

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da
tese defendida por **Daltamir Justino Maia** e aprovada
pela Comissão Julgadora.

Campinas, 08 de outubro de 1993



Obtenção e Caracterização da Blenda de
Poli(pirrol)/Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)

Tese de Mestrado

Daltamir Justino Maia *18*

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli *18*

campinas - out/ 93

Dedico este trabalho
a meus pais, principalmente, pelo
apoio recebido ao longo de toda minha vida.

Agradecimentos

- Ao Marco pela amizade e orientação.
- À Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti e ao amigo Dr. Tullio Matencio, pelas informações e discussões sobre a redação de tese.
- Ao Valdir e Guerreiro pela ajuda nas correções e figuras.
- A todos os amigos de grupo e de laboratório.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Abreviações

- PPy - Poli(pirrol)
PEPI - Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
PVC - Poli(cloreto de vinila)
PIC - Polímero Intrinsecamente Condutor
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
QMC - Microbalança de Cristal de Quartzo
SDS - Dodecilsulfato de sódio
ITO - Eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio
 ν - Velocidade de Varredura
 E^0 - Potencial Redox Padrão
 I_{pc} - Corrente de pico catódica
 I_{pa} - Corrente de pico anódica
 λ - Comprimento de onda
ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado
 ΔE_p - Intervalo entre os Potenciais de pico anódico e catódico
 $\Delta T(\%)$ - Intervalo entre a transmitância nos estados reduzido e oxidado
BC - Banda de Condução
BV - Banda de Valência
PPyDS - Poli(pirrol) dopado com dodecilsulfato
PAC - Poli(acetileno)
FTIR - Espectroscopia na região do Infra-vermelho com Transformada de Fourier
 T_g - Temperatura de Transição Vítrea
DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura
TGA - Análise Termogravimétrica
ACN - Acetonitrila

ÍNDICE

Resumo.....	1
Abstract.....	2
Capítulo I - Introdução.....	4
Capítulo II - Objetivos.....	8
Capítulo III - Preparação e Caracterização por Métodos não Eletroquímicos	
Introdução.....	10
Parte Experimental.....	14
Resultados e Discussão.....	16
Conclusões.....	37
Capítulo IV - Caracterização por Métodos Eletroquímicos	
Introdução.....	39
Parte Experimental.....	41
Resultados e Discussão.....	43
Conclusões.....	63
Capítulo V - Conclusão Geral.....	65
Bibliografia.....	66
Apêndice.....	71

Resumo

O Poli(pirrol) é um polímero orgânico intrinsecamente condutor, que pode ter as suas possibilidades de aplicação tecnológica ampliadas, quando obtido sob a forma de uma blenda.

Neste trabalho preparamos uma blenda de PPy/PEPI, sintetizada eletroquimicamente, com o objetivo de alterar as propriedades mecânicas do PPy sem que houvesse perda excessiva da eletroatividade.

A Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), quando empregada com um sal, comporta-se como um eletrólito sólido, podendo assim ser utilizada na fabricação de dispositivos electrocrômicos (DECs ou baterias). Como este material é um elastômero, quando se obtém uma blenda com PPy esta propriedade elastomérica é mantida.

Estudos não eletroquímicos através de FTIR, DSC, TGA MEV e Ensaio Mecânico foram feitos para caracterização da morfologia, estrutura, propriedades térmicas, propriedades mecânicas da blenda em comparação com o PPy puro.

Estudos eletroquímicos, em meio aquoso utilizando KCl 0,5 M como eletrólito, comprovaram que a eletroatividade do PPy na blenda fica prejudicada. Mesmo assim o material continua a se comportar como um material electrocrômico. Medidas de cronoamperometria confirmaram que a estabilidade eletroativa do PPy na blenda é menor que a do PPy puro.

Abstract

Poly(pyrrole), is an intrinsically conductive organic polymer. Its technological application perspectives can be widened by producing blends of this material with other polymer.

In this Work we prepared electrochemically a blend of poly(epychloridrine-co-ethylene oxide) and poly(pyrrole). The aim was to change the mechanical properties of PPy without a significant loss of electroactivity.

When poly(epychloridrine-co-ethylene oxide), is filled with an inorganic salt it behaves as a solid electrolyte and can be used for manufacturing electrochromic devices or batteries. This copolymer is an elastomer and its mechanical properties are retained in the blend.

Non-electrochemical studies were performed using FTIR, DSC, TGA, SEM, and mechanical properties measurement. From these results we characterized the morphology, the structure, the mechanical properties, the thermal properties of the blend as compared to pure PPy.

Electrochemical studies in aqueous KCl solutions confirmed a lower electroactivity of the blend as compared with pure PPy. However, the blend retains its electrochromism. Chronoamperometric measurements confirmed the lower electrochemical stability of PPy in the blend as compared to the pure material.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

Entre os muitos polímeros condutores conhecidos (fig.1.1), poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno têm sido os mais estudados. Destes, a polianilina foi a primeira a ser preparada, quando em 1862 H. Letheby do "College of London Hospital", oxidou anodicamente anilina em ácido sulfúrico.

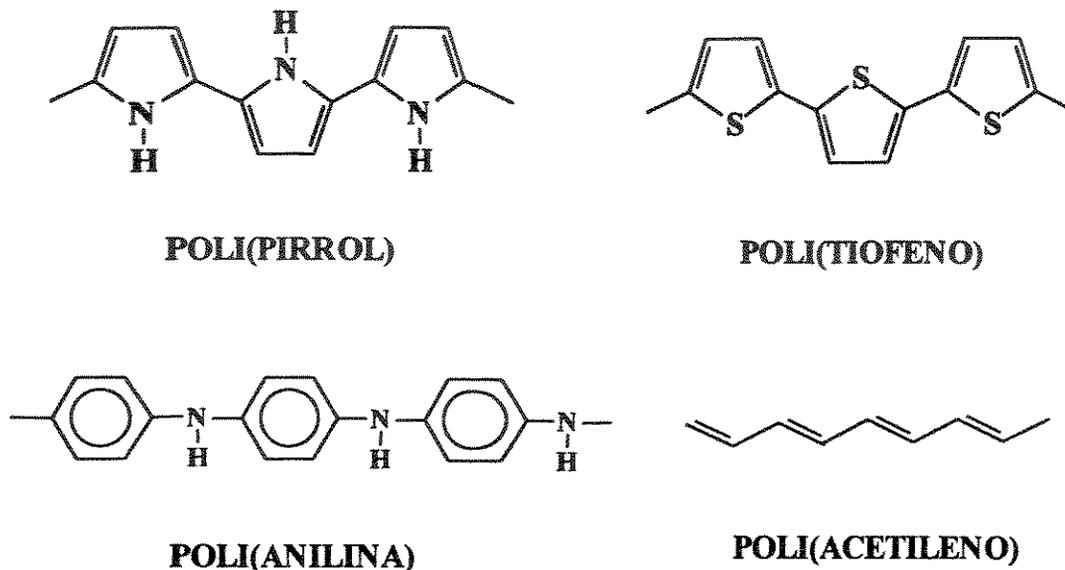


Fig. 1.1) Estruturas dos polímeros condutores mais estudados.

Entretanto, o trabalho que recentemente deu início a este novo campo de pesquisas foi o poliacetileno. Embora o mesmo já houvesse sido preparado como um pó, em 1974 foi acidentalmente preparado de acetileno como um filme de aparência prateada por H. Shirakawa no Instituto de Tecnologia de Tóquio no Japão [1].

O despontar desta área veio em 1977, quando Shirakawa no Japão, Alan G. MacDiarmid da Universidade da Pensilvânia e A.J. Heeger da Universidade da Califórnia descobriram que a oxidação parcial com iodeto faz com que o filme de poliacetileno se torne 10^9 vezes mais condutor do que era originalmente [2,3]. O processo de passagem de um polímero para a sua forma condutora *via* oxidação ou redução químicas é chamado dopagem em analogia com os semicondutores [4].

Pesquisadores da IBM em San Jose liderados por A.F. Diaz encontraram em 1979 que polipirrol, previamente conhecido somente como um pó preto intratável [5], poderia ser obtido como um filme por oxidação eletroquímica do pirrol em acetonitrila contendo o ânion

tetra alquilamônio como dopante. O PPy se forma na superfície do eletrodo e pode ser retirado como um filme preto brilhante flexível, relativamente denso, com condutividade de $\approx 1 \times 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ e estável ao meio ambiente. A partir deste trabalho de Diaz [6] o PPy passou a ser um dos polímeros condutores mais estudados.

O polipirrol obtido por Diaz difere do poliacetileno em muitos aspectos. O mais notável é que ele pode ser sintetizado diretamente na forma dopada e é bem mais estável ao ar [7].

O processamento do PPy é quase impossível devido à sua insolubilidade e à sua infusibilidade. A natureza amorfa desses filmes dificulta a sua caracterização.

O enorme interesse demonstrado nos últimos anos para a pesquisa em polímeros condutores é principalmente devido ao grande número de aplicações tecnológicas em potencial para estes materiais, além do fato de serem facilmente preparados em escala de laboratório [8]. Embora as sínteses eletroquímica e química sejam muito simples, a produção em grande escala é impedida pela falta de processabilidade desses materiais na forma pura [9]. Entre os vários polímeros condutores [10-12], filmes de PPy preparados por oxidação eletroquímica do pirrol são especialmente promissores porque são de fácil preparação. É um dos polímeros mais estáveis e, dependendo das condições de síntese, mostra alta condutividade [10,13].

Inicialmente, a síntese eletroquímica do pirrol era feita, principalmente, em solventes orgânicos, por exemplo, acetonitrila. Utilizando este solvente os filmes obtidos apresentam uma maior condutividade do que filmes preparados em solução aquosa. Dependendo do objetivo, a busca de condutividades cada vez maiores não é necessária, e assim soluções aquosas tornam-se mais desejáveis, pois além de não serem tóxicas, são mais baratas e permitem trabalhar com uma gama muito maior de sais eletrólitos [14].

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs), em geral, são constituídos por uma cadeia de ligações duplas conjugadas ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$), cujas propriedades eletrônicas estão ligadas à reversibilidade da dopagem iônica realizada por *via* química ou eletroquímica. Os PICs conduzem corrente elétrica sem que a sua formulação tenha que incluir uma carga ("filler") inorgânica condutora. A principal característica destes materiais está no fato de que eles podem passar reversivelmente de condutores a isolantes quando submetidos à uma reação redox. A condutividade pode variar desde a faixa de semicondutores ($10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) até condutores (10^6 S.cm^{-1}) (fig. 1.2) [15].

O PPy pode ser sintetizado quimicamente ou eletroquimicamente. A síntese eletroquímica de PICs oferece vantagens em relação à síntese química obtendo-se um produto "limpo", diretamente depositado na superfície do eletrodo sob a forma de um filme insolúvel

e eletricamente condutor [16]. As reações eletroquímicas também oferecem a vantagem de se controlar a espessura do filme através da carga aplicada, além da dopagem simultânea à síntese com possibilidade de escolha do dopante mais adequado. Os filmes obtidos de maneira eletroquímica apresentam uma condutividade maior [17].

A principal desvantagem da utilização do método eletroquímico é a baixa reprodutibilidade que a técnica oferece, visto a quantidade de parâmetros que podem ser alterados e que modificam as propriedades do filme resultante. Mesmo que se tente conservar os parâmetros originalmente escolhidos, como densidade de corrente de síntese, área do eletrodo, solvente, dopante, concentração do eletrólito, concentração do monômero e temperatura, é muito difícil obter filmes com características exatamente iguais.

Como uma consequência das propriedades eletroativas dos polímeros condutores, estes são promissores para aplicações tecnológicas [18], como, p.e., eletrodos em baterias recarregáveis [19-22], dispositivos electrocrômicos [23,24], anti-corrosivos [25], recobrimentos anti-estáticos [26], eletrodos poliméricos [27], peneira seletiva de íons [28,29], sensores [30], etc.

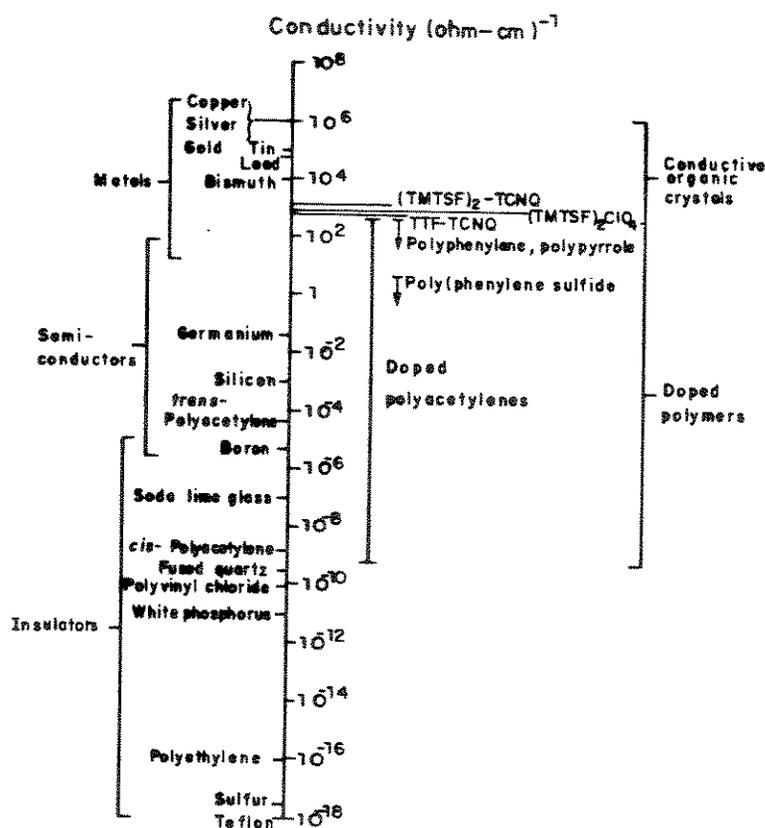


Fig. 1.2) Condutividade de alguns materiais conhecidos [4].

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Objetivos

Apesar dos filmes de poli(pirrol) apresentarem boas propriedades mecânicas em comparação com outros polímeros condutores (p.e. PAc), suas propriedades mecânicas são ruins (filmes duros e quebradiços) em relação a outros termoplásticos mais comuns. Isso dificulta a sua processabilidade e o seu manuseio. Apesar do grande potencial de aplicações que este material pode ter, estas propriedades mecânicas acabam sendo um impedimento para sua utilização industrial.

Neste trabalho procuramos solucionar este problema melhorando as propriedades mecânicas do PPy utilizando um elastômero (PEPI) como matriz para a obtenção de uma blenda (PPy/PEPI).

Outra razão de se utilizar o copolímero é o seu comportamento como um eletrólito sólido quando carregado com um sal de lítio. Na possível aplicação da blenda na fabricação de uma bateria, poderíamos utilizar o próprio elastômero como eletrólito e assim melhorar a compatibilidade entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito.

