p. 76, (1986).
- [9] RABEK J. F., LUCKI J., ZUBER M., QU J. and SHI W., Polimerization of pyrrole by cationic photoinitiators. Polymer, 33, N. 22, p. 4838-4844, (1992).

- [10] RABEK J. F., LUCKI J., ZUBER M., QU J. and SHI W., Photopolimerization of pyrrole initiated by the ferrocene- and iron-arene salts- chlorinated solvents complexes. *J.M.S. Pure Appl. Chem.* A29 (4&5), p. 297-310,(1992).
- [11] RABEK J.F., LINDÉN L. and KANG W. Mechanisms of photolysis of iron-arene cationic photoinitiators in different solvents. *Radtech Europe Edinburgh*, p. 618-621, (1991).
- [12] SEOANE S. and MARTIN N., *Proceeding of the International Symposium on New Organic Conducting Materials*. University Complutense, Madrid, Spain, (1994).
- [13] NAARMANN, *Science and Application of Conducting Polymers*, Adam Hilger Publ., Bristol, p. 82, (1991).
- [14] HUNG S. and ERK P., *Advanced Materials.*, 3, p. 225, (1991).
- [15] HANACK M., KEPPELER U., LANGE A., HIRSXH A. and DIENG R., *Phtalocyanines, Properties and Applications*. VCH Publishers, Weinheim., 2, p. 43, (1993).
- [16] KROTO H. W., ALLAF A. W. and BALMA S. P., *Chem. Rev.*, 91, p. 1213, (1991).
- [17] SHIRAKAWA H. and IKEDA S., *Polym. J. (Tokio)*, 2, p. 231, (1971).
- [18] BRETAS R. E. and LUNARDI G., *Influence of Processing Variables on the Electrical Conductivity of PPS.*, 3° Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Stuttgart F.R.G., April 7, (1987).
- [19] ONODA M. and NAKAYAMA H., *Electronic Properties of Polythiofeno derivatives.*, *Synthetic Metals*. 55-57, p. 275-280, (1993).
- [20] OSHAWA T., KANETO K. and YOSHINO K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, p. L663, (1984).

- [21] MAC DIARMID A. G., SOMASIRI N. L., MU S. L. and WU W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, p. 187, (1985).
- [22] MATTOSO L. H. and BULHOES L.O., *Synthetic Metals*, 52, p. 171-181, (1992).
- [23] KANAZAWA K. K., DIAZ A. F., GILL W. D., GRANT P. M. and STREET G. *Synthetic Metals*, 1, p. 329, (1980).
- [24] DE PAOLI M. A., DUECK E. R. and RODRIGUEZ M. A., *Synthetic Metals*, 41-43, p. 973, (1991).
- [25] LUNARDI G. e BRETAS R. E., *Polímeros Intrinsecamente Condutores Elétricos.*, *Rev. Bras. de Engenharia Química.*, X, p. 34-40, (1987).
- [26] WEBLING B., *Electrically Conductive Polymers.*, *Kunststoffe*, N. 76, 10, p. 930-936, (1986).
- [27] MIASIK J., HOOPER A. and TOFIELD B. C., *Conducting Polymer Gas Sensors.* *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 82, N. 1, p. 1117, (1986).
- [28] ELLIS J.R., *Commercial Applications of Intrinsically Conducting Polymers.*, *Handbook of Conducting Polymers.*, 1, p. 489, (1986).
- [29] FEIT E., WILKINGS C., *Polymer Materials for Electronic Applications.* ACS. *Symposium Series 184*, American Chemical Society, Washington D. C., (1982).
- [30] NORMAN L., ALLINGER, CAVA M. P., JONGH D. C., JOHNSON C., LEBEL N. A., and STEVENS C. L. *Química Orgânica, Segunda Edição*, p. 690-694, (1976).
- [31] VAN EYK S.J. and NAARMANN H., *Approaches to a polypyrrole model.*, *Synthetic Metals*, N. 58, p. 233-242, (1993).
- [32] PLANCHE M.F., THIÉBLEMONT J.C., MAZARS N. E BIDAN G., *Kinetic Study of Pyrrole Polymerization with Iron (III) Chloride in water.*, *Journal of Applied Polymer Science*, 52, p. 1867-1877, (1994).

- [33] ARMES S.P., Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrol by iron(III) chloride in aqueous solution. *Synthetic Metals*, N.20, p. 365-371, (1987).
- [34] THIÉBLEMONT J. C., PLANCHE M. F., PETRESCU C., BOUVIER J.M. and BIDAN G., Stability of Chemically Synthesized polypyrrole films. *Synthetic Metals* N. 59, p. 81-96, (1993).
- [35] JONES Alan.R., *The Chemistry of Heterocyclos. Pyrroles. Part. One. The Synthesis and The Physical and Chemical Aspects of the Pirrol Ring.*, John Wiley & Sons, N.Y., p. 1-23, 305-327, (1990).
- [36] MARK, BIKALES, OVERBERGER, and MENGES. *Encyclopedie of polymer Science and Engineering*. Ed. 2°. 13, p. 42-55, (1985).
- [37] RODRÍGUEZ I. and GONZÁLES-VELASCO J., Self-sensitized Photopolimerization of pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 387-388, (1990).
- [38] SEGAWA H., SHIMIDZU T. and HONDA K., A Novel Photo-sensitized Polimerization of Pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 132-133, (1989).
- [39] KERN J. and SAUVAGE J., Photochemical Deposition of Electrically Conducting Polypyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 657-658, (1989).
- [40] CHIANG C. K., FINCHER C. R., PARK V. W., HEGER A. J., SHIRA-KAWA H., LOUIS E. J., GAU S. C. and MAC DIARMID A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Letters.*, 39, N. 17, p. 1098, (1977).
- [41] NAZZAL A. I., STREET G. B. and WYNNE K. J., Characterization of Polypyrrole. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 125, p. 303-307, (1985).
- [42] KANAZAWA K.K., DIAZ A. F. and KROUNBI M., A Chemical Route to Pyrrole Polymer Films. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 20, p. 187-193, (1982).