A idéia foi seguir os parâmetros já utilizados no laboratório para o PPy puro, a fim de comparar os resultados já obtidos com os da blenda, e verificar se o ganho nas propriedades mecânicas compensaria as perdas nas propriedades eletroativas do PPy. O dopante (SDS), o solvente (água) e a densidade de corrente ($0,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) foram as escolhidas pois, nestas condições é que conseguimos um material com melhores propriedades mecânicas e com homogeneidade.

Atenção maior foi dada ao estudo eletrocromico da blenda. Verificou-se a estabilidade eletroativa através de cronoamperometria. Para isso é necessário um material homogêneo com boas propriedades mecânicas, não tendo necessidade de um material com alta condutividade, pois a estabilidade eletroativa bem como a janela eletrocromica não dependem da condutividade.

O estudo não eletroquímico (IV, TGA, DSC, Ensaio mecânicos e MEV) tem por finalidade a caracterização das propriedades mecânicas da blenda, da morfologia, da compatibilidade entre os polímeros e da estabilidade térmica.

CAPÍTULO III

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO POR MÉTODOS NÃO ELETROQUÍMICOS

Introdução

A aplicação de polímeros em vários segmentos industriais já é feita em grande escala desde décadas e a tendência de crescimento sempre foi uma constante. Nos EUA o faturamento da indústria de polímeros suplanta o das indústrias de aço e alumínio juntas ($\approx 3,5$ bilhões de dólares em 1991). A idéia de polímeros sempre foi associada a materiais isolantes com boas propriedades mecânicas. No entanto, ultimamente foi possível sintetizar polímeros condutores intrínsecos com condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza que alguns metais [15].

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para PPy obtido por oxidação eletroquímica do monômero em solução usando eletrodos de platina e ITO [31-33]. A dopagem é feita *in situ* durante a polimerização eletroquímica produzindo filmes altamente dopados ($\approx 30\%$) com ânions do eletrólito. Entretanto, diversas desvantagens limitam as aplicações de polímeros condutores para uso prático. De um modo geral, estes filmes são duros e quebradiços e têm uma variedade de valores de condutividade dependendo do solvente e do eletrólito suporte usado [34]. Usando métodos de processamento apropriados, tal como estiramento do filme polimérico ou a polimerização do pirrol inserida em uma matriz inorgânica, a condutividade do PPy foi reportada [35,36] ser tão alta quanto $500-750 \text{ S.cm}^{-1}$ [37] e até 1000 S.cm^{-1} [38]. Uma variação de quatro ordens de grandeza pode ser induzida na condutividade do filme pela escolha do ânion apropriado [39].

Durante o desenvolvimento dos polímeros condutores nos últimos 15 anos a atenção maior por parte dos pesquisadores, foi no sentido de obter-se materiais com o máximo de condutividade possível, focalizando a notável propriedade eletrônica desses materiais [40]. O fato de que eles são geralmente polímeros de cadeias muito rígidas pode favorecer a aplicação em determinadas áreas (p.e., peneira seletiva), ao mesmo tempo em que pode dificultar em outras (p.e., dispositivo eletrocromico e baterias).

Para preparar materiais com possibilidade de aplicações existe a necessidade de propriedades mecânicas apropriadas e estabilidade ao meio ambiente. Entretanto, para a maioria deles depois de algumas semanas sendo estocados na presença de oxigênio, é observado um decréscimo da condutividade [18,41]. Um dos caminhos para a obtenção destes materiais é a mistura ou combinação com um segundo polímero que mude suas propriedades no sentido desejado [42].

Atualmente um dos desafios nesta área de pesquisa não é obter materiais com altas condutividades e sim obter materiais que sejam estáveis e que tenham propriedades mecânicas mais próximas às dos polímeros usuais. Uma das primeiras tentativas de solucionar este problema foi a preparação de blendas de poli(cloreto de vinila), PVC, e PPy pela polimerização eletroquímica de pirrol sobre um eletrodo de trabalho recoberto com um filme de PVC. Neste caso obtiveram-se materiais com a condutividade do PPy e propriedades mecânicas como as do PVC [43].

Recentemente, estudos de polimerização eletroquímica do polipirrol têm sido feitos em eletrodos com superfícies cobertas com diversos polímeros isolantes [42-51]. Autores apontam que os polímeros hospedeiros mostraram ser estáveis mecanicamente, inertes quimicamente, porosos e ionicamente condutores [34]. Nestes casos, monômero, solvente e ânions do eletrólito intumescem o filme polimérico. Assim, o começo da polimerização ocorre na interface entre a superfície do eletrodo e o filme polimérico suporte. O resultado é que o polímero condutor cresce no interior do filme suporte formando uma blanda polimérica condutora. Este processo tem grande potencial na produção de filmes condutores com melhores propriedades físicas e mecânicas.

A mistura de polímeros tem como objetivo principal a obtenção de materiais com propriedades otimizadas. Estes materiais devem apresentar propriedades combinadas vindas dos componentes da blanda. A esta mistura entre dois tipos de polímeros, sem ligação covalente entre eles, dá-se o nome de blanda polimérica [52]. Sob condições controladas, esta mistura pode resultar num produto com propriedades altamente desejadas e quando for o caso, baixo custo. Outro problema apresentado é a miscibilidade, pois a maior parte das misturas de polímeros não leva a um sistema miscível a nível molecular, gerando assim uma heterogeneidade. Quanto maior a miscibilidade, maior é a homogeneidade do sistema. Métodos para a caracterização de blendas incluem a MEV, que permite uma observação direta. Métodos de análise térmica, como DSC e TGA são bastante úteis pois fornecem informações sobre a miscibilidade que são complementares às obtidas por métodos de observação direta.[53]

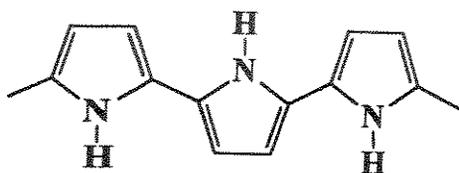
Como eletrólito na síntese do PPy utilizamos o SDS pois este apresenta baixa toxicidade, disponibilidade no mercado e baixo custo. Neste caso o surfactante é incorporado por um caminho irreversível. Ele tem um caráter estabilizante, com uma extremidade polar compatível com o polímero carregado e uma extremidade apolar compatível com a cadeia neutra [8]. Esta baixa mobilidade [54] do ânion faz com que a inserção de

cátions preserve a neutralidade de cargas [55]. 12

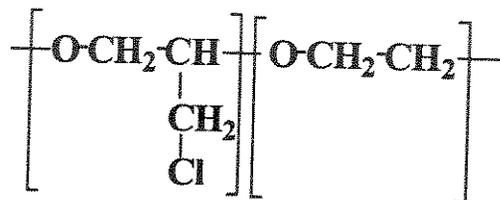
Diversos autores tem reportado que o PPy obtido na presença de surfactantes apresenta melhores propriedades mecânicas associadas com condutividade elétrica e eletroatividade [8]. Quando utilizamos SDS como eletrólito, o cátion é essencialmente responsável pela compensação de cargas durante o processo redox, porque este ânion surfactante apresenta baixa difusibilidade [8]. É esperado que estes ânions de cadeias longas, incorporados no polímero durante a formação, causem um certo grau de ordenamento nas cadeias do PPy [55].

Wegner e co-autores [56,57] foram os primeiros a utilizar como íon dopante um ânion surfactante. Eles estudaram alquilsulfatos e alquilsulfonatos contendo entre 4 e 18 átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica. O material obtido por Wegner apresentou o ânion do surfactante incorporado como dopante no polímero, sendo que este apresentou uma carga positiva para cada 3-4 unidades pirrônicas. As condutividades dos diversos polímeros ficaram entre 1 e 160 S.cm⁻¹.

Na tentativa de diversificar as possíveis matrizes para o PPy, a fim de se obter uma blenda que preserve cada vez mais as propriedades condutoras do PPy e as mecânicas da matriz, escolhemos o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) como matriz. A escolha deste copolímero se dá justamente por este se comportar como um eletrólito sólido quando carregado com um sal. Na possível aplicação da blenda como eletrodo em baterias, a compatibilidade entre o eletrodo de trabalho (PPy/PEPI) e o eletrólito, que pode ser o próprio copolímero, fica bem mais favorecida.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.1) Estruturas moleculares das unidades repetitivas do poli(pirrol) (a), da poliepicloridrina-co-óxido de etileno [58] (b) e a fórmula do dodecilsulfato de sódio (c).

Parte Experimental

Purificação do Copolímero (pepi)

Uma solução de PEPI (Hydrin C, Zeon Chemical Ind.) em clorofórmio a 2% (p/p) foi transferida gota a gota para um erlenmeyer contendo éter de petróleo cujo volume é cinco vezes o volume da solução de PEPI, causando assim a coagulação do copolímero e posterior lavagem do mesmo. Após a coagulação a PEPI é retirada do não solvente e deixada secar em um dessecador a vácuo dinâmico (10^{-3} Bar).

Preparação do Eletrodo com pepi

O eletrodo de platina (fornecido pela Degussa) contendo o copolímero (eletrodo de trabalho), foi preparado gotejando-se $100\mu\text{l}$ de uma solução de clorofórmio contendo 0,4% em massa de PEPI, sobre uma superfície de 2 cm^2 de área. A evaporação do solvente foi feita em atmosfera saturada do mesmo, para obtenção de filmes transparentes. Após esta etapa, o material é aquecido por um período de 80 min. à 95°C e, em seguida, deixado resfriar à temperatura ambiente. Esta forma de preparação foi otimizada a fim de sempre obtermos filmes com $\approx 10\mu\text{m}$ de espessura.

Síntese da Blenda pepi/ppy

Pirrol (Aldrich), previamente destilado e estocado sob atmosfera de argônio, foi depositado galvanostaticamente (Potenciostato /Galvanostato Omnimetra, mod. PG - 05) em uma placa de platina coberta com PEPI, com uma área de $1,0\text{ cm}^2$. A densidade de corrente utilizada geralmente foi de $0,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mas para as amostras destinadas à MEV variou-se a densidade de corrente ($0,25$; $0,50$; $1,0$; $3,0$ e $5,0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). A eletrosíntese foi feita em uma cela de um compartimento usando uma solução aquosa (água bidestilada) contendo pirrol destilado ($0,05\text{ M}$) e dodecilsulfato de sódio (Aldrich) ($0,025\text{ M}$). Com uma densidade de corrente de $0,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o tempo de polimerização fica em torno de 45 seg. Mesmo mantendo as condições inalteradas, foi muito difícil reproduzir os filmes. Após a síntese o filme foi lavado com água bidestilada para remoção do excesso de pirrol e SDS presentes no eletrodo.

As amostras utilizadas para os ensaios mecânicos tiveram espessuras maiores (75 μ m) com relação ao padrão de 15 μ m utilizado para a maioria das análises. Isto foi feito para facilitar que a amostra fosse destacada do eletrodo e também para se ajustar a cela de carga utilizada (2 kgf). Os ensaios foram realizados na Máquina Universal de Ensaio EMIC MEM 200.

As análises termogravimétricas e de DSC foram feitas em um sistema Du Pont modelo 9900. As amostras, tanto da blenda como da PEPI, foram preparadas como indicado acima.

O MEV utilizado, para caracterização da morfologia, foi o Jeol JS-T300 (energia do filamento de 25 kV). Os filmes, preparados como indicado anteriormente, foram colocados em um suporte para amostras e em seguida é feita uma deposição de ouro por evaporação à vácuo.

Resultados e Discussão

A escolha do copolímero, PEPI, como matriz vem do fato de que este material comporta-se como um condutor iônico quando intumescido com um sal, servindo assim como um eletrólito sólido [59], e ainda pelo fato de poder ser intumescido com soluções aquosas. Existe a necessidade da PEPI ser hidrofílica, pois só assim teremos a penetração do monômero pirrol e do surfactante na matriz, fazendo com que os mesmos atinjam a superfície do eletrodo e, assim, ocorra a polimerização. Podendo comportar-se como um eletrólito sólido, torna-se mais fácil a compatibilidade entre o polímero condutor e o eletrólito ao montar-se um dispositivo, como uma bateria.

A infusibilidade e a insolubilidade da maioria dos polímeros condutores impedem que eles sejam processados pelos métodos usuais. Uma maneira para contornar este problema vem sendo através do uso de precursores, em que um polímero solúvel pode ser processado como filme ou fibra e posteriormente convertido termicamente a polímero condutor. As suas características também limitam a caracterização do peso molecular e da microestrutura da cadeia. A maioria dos trabalhos realizados não se preocupa muito com o peso molecular dos polímeros condutores. Uma das razões é a dificuldade de manusear estes materiais e outra é que a variação no peso molecular tem pouco efeito na condutividade e nas propriedades de transporte dos filmes de polipirrol [40].

Ao contrário do que acontece com eletrólitos clássicos, no caso do PPy/DS existe uma competição entre inserção do ânion e a desinserção do cátion durante o processo de carga seguido pela desinserção do ânion e inserção do cátion durante o processo de descarga [60]. Entretanto, a partir do fato que o eletrodo aumenta de massa durante a descarga, temos que considerar que algumas espécies são inseridas no polipirrol durante a redução e desinseridas durante o processo de oxidação [61].

Usa-se o SDS como eletrólito em solução, pois o mesmo, como já foi verificado anteriormente, ajuda a melhorar as propriedades mecânicas e eletroquímicas do polímero associado com uma alta condutividade elétrica [61]. O PPy obtido na presença de SDS mostra uma maior estabilidade mecânica e eletroatividade em comparação com o PPy dopado com dopantes inorgânicos. Pelos nossos critérios, este ânion favorece um maior grau de ordem na deposição do PPy. Assim, um possível papel desses ânions maiores pode ser o de orientar a cadeia do polímero condutor durante a reação de polimerização. Filmes

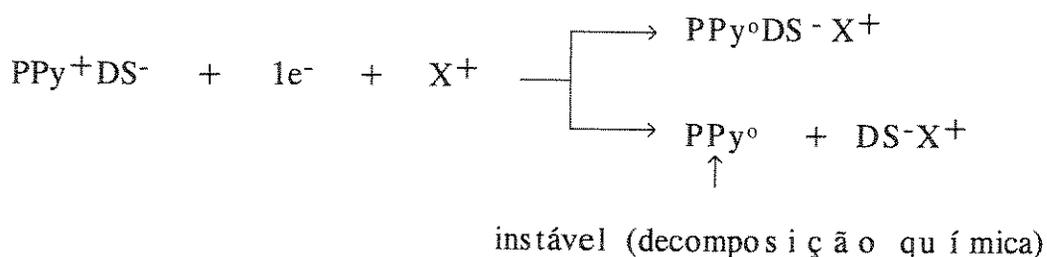
com dopantes maiores mostram menor tendência em perder a condutividade (ou de aumentar a resistividade) quando expostos ao ar por um período de seis meses [63]. Aparentemente, o dopante volumoso anfifílico preenche os espaços inter-cadeias e é hidrofóbico o suficiente para excluir reagentes competidores na estrutura polimérica.

Geralmente assume-se que o processo de dopagem do PPy envolve a inserção dos ânions (p.e. ClO_4^{-2}) durante a oxidação e sua desinserção durante a redução [63]. Entretanto, no caso do PPy sintetizado na presença do dodecilsulfato de sódio (PPyDS), o processo de redução envolve a inserção de um cátion. Esta conclusão foi alcançada com base em trabalhos prévios, relatados para voltametria cíclica do PPyDS em diferentes eletrólitos aquosos, e parece ser bem coerente, pois, por apresentar cadeias longas, a sua mobilidade dentro das cadeias do elastômero deve ser menor quando em comparação com ânions menores. Estes resultados indicam que cátions com raio de hidratação menores apresentam constante difusional iônica e produzem uma eletroatividade maior.

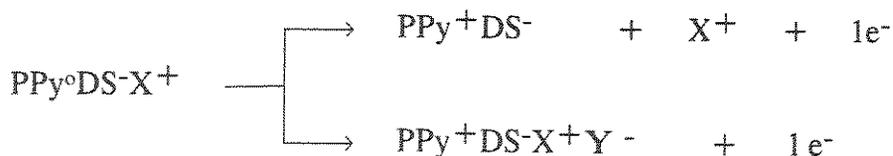
A dopagem eletroquímica parece ser mais complicada e possivelmente envolve um mecanismo diferente do comumente proposto de inserção e desinserção do ânion.

Com base nos resultados de voltametria cíclica já descritos [64], sugerimos o seguinte mecanismo alternativo para o processo redox do PPyDS mostrado na Eq. 3.1, onde X^+ e Y^- representam o cátion e o ânion do eletrólito, respectivamente.

REDUÇÃO (DESDOPAGEM) DO PPy/DS



OXIDAÇÃO (DOPAGEM) DO PPy/DS



PROCESSO GLOBAL DE OXI-REDUÇÃO DO PPy (Eq. 3.1)



De acordo com a Eq 3.1, quando o polímero é reduzido até a forma neutra, não existe a liberação do ânion DS^{-} mas sim, a inserção do cátion Y^{+} . Entretanto, quando o polímero é reoxidado, dois processos paralelos ocorrem: o primeiro é devido à inserção do ânion e o segundo correspondendo a desinserção do cátion. Isto implica que o surfactante permanece imobilizado no polímero, como uma consequência esperada não somente com base no peso molecular mas também pela presença de uma extremidade polar e uma apolar da molécula. A extremidade apolar do surfactante é compatível com o polímero neutro reduzido, enquanto a extremidade polar do surfactante é compatível com o polímero polar oxidado. Esta combinação causa uma imobilidade do ânion surfactante e além disso determina os movimentos dos íons eletrólitos por toda estrutura polimérica.

Uma análise quantitativa dos resultados de QMC [61] indica que o contra-íon surfactante fica retido na matriz polimérica e que ambos ânion e cátion do eletrólito têm um papel importante no processo redox.

Um problema a ser contornado na preparação do eletrodo de trabalho (placa

de platina ou ITO) contendo o copolímero foi com relação à sua aderência sobre o mesmo. O filme de PEPI, preparado por *casting* sob condições ambientais, quando colocado na cela eletroquímica para se proceder à eletrossíntese do pirrol em seu interior, solta-se do substrato (ITO ou platina) fazendo com que o pirrol não se deposite mais na matriz polimérica e sim na superfície do próprio eletrodo, ajudando ainda mais a desprender o filme de PEPI do eletrodo. Este processo começa com a formação de pequenas bolhas ao longo de toda a superfície do filme, nas quais vão crescendo com o tempo de permanência dentro da cela.

Através da espectroscopia de IR notamos que mesmo após deixarmos o filme secar por longos períodos de tempo (cerca de até dois dias em um dessecador), o filme ainda apresentava uma banda larga e não muito intensa (fig.3.2a) na região de 3300 cm^{-1} característica do estiramento -OH, provavelmente da água que fica adsorvida na cadeia do copolímero. A presença de água, que provavelmente deve-se à umidade adsorvida pela PEPI, pode ser a responsável pela baixa adesão do filme ao substrato (ITO ou platina).

Para sanar este problema foi feito um tratamento térmico com estes filmes para podermos eliminar a água. Este tratamento consiste em deixar os filmes por um período de 80 min. a uma temperatura de 90°C . Logo após este tratamento o filme é levado a um dessecador para ser resfriado até a temperatura ambiente. Estas condições foram encontradas experimentalmente deixando-se várias amostras por tempos variados sob este tratamento e depois então levando-se o filme à cela eletroquímica para síntese e verificando se havia ainda a formação de bolhas ao longo do mesmo. Ao mesmo tempo foi feita a análise por espectroscopia na região do IR do filme após o tratamento térmico para podermos observar a eficiência do tratamento térmico na eliminação da água. Notamos pela fig.3.2b que a banda a 3300 cm^{-1} desaparece, comprovando que o filme fica parcialmente livre da água após o tratamento térmico.

Com o aquecimento do filme de PEPI existia a possibilidade de estar ocorrendo a reticulação do mesmo, devido a presença do grupo cloro metil que similarmente ao PVC, pode sofrer reação de eliminação de HCl induzida termicamente, dando origem a estruturas poliméricas passíveis de reticulação. Foram feitos testes de solubilidade para várias amostras com tempos variados de tratamento térmico. Os resultados indicaram, como mostra a figura 3.3, que o tempo para ocorrer a solubilidade era o mesmo para todas as amostras indicando que não ocorria reticulação do filme com o aquecimento até 90°C .

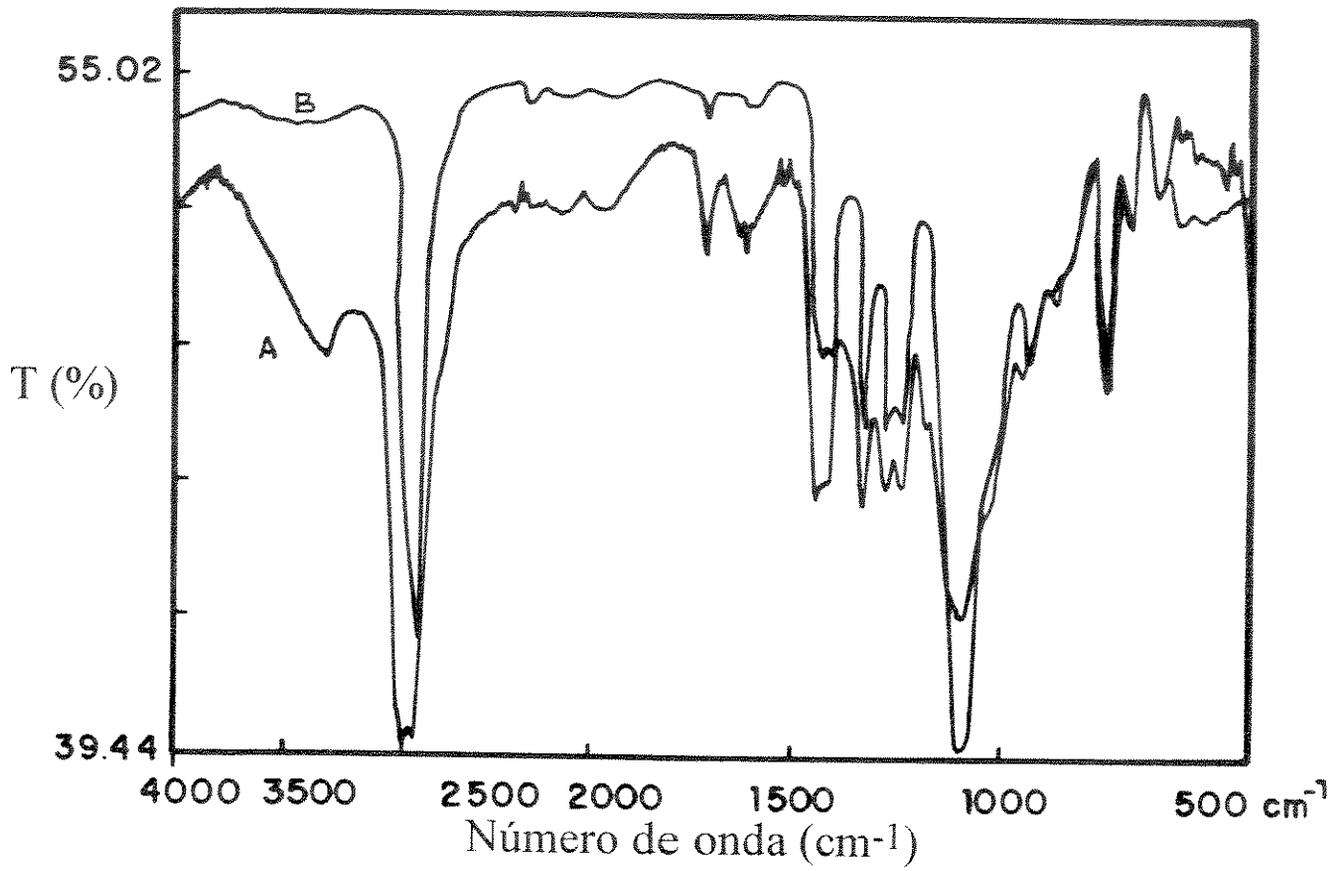


Fig. 3.2) Espectros de FTIR obtidos antes (A) e depois do tratamento térmico (B).

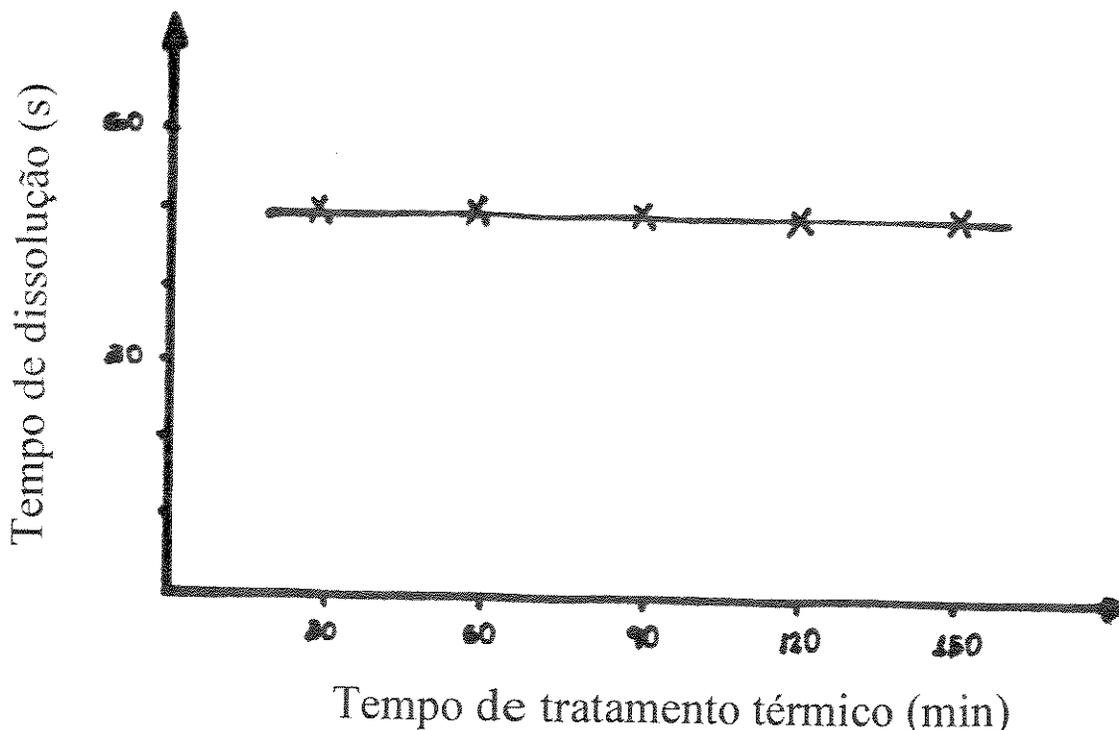


Fig. 3.3) Gráfico do tempo de dissolução em função do tempo de tratamento térmico dos filmes de PEPI.

As blendas poliméricas, obtidas pela eletrossíntese do pirrol em filmes de PEPI tratados termicamente, são muito mais fáceis de serem retiradas da superfície do eletrodo que os filmes de PPy puro que necessitam de um cuidado muito grande para que não ocorra ruptura do mesmo, uma vez que o PPy é um polímero duro e quebradiço. A matriz polimérica é intumescida na presença de água mas não sofre alterações químicas durante a eletropolimerização do pirrol. Entretanto, a natureza condutora do filme formado é um importante pré-requisito para a continuação da reação. No caso do eletrodo coberto com PEPI, o mesmo é suficientemente intumescido pelo pirrol e pela solução eletrolítica para permitir a penetração do pirrol até a superfície do eletrodo e assim se dar a síntese.

O potencial de oxidação do polímero é menor do que o do monômero, proporcionando que o polímero seja sintetizado em um estado oxidado e eletricamente neutro pela incorporação do ânion eletrólito como contra-íon [65]. Isto é essencial, pois a precipitação de um polímero não oxidado, isolante, poderia interromper a reação. As

análises coulométrica e elementar indicam que um contra-íon é incorporado na matriz por toda as 4 unidades repetitivas do anel pirrólico.

Existem evidências de muitas fontes [65] que sugerem que a eletro-oxidação se dá por um crescimento do PPy em que as unidades do monômero são ligadas predominantemente nas posições 2,5 (α,α) [64]. Esta hipótese tem sido suportada primariamente pela impossibilidade de eletropolimerizar pirróis 2-substituídos. Além do mais, estudos de degradação oxidativa de PPy sintetizado quimicamente [66] mostram que são obtidos produtos 2,5-dissubstituídos. Estudos de Raio-X também mostram uma organização anisotrópica com respeito a superfície do eletrodo em amostras sintetizadas eletroquimicamente e altos níveis de desordem confirmados por XPS, que também mostram que a polimerização acontece principalmente através da posição α , no entanto, existe também alguma reação na posição β [67,68].

Análise Termogravimétrica (TGA)

A figura 3.4 nos mostra as curvas de análise termogravimétrica para a PEPI (3.4a), o PPy/DS (3.4b), o SDS comercial (3.4c) e para a blenda de PPy/DS/PEPI (3.4d) em uma faixa de temperatura de 0 a 1000°C. A análise termogravimétrica é usada para medir variações de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, a qual pode resultar de uma transformação física (evaporação, condensação, sublimação, etc.) ou química (decomposição, oxidação, etc.).

Os filmes destacados do eletrodo e utilizados para as análises são estáveis ao meio ambiente e estáveis termicamente até temperaturas de 300°C, como podemos observar pelas curvas mostradas na figura 3.4.

Para o caso do elastômero, observamos 3 processos de perda de massa. O primeiro processo começa de uma maneira lenta em aproximadamente 100°C e se mantém até perto de 300°C. Esta perda relativamente pequena de 3,6 % da massa inicial deve estar relacionada à água e ao solvente que ainda estão presentes no elastômero. O segundo processo de perda de massa, relativamente rápida, ocorre a cerca de 300°C levando a uma perda de 76,4 % da massa inicial. Este processo envolve em grande parte reações de eliminação de HCl do co-monômero epícloridrina, e de cisões das cadeias do poliéter, resultando em compostos voláteis (oligômeros de poliéteres). O terceiro processo, que também ocorre de uma maneira lenta, indo de 300 até 800°C acaba por levar a uma perda

total da massa inicial. Este processo provavelmente está relacionado à cisão de cadeias polietéricas restantes e evaporação dos voláteis.