- [43] MALMONGE L. and MATTOSO H., Electroactive Blends of Poly(Vinylidene Fluoride) and Polyaniline Derivatives. Institute de Física e Química de São Carlos, DFCM/USP, Brasil.
- [44] UENOT T., ARNTZ H., FLESCH S. and BARGON J., Transparent, Electrically Conductive Composites derived from Polypyrrole and Poly(vinyl chloride) by vapor-phase polymerization: effect of environment on Polymerization and reaction Mechanism. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A25** (12), p. 1557-1573, (1988).
- [45] TASSI E. L. and DE PAOLI M. A., An Electroactive Elastomer Polyaniline/ Nitrile Rubber., *Polymer*, **33**, N. 11, p. 2427-2430, (1992).
- [46] SHOW-AN CHEN and FANG WOEI-GUWN., Electrically Conductive Polyaniline-Polyvinyl(alcohol) Composite Films: Physical Properties and Morphological Structures., *Macromolecules*, **24**, p. 1242-1248, (1991).
- [47] BHAT N.V. and SHAIKH Y. B., Synthesis and Structural Investigation of Conductive Composites from Cellophane and Polypyrrole. *Journal of Applied Polymer Science*, **53**, P. 187-191, (1994).
- [48] BAO J., XU CH., CAI W. and BI X., Electrically Conductive Composite of Polypyrrole and Liquid Crystalline Copoly(Estre-Amides)., *Journal of Applied Polymer Science*, **52**, p. 1487-1497, (1994).
- [49] RUCKENSTEIN E. and YANG S., Processable conductive polypyrrole/poly(alkyl methacrilate) composites prepared by an emulsion pathway. *Polymer*, **34**, N. 22, p. 4655-4660, (1993).
- [50] RUCKENSTEIN E. and PARK J. S., New Method for the Preparation of Thick Conducting Polymer Composites. *Journal Applies Polymer Science*, **42**, p. 925-934, (1991).
- [51] GRANSTRÖM M. and INGANÄS O., Studies of Structure and Conductivity in Poly(pyrrole) and Poly(thiophene) grown in microporous membranes. *Synthetic Metals*. N. 55-57, p. 460-465, (1993).

- [52] YANO S., Dielectric Relaxation and Molecular Motion in Poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: PART A-2*, **8**, p. 1057-1072, (1970).
- [53] MCKELVEY J. P., Física del Estado Sólido y de Semiconductores., Ed. Limusa, p. 281-326, Mexico, (1976).
- [54] BOYER R., GLASSY. Transitions in Semicrystalline Polymers. *J.Polymer Sci.: Symposium N°50*, p. 189-242, (1975).
- [55] BLUMBERG A., Membranas and Films from Polymers. *Journal of Chemical Education*. **63**, N.5, p. 414-417, (1986)
- [56] SKOOG D. and LEARY., Principles of Instrumental Analysis. Edition International., p. 568-577, (1992).
- [57] DODD J. and TONGE K., Thermal Methods., Ed. John Wiley& Sons., (1987).
- [58] Catálogo Comercial de Colorimetria, proporcionado pela CROMEX., SP., 1994.
- [59] HACKER N.P., LEFF D.V. and DEKTAR J.L., Cationic Photoinitiators: Solid State Photochemistry of Triphenylsulfonium salts. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **183**, p.505-511, (1990).
- [60] DEKTAR J.L. and HACKER N.P., A New Mechanism for Photodecomposition and Acid Formation from Triphenylsulfonium Salts. *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*, p. 1591-1592, Jule (1987).
- [61] HASEGAWA R., TANABE Y., KOBAYASHI M. and TADOKORO H., SAWAOKA A. and KAWAI N., Structural Studies of Pressure-Crystallized Polymers. I. Heat treatment of Oriented Polymers under High Pressure. *Journal of Polymer Science: PART A-2*, **8**, p. 1073-1087, (1970).
- [62] MADDISON D. S., Fractal Analysis of Polypyrrole Deposition. *Synthetic Metals*, N. 55-57, p. 3544-3549, (1993).

- [63] MATTOSO L. H., FARIA R. M., BULHÕES L. and MACDIARMID A.,
Synthesis, Doping and Processing Molecular Weight Poly(o-methoxyaniline).,
Instituto de Física e Química de São Carlos, S.P., Brasil.
- [64] KESTING R., Synthetic Polimeric Membranes., Ed. John Wiley & Sons N. Y.,
p. 47-51, (1985).
- [65] Catálogo Comercial pela Empresa Americana Millipore Co. Millipore Direct,
p. 8-11, (1991-1992).
- [66] SCHMEISSER D., NAARMANN and GÖPEL W., The two-dimensional structure
of polypyrrole films., Synthetic Metals, 59, p. 211-221, (1993).