Processos similares, de perda de massa, que ocorrem com o elastômero também acontecem com a blenda, como podemos observar pelo termograma. O motivo mais evidente para que isto ocorra está no fato de que a porcentagem de elastômero (90%) é muito maior do que a de PPy (10%). Existe uma pequena diferença no final, onde temos uma pequena quantidade (10%) de massa que ainda permanece à temperatura de 800°C. Uma pequena massa residual era de se esperar, pois na curva do PPy/DS puro a 800°C ainda temos 40% de massa. Mesmo assim, a massa que deveria restar no final do aquecimento da blenda por estes cálculos seria de 4% visto que temos apenas 10% de PPy. Existe a possibilidade de haver uma alteração do mecanismo de decomposição térmica e liberação dos voláteis dos polímeros, quando em presença um do outro, causando assim este aumento de massa residual.

A curva termogravimétrica para o filme de PPy/DS (fig.3.4b) mostra uma perda de massa acentuada a partir de 185°C que pode ser atribuída à termólise do dopante. Uma perda de massa inicial pode ser causada pela presença de água no filme, que em torno de 200°C começa a sobrepor-se ao processo de degradação do próprio filme, levando à perda de 45% da massa inicial quando atingimos 300°C. O filme ainda perde, de uma maneira lenta, mais 15% de sua massa até 800°C. Para o TGA do SDS, temos o início da perda de massa a partir de 210°C. Esta perda se dá de uma maneira relativamente rápida, com perda de 70% quando atingimos 280°C. A partir desta temperatura temos uma massa residual de 28% que permanece até 850°C [69].

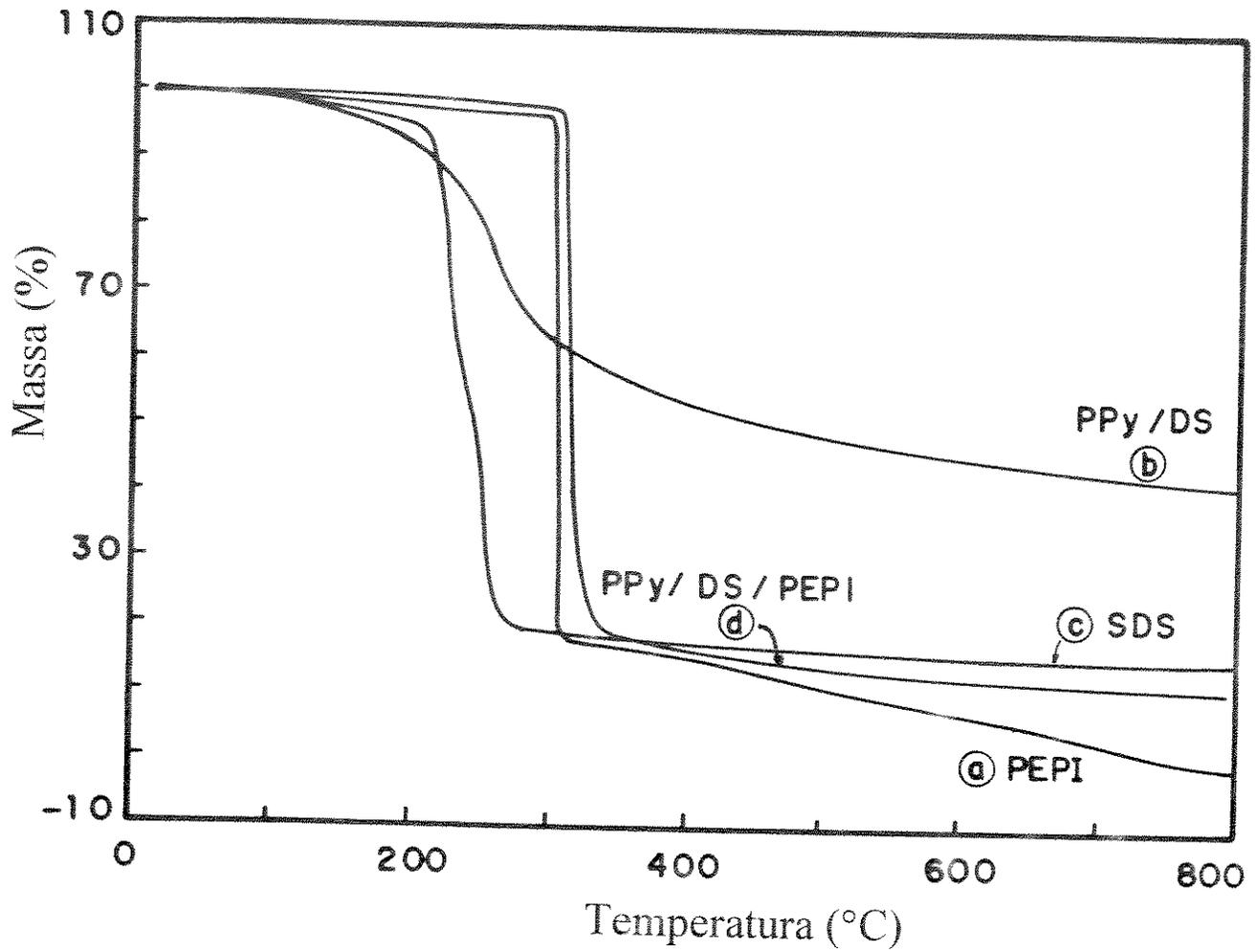


fig. 3.4) Análise Termogravimétrica, a 10°C/min. sob fluxo de N₂, das amostras : (a) PEPI pura, (b) PPy/DS, (c) SDS comercial e (d) blenda de PPy/DS/PEPI.

As propriedades térmicas da blenda de PPy/PVC foram relatadas por De Paoli e colaboradores [70]. Os termogramas mostraram que os filmes compósitos são estáveis até a temperatura de 280°C. A partir desta temperatura, há uma rápida perda de massa. Os autores relatam que os componentes puros, PPy e PVC, perdem de 7 a 10% da massa inicial quando são aquecidos até 250°C. Acima desta temperatura, os filmes individuais perdem massa rapidamente. Estes autores descreveram que esta semelhança da estabilidade térmica da blenda e dos componentes individuais é esperada considerando-se que os componentes estejam segregados na blenda. Esta segregação foi evidenciada através de microscopia eletrônica de transmissão, cujos resultados mostraram que o PPy está uniformemente distribuído, mas segregado na matriz de PVC.

Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

DSC é uma técnica de análise térmica usada para detectar mudanças físicas ou químicas que são acompanhadas de ganho ou perda de calor, em função da temperatura ou do tempo. Quando as substâncias são aquecidas, várias transformações físicas ou químicas envolvendo absorção (processo endotérmico) ou evolução de calor (processo exotérmico) podem ocorrer.

A figura 3.5 nos mostra os termogramas de DSC do elastômero puro (3.5b) e da blenda constituída de PPy/PEPI (3.5a). A técnica de DSC aplicada a blendas é de grande utilidade pois fornece informações sobre o comportamento de fases. Um dos critérios de maior importância para analisar a miscibilidade de misturas poliméricas é a detecção de somente uma transição vítrea, que ocorre a uma temperatura intermediária entre aquelas correspondentes aos componentes puros. O elastômero PEPI é um copolímero que apresenta duas transições endotérmicas características de transições vítreas a -36°C e -72°C (fig.3.5b). Isto implica que o PEPI é um copolímero heterogêneo. A transição em -72°C é atribuída aos segmentos com maior mobilidade na blenda (segmentos de polióxido de etileno). A transição em -36°C é atribuída aos segmentos de poli(epicloridrina) que possuem uma extremidade polar devida ao cloro, o que diminui a mobilidade das cadeias fazendo com que a Tg aumente.

A curva de DSC da blenda (fig. 3.5a) é similar à do elastômero puro, como acontece com os TGAs, devido a porcentagem bem maior do elastômero (90%) na blenda, do que do PPy (10%). No caso de blendas constituídas por polímeros imiscíveis, nas quais

ocorre segregação de fases, observam-se transições vítreas a temperaturas idênticas àquelas dos correspondentes componentes puros. Além do mais, a largura das transições não muda devido à presença de outro componente polimérico. Na blenda de PPy/PEPI ocorre apenas um pequeno deslocamento na transição em -72°C para uma temperatura maior (-62°C). Este aumento na T_g ocorre devido à presença das cadeias rígidas de PPy entre as cadeias do copolímero. Este deslocamento sugere que o PPy se forma de uma maneira preferencial na fase do óxido de etileno e que se há este deslocamento, é porque os mesmos apresentam miscibilidade parcial entre si. Este deslocamento é tanto maior quanto mais favoráveis forem as interações entre os componentes.

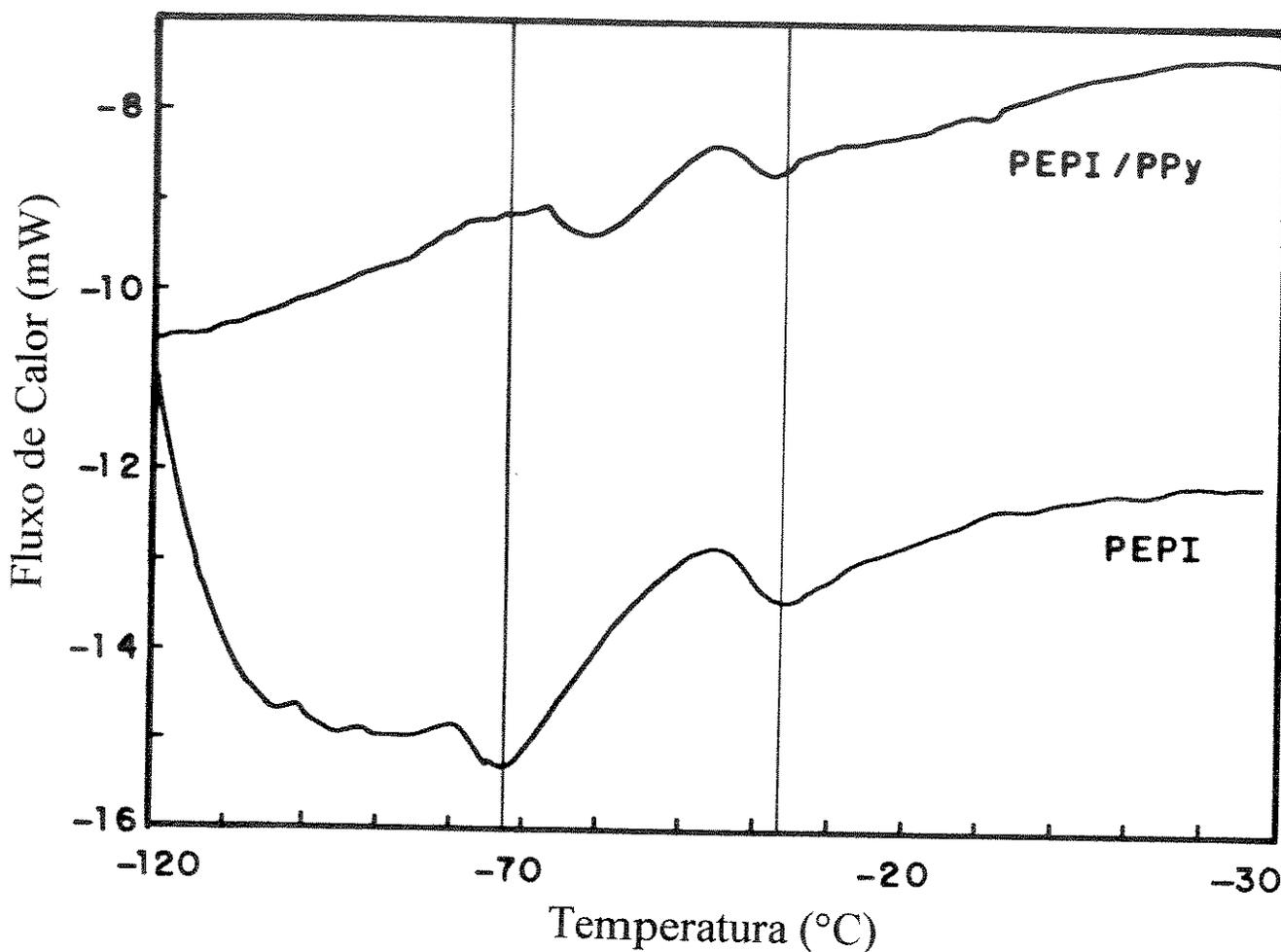


Fig. 3.5) Curvas de DSC de -120 a 30°C , a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. sob fluxo de N_2 , para as amostras : (a) blenda de PPy/PEPI e (b) PEPI puro.

No caso de miscibilidade parcial é comum se observar também um alargamento da transição vítrea. Quando uma blenda apresenta o alargamento da transição vítrea característica, isto é um indício de microheterogeneidade, relacionada com flutuações de concentração implicando em uma "mistura incompleta" a nível segmental.

Espectroscopia Infra-Vermelho (IR)

Os produtos também foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros dos filmes de PEPI, da blenda PPy/PEPI e do PPyDS são mostrados na figura 3.6a, 3.6b e 3.6c, respectivamente.

O espectro de FTIR do filme de PPyDS puro foi obtido em pastilha de KBr a 1%, já que este polímero mostrou-se bastante frágil e quebradiço, sendo facilitada sua trituração e preparação da pastilha. Tanto a blenda como a PEPI foram caracterizadas na forma de filmes.

Bandas similares, características do PPy, são observadas nos espectros das figuras 3.6b e 3.6c. Aquelas a 900 cm^{-1} (forte), 965 cm^{-1} (fraca) e 780 cm^{-1} (média) são devidas a vibração ν (C-H). Uma banda forte e estreita a 1040 cm^{-1} é atribuída a deformação δ N-H [71]. A banda forte a 1560 cm^{-1} é característica do estiramento ν C=C do pirrol cíclico, as bandas fracas a 1310 , 1360 e 1480 cm^{-1} são devidas à vibração do anel. Uma banda muito intensa localizada a 1180 cm^{-1} corresponde à vibração *bending* C-H e foi também detectada por Street e col. [72]. A banda forte e larga em 3450 cm^{-1} é característica do estiramento ν N-H. Existe também uma banda em 2915 cm^{-1} causada pelo estiramento ν C-H, isto indica a presença do dodecilsulfato na matriz polimérica já que esta banda não é observada para filmes dopados com ânions inorgânicos [69].

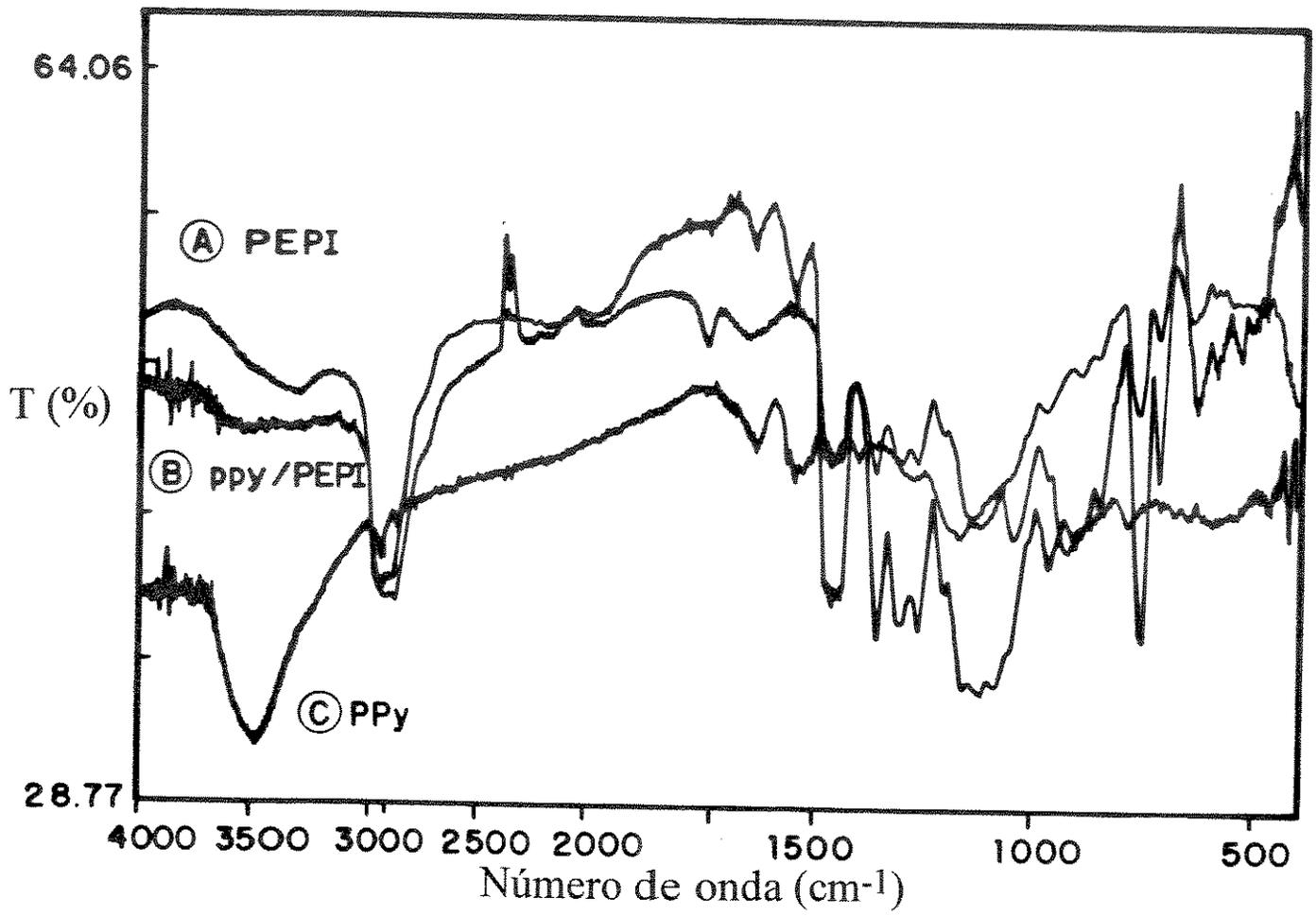


Fig. 3.6) Espectros de FTIR das seguintes amostras: (a) filme de PEPI, (b) filme de PPy/PEPI e (c) pastilha de KBr a 1% de PPy.

Na região de 1270 e 880 cm^{-1} nós também observamos bandas que podem ser atribuídas ao surfactante (grupo $-\text{SO}_4^-$) e ao polímero (estiramento do anel pirrólico). Como podemos observar, o espectro da blenda (fig.3.6b) tem a aparência de uma superposição dos espectros do elastômero e do PPy. As bandas que mais evidenciam esta superposição estão em 2915, 1740, 1475, 1360, 774, 732 e 650 cm^{-1} que aparecem no elastômero e não no PPy, mas que aparecem na blenda. As bandas em 1550, 1245, 1041 e 923 cm^{-1} que aparecem no PPy e não no elastômero e que voltam a aparecer na blenda também evidenciam esta superposição dos espectros.

Wang e cols. [73] mostraram a preparação de blendas de poli(pirrol) e de poli(tiofeno) com poli(estireno) e poli(carbonato). A miscibilidade das blendas poliméricas foi estudada por espectroscopia na região do infra-vermelho. Os espectros destas blendas não apresentaram absorções que não estivessem presentes nos espectros dos polímeros puros, sugerindo assim que nestes casos a possibilidade de interações intermoleculares, por exemplo através de ligações de hidrogênio, é mínima ou inexistente.

Ensaaios Mecânicos

As propriedades de escoamento e as propriedades mecânicas da blenda mostraram ser dominadas pela matriz elastomérica.

Foram realizados ensaios mecânicos (ensaios de tração) das amostras do elastômero puro e da blenda. As condições de síntese utilizadas para preparar as amostras para os ensaios mecânicos foram as mesmas que para os ensaios eletroquímicos. No entanto, foram preparados filmes com espessura maior ($\approx 50 \mu\text{m}$). O fato de aumentarmos a espessura vem da necessidade de compatibilização da intensidade da resposta da amostra sob trabalho mecânico à capacidade da cela de carga disponível.

Na tabela 3.1 são apresentados os valores do módulo, da tensão de ruptura, da tenacidade e da deformação de ruptura. A figura 3.7 mostra as curvas médias, de tensão em função da deformação, para os 2 tipos de amostras. A curva do PEPI puro (3.7a) mostra um comportamento elastomérico característico, sendo este material mole e tenaz como podemos também observar pelo baixo valor do módulo. Já para a blenda, quando temos o PPy inserido no elastômero, há perda destas características, apesar da quantidade de PPy ser baixa (10%). Assim, temos um aumento no módulo indicando que o material tornou-se mais resistente à deformação. Estas modificações também ficam claras quando observamos a

figura 3.7b. Este aumento na resistência do elastômero é atribuído à redução da mobilidade das cadeias devido à presença do polímero condutor.

O filme de PPy sintetizado utilizando água como solvente e dodecilsulfato como surfactante apresenta uma melhora no que diz respeito as propriedades mecânicas, comparado com filmes preparados em solventes orgânicos e com sais inorgânicos como eletrólito. Filmes obtidos na presença de água mostram alterações nos valores de alongação registrados indicando que o solvente atua como um plastificante, como normalmente observado para polímeros [10]. Ânions dopantes maiores, como o DS⁻, incorporados ao polímero também atuam como plastificante apresentando propriedades mecânicas superiores (flexibilidade, maciez). Um possível papel destes ânions maiores pode ser o de orientar as cadeias do PPy durante a reação de polimerização. Resultados de Raios-X indicam que moléculas surfactantes volumosas conferem um maior grau de ordem para o depósito do PPy do que outros tipos de ânions dopantes, e este efeito é manifestado em filmes condutores estáveis ao meio ambiente e com boas propriedades mecânicas [62]. A temperatura de polimerização também tem um efeito marcante nas propriedades mecânicas. Tem sido reportado que filmes de PPy preparados eletroquimicamente a -20°C são dúcteis [74].

Niwa e cols [75], estudaram as propriedades mecânicas da blenda de PPy com PVC e da blenda de PPy com o copolímero de etileno acetato de vinila-cloreto de vinila. Eles observaram que os filmes blendados são muito mais duros que os polímeros isolantes utilizados como matriz. Os autores atribuíram este comportamento à redução da mobilidade das cadeias poliméricas do material isolante devido à presença do polímero condutor. O polímero condutor estaria atuando como um reforço para a borracha.

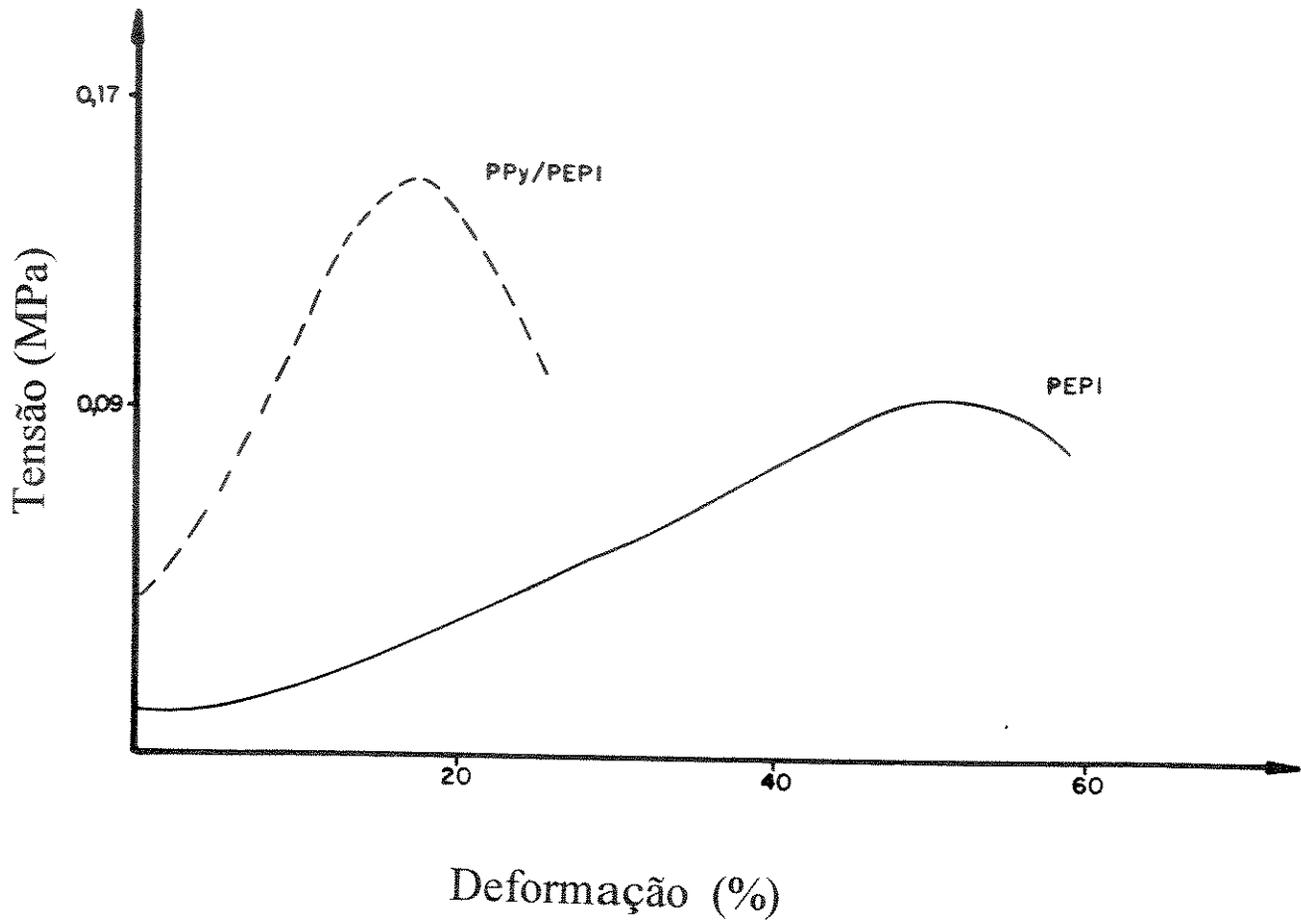


Fig. 3.7) Curvas de Tensão (MPa) vs Deslocamento (%), a 10 cm/min. com cela de carga de 2 kgf, para as seguintes amostras: (a) PEPI pura e (b) blenda de PPY/PEPI.

Tabela 3.1) Valores do módulo, da tensão de ruptura, da tenacidade e da deformação de ruptura para o elastômero puro (PEPI) e para a blenda de PPy/PEPI.

	PEPI	PEPI/PPY
Módulo (MPa)	0,138 ± 0,005	0,9 ± 0,3
Tensão de Ruptura (MPa)	0,08 ± 0,02	0,15 ± 0,02
Tenacidade (1,0E-4 J)	5 ± 3	2,7 ± 0,4
Deformação de Ruptura (%)	69 ± 27	18 ± 2

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades dos polímeros condutores (duros e quebradiços), não permitem variações controladas da morfologia, de tal modo que a maioria dos estudos são restritos. A morfologia dos filmes preparados neste trabalho foi estudada por MEV.

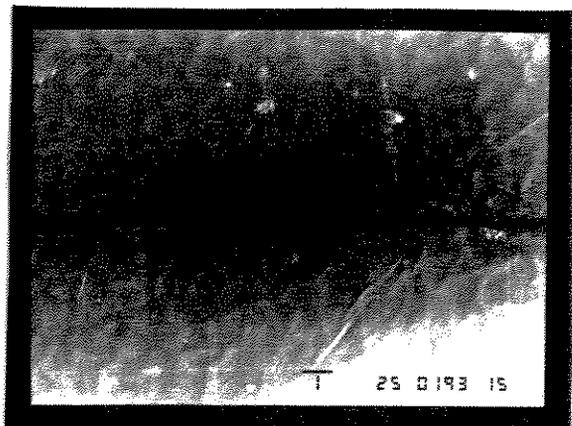
No trabalho apresentado por Naoi e Osaka [76], em que temos a preparação e o estudo de blendas de PPy/CIO₄⁻ com borracha nitrílica, os autores reportaram um modelo esquemático para a obtenção da blenda em que o PPy cresce na direção perpendicular ao substrato de borracha nitrílica previamente depositado sobre o eletrodo de trabalho. A fig. 3.8 apresenta este modelo. Na fig. 3.8a temos a superfície do elastômero puro antes da síntese do PPy, A fig. 3.8b apresenta a superfície do elastômero com a presença de PPy no seu interior, mas o tempo de síntese não foi suficiente para que o crescimento do PPy atingisse a superfície em contato com o eletrólito. A superfície do substrato é alterada devido à presença do PPy no seu interior. A fig. 3.8c apresenta a superfície do substrato

quando o tempo de síntese é prolongado o suficiente para que o PPy cresça para fora do elastômero confirmando que o crescimento do mesmo se dá em direção perpendicular ao eletrólito.

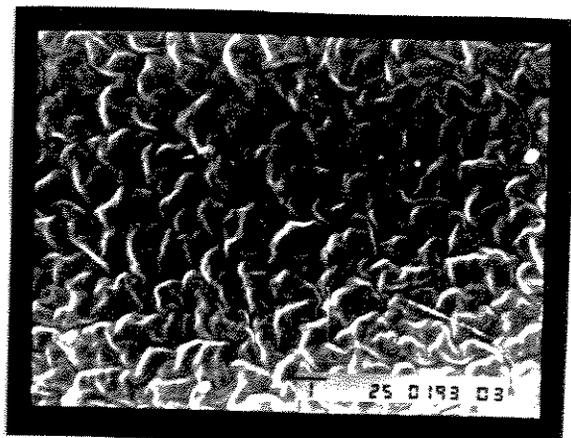
Na fig. 3.9 são apresentadas as micrografias de blendas de PPy/PEPI em função das condições de síntese. Podemos observar que a morfologia dos filmes varia com a densidade de corrente usada na síntese. Filmes sintetizados a baixas densidades de corrente permitem uma maior nucleação e o crescimento se dá de uma maneira mais bem distribuída ao longo da superfície do substrato. Podemos observar pelas figuras 3.9 (A, B, C, D e E), nas quais temos a superfície da blenda em contato com o eletrodo, que quanto maior for a densidade de corrente, menos pontos de nucleação (região escura das micrografias) são observados.

Além da relação entre solvente e matriz isolante, um fator de grande importância na morfologia destes materiais é a miscibilidade entre os polímeros. O PPy mostra afinidade com a PEPI, como fica evidenciado pelo DSC, em que o PPy aloca-se preferencialmente em uma das fases do copolímero.

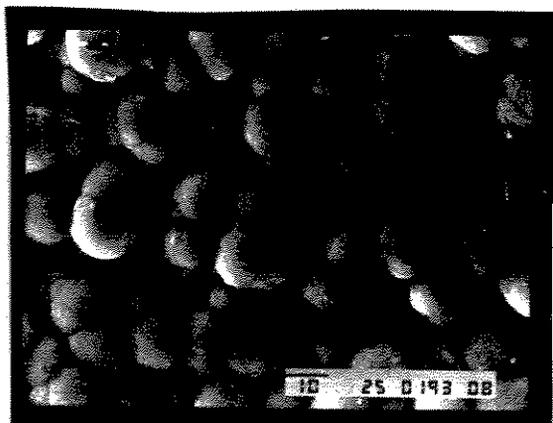
A figura 3.10 traz a morfologia da blenda quando utilizamos um tempo muito longo de síntese. Nota-se que o PPy começa a crescer sobre a superfície do copolímero em direção ao seio da solução. Podemos notar a mudança de morfologia encontrada quando o pirrol tem mais espaço para crescer. Escolhemos uma densidade de corrente de $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ para fazer esta diferenciação, pois nestas condições fica melhor evidenciado este crescimento. A fig. 3.10a mostra que o crescimento do PPy se dá de uma maneira preferencial em algumas regiões ao longo do substrato, como verificado através de DSC. Esta distribuição heterogênea do PPy na superfície da PEPI se dá ao longo de todo o eletrodo. A fig. 3.10b mostra, de uma maneira ampliada, estes domínios de PPy sobre o substrato evidenciando que o crescimento é globular.



A (x1500)

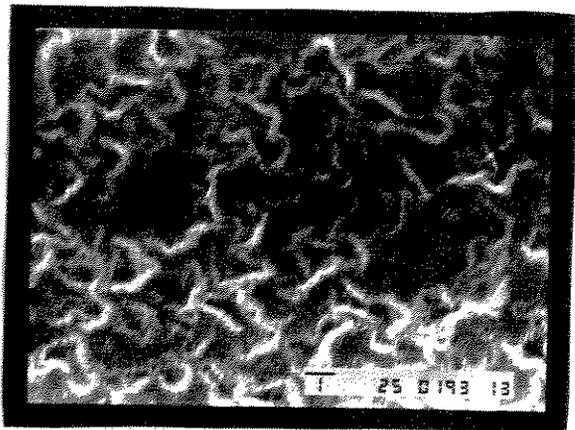


B (x1500)



C (x3000)

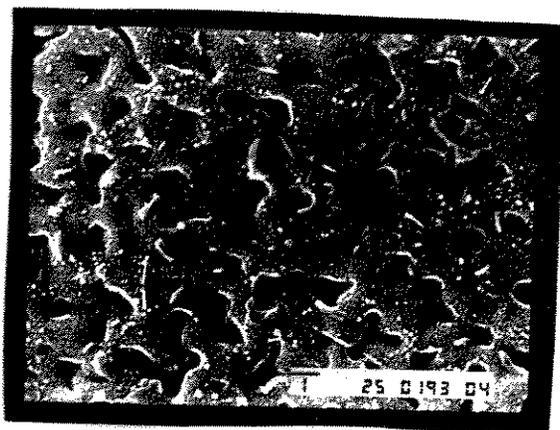
Fig. 3.8) Micrografias, feitas através do MEV, da superfície da PEPI (a), da superfície polímero/solução da blenda, quando o PPy não atinge a mesma (b) e da superfície da blenda quando o PPy cresce sobre a PEPI (c). A barra inferior indica a escala em μm .



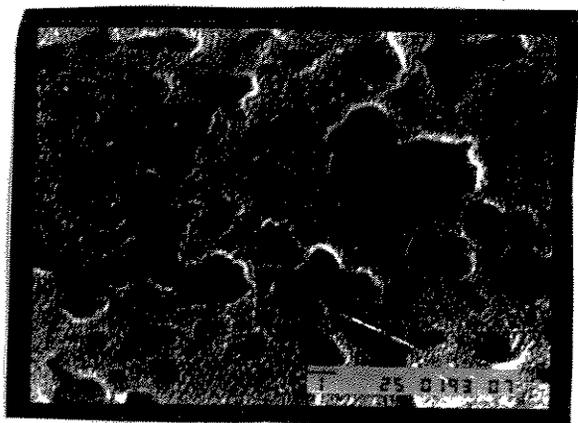
A ($\times 7500$)



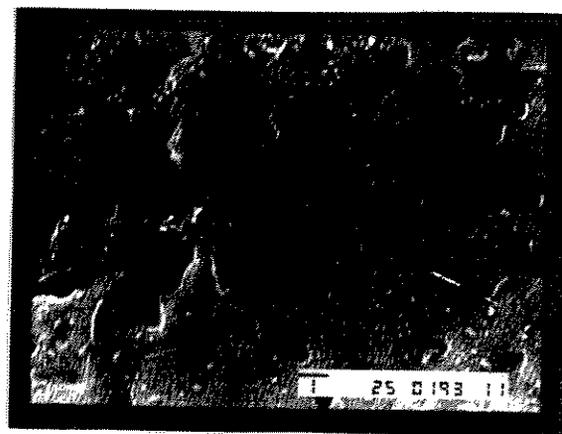
B ($\times 7500$)



C
($\times 7500$)

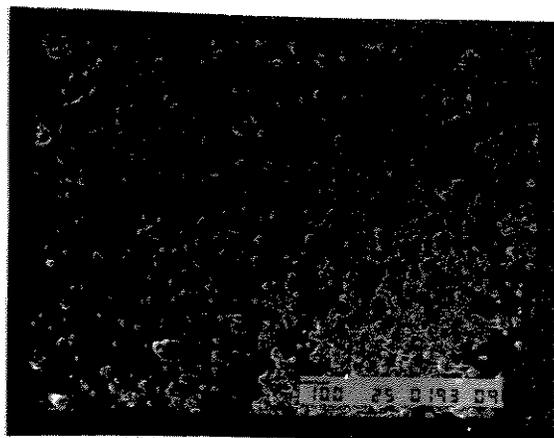


D
($\times 7500$)

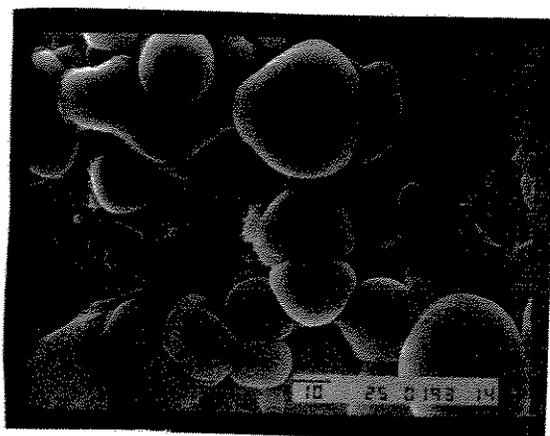


E
($\times 7500$)

Fig. 3.9) Micrografias, através do MEV, da superfície polímero/solução para PPy crescido a diferentes densidades de corrente: (a) $0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$, (b) $0,50 \text{ mA.cm}^{-2}$, (c) $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, (d) $3,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ e (e) $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$. A barra inferior indica a escala em μm .



A (x75)



B (x1000)

Fig. 3.10) Micrografias, através do MEV, do PPy crescido sobre a PEPI, quando temos densidade de corrente de $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$: (a) Visão geral, apresentando o crescimento preferencial do PPy e (b) Ampliação maior dos glóbulos de PPy. A barra inferior indica a escala em μm .

Conclusões

O termograma (DSC) indica que o PPy se aloca em uma fase preferencial do copolímero, como confirmado através de espectroscopia de FTIR, mostrando que a miscibilidade entre os componentes da blenda é parcial. Isto fica também caracterizado através das micrografias no MEV, que indicam microheterogeneidades na blenda.

A análise termogravimétrica demonstra que a quantidade de PPy na blenda não é suficiente para alterar o comportamento do material em relação ao copolímero puro, e que o material apresenta boa estabilidade térmica.

O espectro de FTIR da blenda nos mostra uma superposição dos espectros dos componentes puros evidenciando a formação da blenda. Para espectros de polímeros é difícil atribuir pequenos deslocamentos a interações que eventualmente possam ocorrer entre os componentes da blenda, mas resultados tanto de DSC como de MEV confirmam que o material se forma de uma maneira preferencial em uma das regiões do copolímero (região do óxido de etileno - DSC).

Os ensaios mecânicos confirmam o caráter elastomérico do copolímero assim como a alteração das propriedades mecânicas do PPy. Os ensaios de tração e estiramento ("stress/strain") demonstram que a blenda tem propriedades de um elastômero reforçado, apresentando-se mais rígida que o copolímero puro.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO POR
MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Introdução

Os PICs passam de isolantes a condutores através de processos de oxidação ou redução do sistema π conjugado, diferenciando-os dos polímeros redox, que também possuem grupos eletroativos mas não são conjugados e não conduzem a corrente elétrica [77]. A dopagem (oxidação) destes materiais altera sua estrutura eletrônica criando estados de energia na zona proibida do diagrama de bandas, que permitem transições eletrônicas entre os novos níveis de energia criados, induzindo uma marcante mudança de coloração. O fenômeno do eletrocromismo envolve a mudança do comprimento de onda da luz absorvida, ou da luz espalhada por um material, como resultado da aplicação de um potencial externo [78]. Estes fenômenos cromáticos são de relevante interesse tecnológico como acontece com o PPy [79].

Esta mudança acentuada de coloração no processo redox, como no caso dos semicondutores inorgânicos, coloca os PICs como candidatos a utilização em dispositivos eletrocromáticos. A maior vantagem dos polímeros condutores, com relação aos óxidos metálicos comerciais, é a possibilidade de montar dispositivos flexíveis e de baixo custo. O processo redox também é um processo de carga e descarga semelhante ao que ocorre nos eletrodos de baterias recarregáveis. Isto os coloca também como fortes candidatos para a construção de baterias leves totalmente constituídas de materiais poliméricos [80-82].

A iniciação eletroquímica de reações de polimerização não é nova e tem sido aplicada para a síntese de grande número de polímeros condutores típicos [83,84]. Em uma polimerização por adição eletroiniciada convencional, a oxidação ou redução de um iniciador solúvel adicionado na superfície do eletrodo gera uma espécie ativa, que pode ser um ânion, um cátion ou um radical livre. As principais vantagens do método eletroquímico de geração das espécies iniciadoras é o controle (densidade de corrente, tempo de polimerização, etc.) que pode ser obtido.

Estudos cronoamperométricos revelam que a formação do filme polimérico se dá por um processo de nucleação e crescimento [85-87]. O processo de nucleação pode ser visto como a formação de oligômeros com comprimento de cadeia suficientemente longo, de tal forma que o oligômero é insolúvel e precipita na superfície do eletrodo. A etapa de crescimento deve-se à adição de pirrol à cadeia oligomérica.

Teoria de Condução

A Teoria de bandas, utilizada para explicar o comportamento de semicondutores, é o modelo mais aceito para explicar o processo de condução em PICs. Nos polímeros com sistemas de ligações duplas conjugadas, como o PPy, a banda de valência pode ser entendida como consequência do agrupamento dos orbitais moleculares σ e π ligantes, e a banda de condução como o agrupamento dos orbitais σ e π antiligantes.

O processo de oxidação do PPy, durante sua síntese, primeiramente propicia a retirada de elétrons dos anéis pirrólicos levando à formação de *polarons* (dois estados localizados na banda como mostra a figura 4.1). Entretanto, com o aumento de dopagem, a concentração de *polarons* pode aumentar resultando em uma maior probabilidade de interações, levando assim, no caso de interação atrativa entre dois *polarons*, à formação de um estado estável chamado *bipolaron* [88]. A condutividade destes polímeros resulta do movimento difusivo destes *bipolarons* [4]. O papel exato do contra-íon (dopante) na condutividade permanece desconhecido.

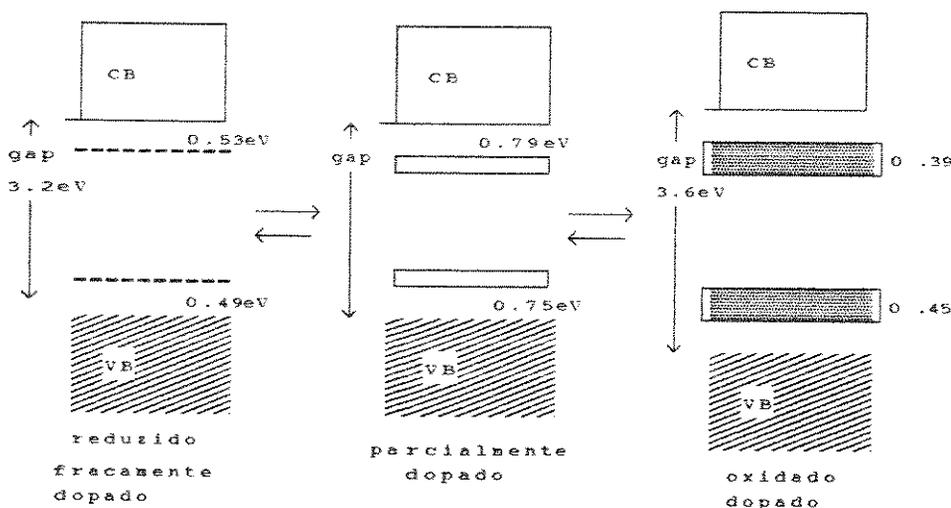


Fig. 4.1) Estruturas de bandas do PPy dopado: (a) baixo grau de dopagem: formação de polarons, (b) grau de dopagem intermediário: formação de bipolarons, (c) alto grau de dopagem: formação de bandas bipolarons [89].

Parte Experimental

Os filmes preparados para ensaios eletroquímicos foram sintetizados da mesma maneira como descrito para os ensaios não eletroquímicos. A principal diferença se dá quando da necessidade do eletrodo ser transparente na região do visível e ultravioleta para ensaios eletrocromicos.

Cela Eletroquímica

A cela eletroquímica utilizada é composta de um compartimento simples vedado com uma tampa de Nylon, que possui cinco orifícios (fig. 4.2) para conexão dos eletrodos de trabalho e referência, contra-eletrodo e a passagem do gás inerte (Ar) para degasear a solução eletrolítica aquosa de KCl 0,5 M.

Este tipo de disposição da cela permite fixar os eletrodos de tal maneira que sempre teremos a mesma distância entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo. O eletrodo de referência é fixado entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo de modo a ficar mais perto do eletrodo de trabalho, para diminuir a resistência devida à solução.

Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas de voltametria e cronoamperometria foram feitas utilizando um Potenciostato/Galvanostato FAC 200 interfaceado a um microcomputador através de um sistema analógico-digital desenvolvido em nosso laboratório [90]. Este sistema permite a obtenção e o processamento dos dados adquiridos.

Os espectros de transmitância foram obtidos em um espectrofotômetro HP 8452A, na região entre 470 e 1100 nm, e Beckman DU-70, na região entre 400 e 850 nm.

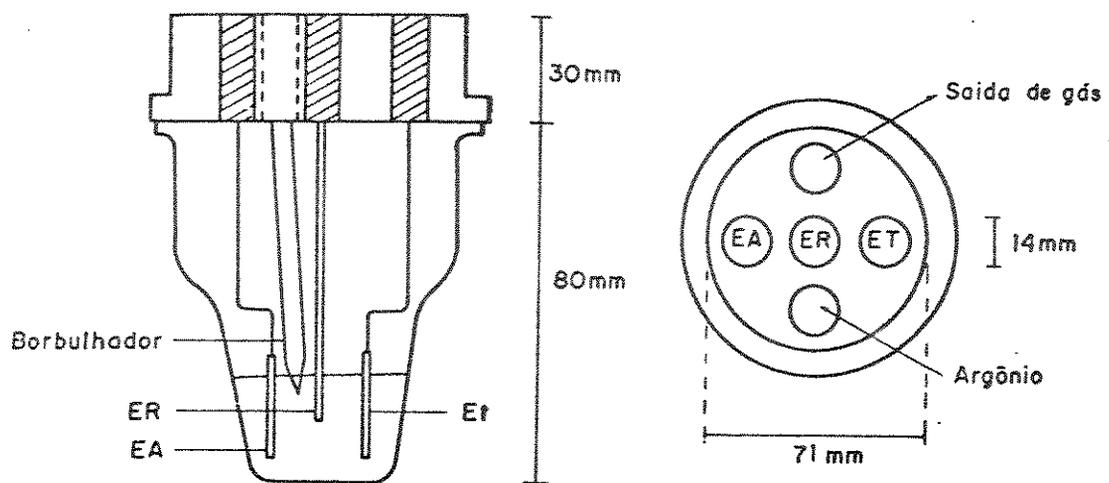


Fig. 4.2) Esquema da cela eletroquímica de compartimento simples.

Resultados e Discussão

Com o intuito de se obter filmes uniformes e homogêneos, as sínteses galvanostáticas foram feitas com densidade de corrente baixa ($0,5 \text{ mA/cm}^2$). Trabalhos anteriores [69], variando a densidade de corrente, demonstraram que à medida em que aumentamos a mesma temos um crescimento dendrítico ao longo do filme, verificado através de MEV, diminuindo a homogeneidade do mesmo. Além disso, sabemos que a reprodutibilidade nas sínteses de polímeros condutores não é muito boa, mesmo quando todos os cuidados são tomados.

Estudo Voltamétrico

Antes de começar o estudo eletroquímico é importante determinarmos se na região de potencial (-0,90 a 0,50 V) em que vamos trabalhar, o meio eletroquímico, apresenta inércia química (branco). Desta maneira, na cela eletroquímica contendo o solvente (água) com o eletrólito a ser usado (KCl 0,5 M) e os eletrodos de trabalho (com o elastômero) e de referência (ECS) e contra-eletrodo, foi feita uma voltametria cíclica a 20 mV.s^{-1} para verificarmos o branco.

Verificou-se com este branco que para esta região de potencial, a cela eletroquímica com o eletrodo de trabalho (ITO ou platina) é inerte, não ocorrendo processos de oxi-redução.

A voltametria cíclica é utilizada quase que na totalidade dos trabalhos com PPy como uma técnica de caracterização, fornecendo informações a respeito do processo redox envolvido.

Através de voltametria cíclica (-0,90 a 0,60 V vs ECS) verificamos as características redox dos filmes preparados (fig. 4.3a). As curvas voltamétricas obtidas neste caso são qualitativamente similares às obtidas para um filme de PPy puro. Com o aumento do número de ciclos houve uma diminuição da corrente de pico tanto anódica como catódica até perda total da eletroatividade do filme. Esta perda relativamente rápida da eletroatividade do PPy na blenda é atribuída em grande parte ao substrato, pois o filme de PPy puro apresenta uma eletroatividade bem superior quando na forma pura (fig. 4.3b). Uma análise mais conclusiva sobre a perda de eletroatividade é obtida através da carga envolvida no processo que será discutida no tópico "Estudo cronoamperométrico".

A voltametria cíclica é uma técnica que, de imediato, fornece a região de potencial onde ocorre o processo de oxidação e redução. Na figura 4.3a, os picos referentes aos processos anódico e catódico são bem mais largos que o do PPy puro (fig.4.3b). Quando os picos de redução e/ou oxidação ficam mais largos, é sinal que está ocorrendo uma interação (eletrostática ou mecânica) maior entre as espécies carregadas [91]. Fica muito difícil de compararmos se houve um deslocamento do potencial onde está ocorrendo a redução e a oxidação, no PPy puro e na blenda, pois a diferença entre os potenciais está dentro da margem de erro experimental.

Wegner observou que o PPy puro, sintetizado com SDS como eletrólito, perde sua eletroatividade quando ciclado em meio aquoso após 100 ciclos de oxi-redução.

A diferença de potencial de pico anódico no voltamograma da figura 4.4 indica ou uma irreversibilidade do processo redox ou uma alta resistência ôhmica do material. A resistência ôhmica provavelmente pode ser devida à presença do elastômero. Neste caso com um aumento na espessura do mesmo deveria aumentar ainda mais o ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$). Esta eletroatividade envolve a oxidação e a redução do polímero e produz uma mudança de cor de amarelo claro (quando neutro) para azul escuro (quando oxidado).

A reação redox do filme torna-se mais dificultada com o aumento na espessura do filme. Os voltamogramas cíclicos dos filmes mais espessos mostram aumento na separação dos picos e alargamento. Ainda assim, de uma maneira menos pronunciada podemos ver a mudança de cor característica do material (amarelo para a forma reduzida e azul escuro para a forma oxidada).

Podemos supor que o processo de compensação de cargas na blenda ocorra pelo mesmo mecanismo que no PPy puro, tendo em vista que a PEPI é eletroquimicamente inerte. Neste caso, o processo de compensação de cargas deve se dar pela difusão do cátion para dentro da matriz de PPy.

Quando a velocidade de varredura aumenta, a influência do transporte de massa aumenta e torna-se comparável com a taxa de transferência de elétrons. O efeito mais esperado para este caso é o aumento na separação dos picos de uma voltametria.

Análises químicas têm mostrado que os cátions são liberados durante a oxidação e inseridos durante a redução na região I e que pequenos ânions são inseridos e liberados do filme na região II (fig.4.4). Estas medidas são confirmadas por eletrogravimetria usando uma microbalança de cristal de quartzo (QMC), e por medidas através do Efeito Miragem [92]. A região I é conhecida como porção faradaica e a região II como porção capacitiva [93].

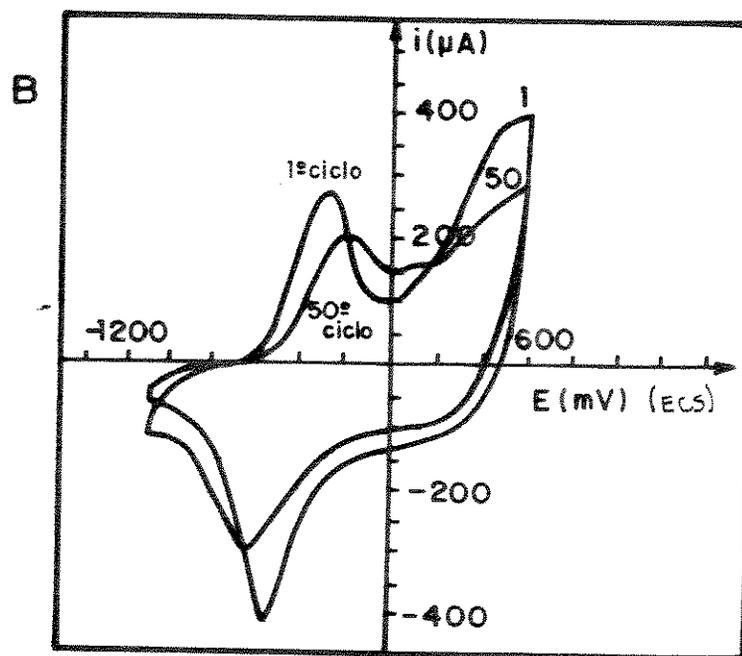
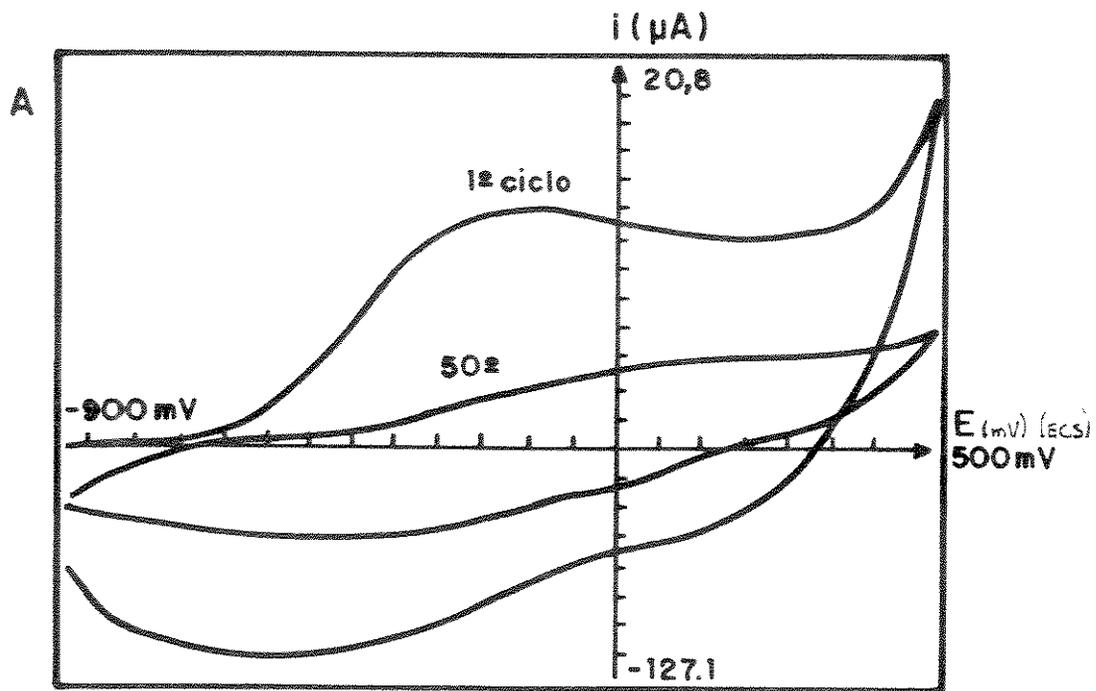


Fig. 4.3) Voltamogramas cíclicos da blenda de PPy/PEPI (a) e do PPy puro (b) em solução aquosa de KCl 0,5 M, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

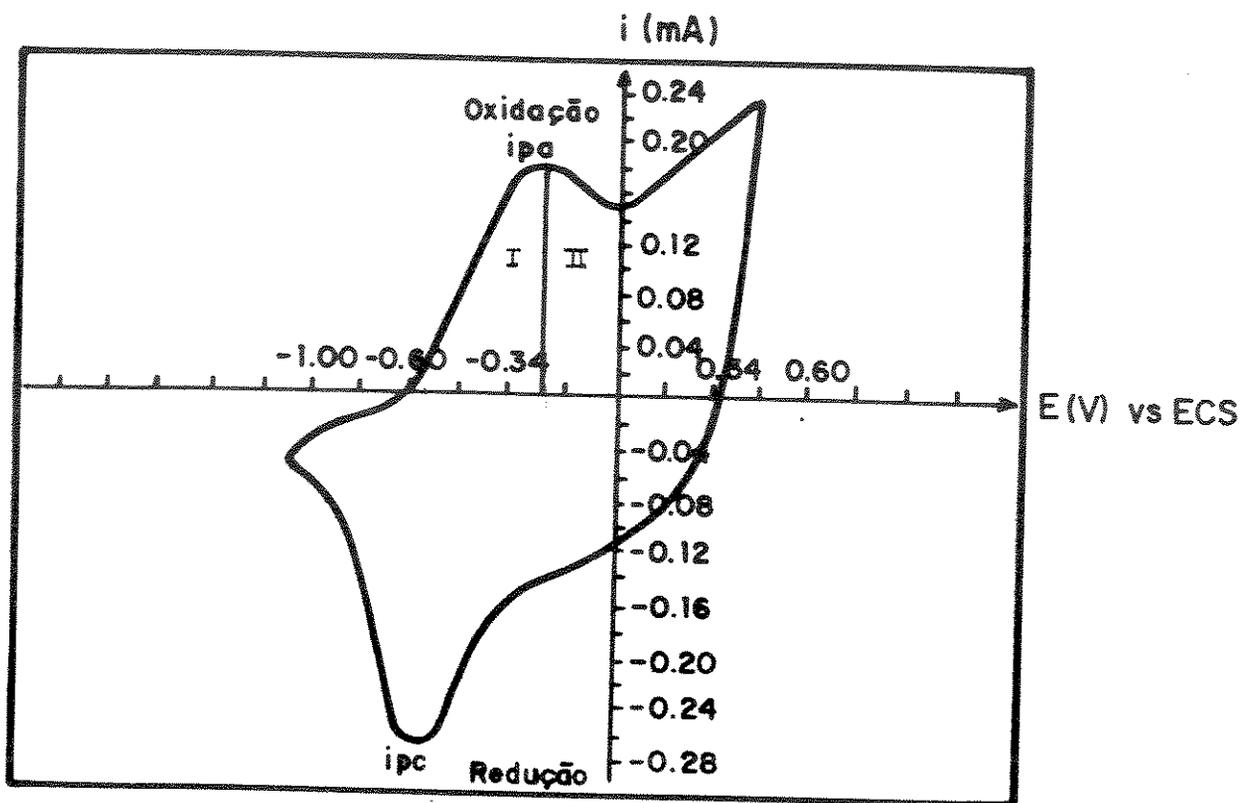


Fig. 4.3) Voltamograma cíclico da blenda PPy/PEPI, em solução aquosa de KCl 0,5 M, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Região I: porção faradaica; região II: porção capacitiva.

A origem desse efeito capacitivo (em potenciais acima de 0,00 V vs ECS), observado nos voltamogramas, foi objeto de estudos de vários pesquisadores. Feldberg [94] atribuiu a alta corrente capacitiva à dupla camada elétrica formada na interface polímero/solução, no interior dos poros, que acarreta deste modo a super-oxidação do polímero e a sua atuação como um capacitor. Neste trabalho o autor conclui que em experimentos voltamétricos a separação das componentes capacitiva e faradaica não pode ser feita sem o auxílio de informações adicionais (p.e., impedância).

Trabalhos feitos com ânions menores, ClO_4^- e BF_4^- [95], mostraram que o processo de redução (desdopagem) resulta em um decréscimo na perda de massa indicando que estes íons foram sendo removidos do filme. Para ânions maiores (SDS) em solução aquosa, o processo mostrou um aumento na massa indicando que os ânions foram presos e K^+ foi inserido no filme. A inserção de solvente no filme com K^+ também foi indicado.

Pela aparência dos picos do voltamograma (fig.4.3a), com um alargamento dos picos de oxidação e de redução e o plateau da corrente, é claro que a reação redox do PPy desvia das características estritamente *Nerstiana*. Esta característica é produzida em parte pela baixa mobilidade iônica no filme polimérico.

Como ocorre com o PPy dopado com ânions pequenos, espera-se que a cinética de reação redox na blenda de PPy, principalmente, dependa da difusão de íons na matriz polimérica. A avaliação da cinética de reação foi feita através de experimentos voltamétricos à velocidades de varredura entre 10 e 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

É bem conhecido que a relação entre a corrente de pico (i_p) e a velocidade de varredura (ν) em um voltamograma cíclico mostram as características do transporte de massa no filme eletroativo no eletrodo. A inclinação da parte linear da curva $\log(i_p)$ vs $\log(\nu)$ é usada para estimar a mobilidade das espécies iônicas na matriz [24]. Em geral, $n=1$ mostra que a mobilidade das espécies iônicas é maior do que a taxa de transferência de elétrons, que é chamada "surface wave", fazendo com que o fator limitante seja a transferência de elétrons; $n=0,5$ mostra que a mobilidade das espécies iônicas é menor do que a taxa de transferência de elétrons, "diffusion-controlled wave", fazendo com que o fator limitante seja o transporte de massa. Em geral, para filmes de PPy, n tem um valor intermediário entre 0,5 e 1,0 [69].

A figura 4.5 mostra os voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura, através do qual podemos verificar se a blenda apresenta limitação por transporte de elétrons ou pela mobilidade dos ânions. Gráficos relacionando velocidade de varredura com a corrente de pico podem fornecer o valor de n através da inclinação da reta (eq. 4.1).

$$\text{LOG } I_{pc} = \text{LOG } C + n \text{ LOG } \nu \quad \text{eq. 4.1}$$

Valores de n obtidos para o PPy puro em trabalhos anteriores (0,6 - 0,85) [69] indicaram uma dependência muito grande do mesmo em relação à espessura do filme, como era de se esperar. Quanto maior for a espessura do filme, maior será a resistência ao transporte de massa, resultando também num deslocamento dos picos. Estes resultados indicam que o filme de PPy não apresenta um comportamento definido e sim, dependendo da maneira como foi sintetizado, pode ter uma dependência maior do transporte de massa, quando n estiver mais próximo de 0,5, ou uma dependência maior do transporte de elétrons, quando n estiver mais próximo de 1,0.

O valor de n (0,92) obtido para a blenda é calculado a partir da figura 4.6, onde temos um controle cinético de oxi-redução feito praticamente pela transferência de elétrons (fator limitante). Quando aumentamos a velocidade de varredura, notamos uma tendência da inclinação da reta diminuir, indicando que o controle cinético começa a ter uma influência maior da mobilidade das espécies iônicas.

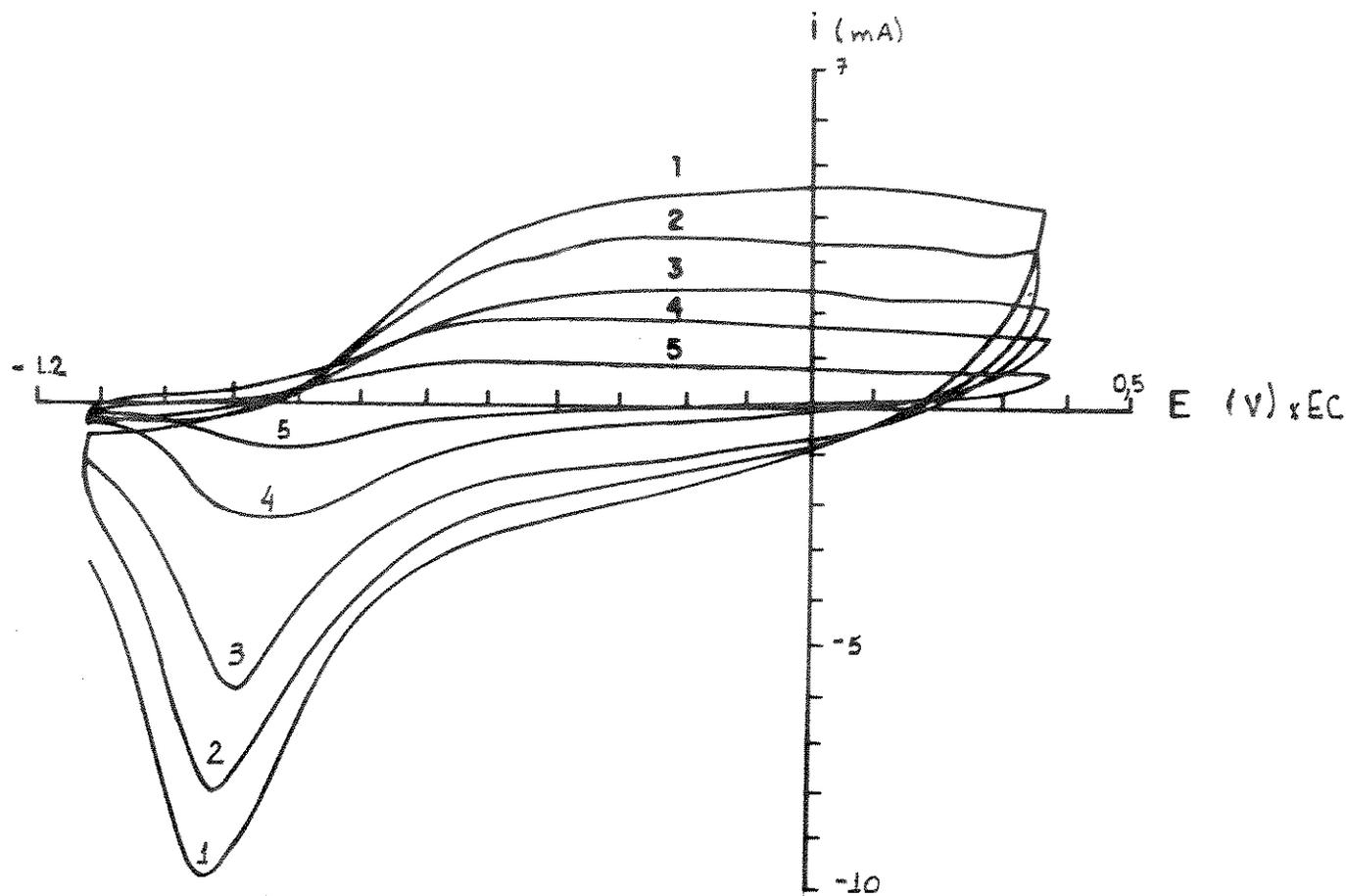


Fig. 4.5) Voltamogramas da blenda PPy/PEPI a diferentes velocidades de varredura em solução aquosa de KCl 0,5M: (1) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (2) $75 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (3) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (4) $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (5) $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

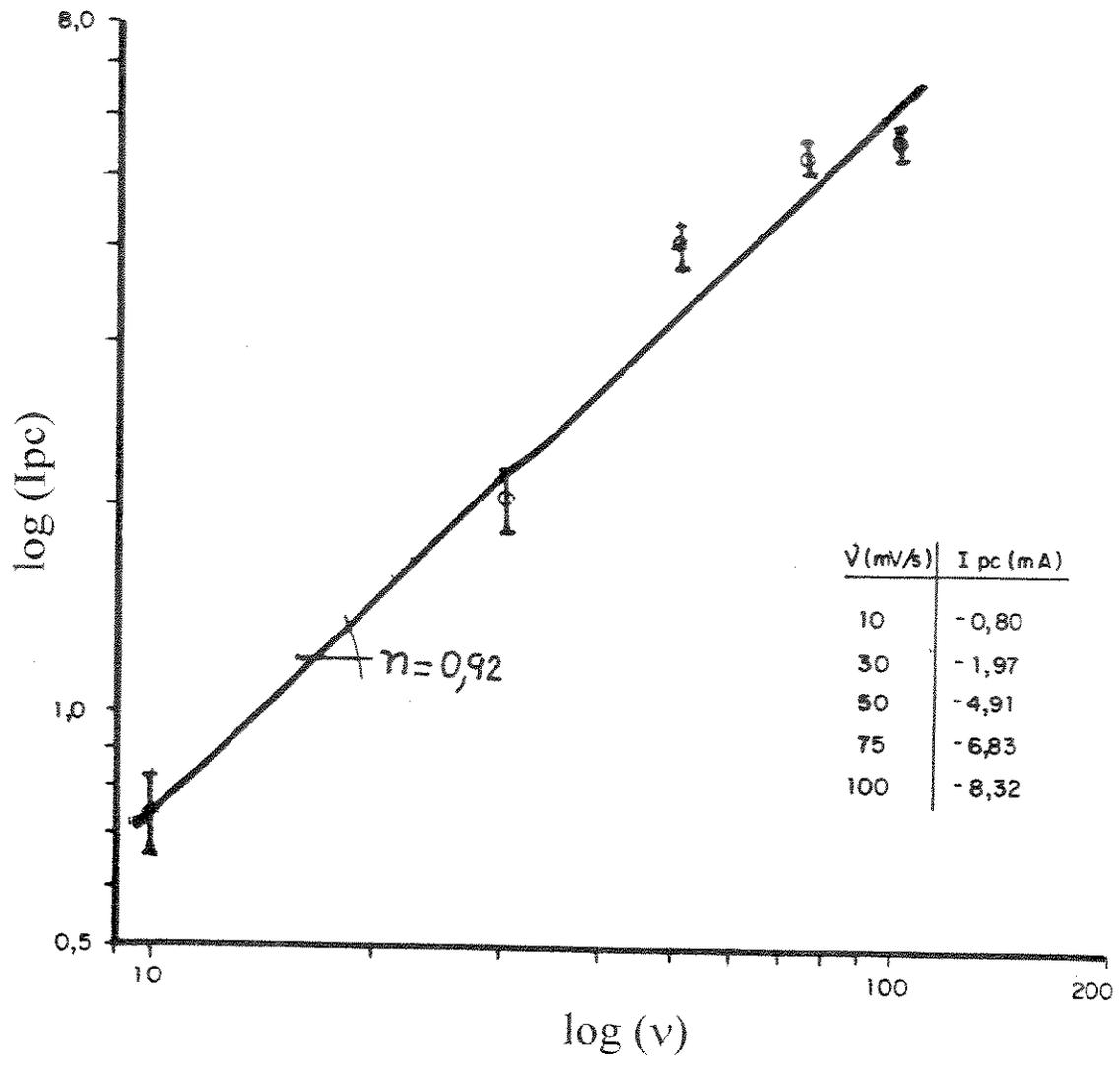


Fig. 4.6) Log I_{pc} em função do log ν para a blenda de PPy/PEPI. Filme de $5\mu\text{m}$ de espessura.

O valor de E^0 na fig.4.7 não se altera quando aumentamos a velocidade de varredura. À medida em que aumentamos a velocidade de varredura, aumentamos o deslocamento dos potenciais de pico, ΔE_p , que é a diferença entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e o de pico catódico (E_{pc}). Quanto maior for o valor de ΔE_p , menos reversível é o material frente ao processo redox. Podemos calcular este potencial padrão [96], E^0 , tanto para o PPy puro quanto para a blenda através das figuras 4.3b e 4.4 (-0,38 e -0,40V, respectivamente). Estes valores são iguais dentro do erro experimental.

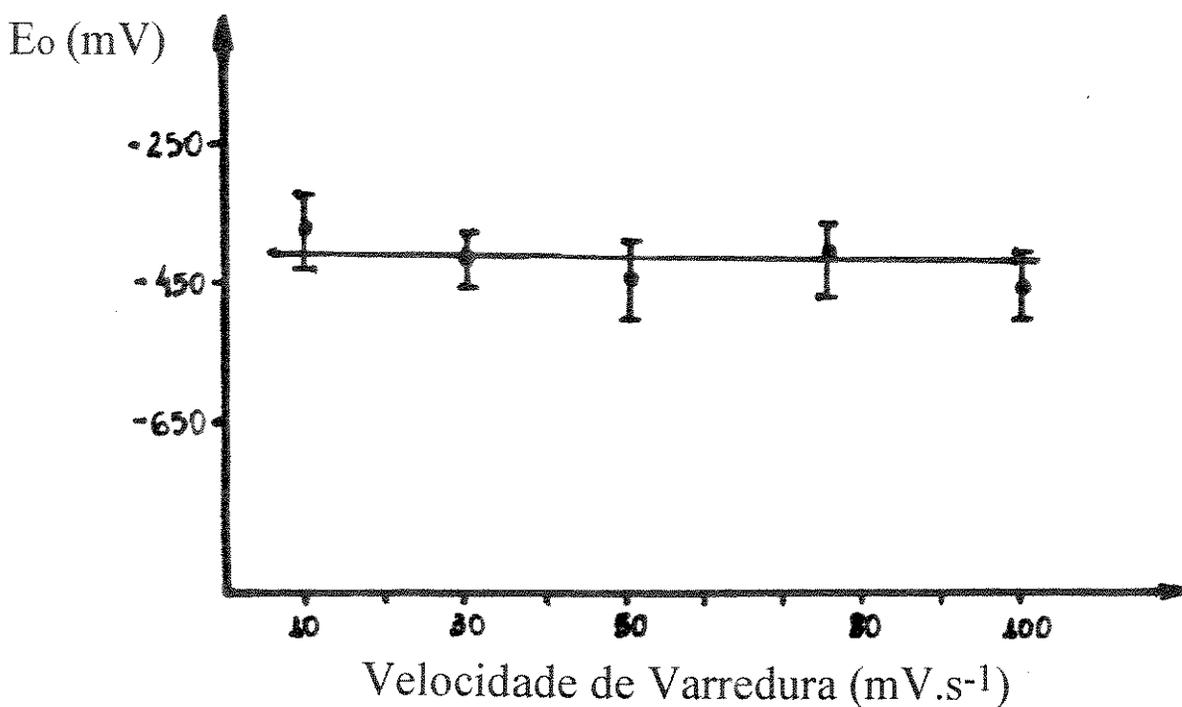


Fig. 4.7) E^0 em função da velocidade de varredura para a blenda de PPy/PEPI, a partir dos dados da figura 4.5.

Estudo Cronoamperométrico

O estudo feito através da cronoamperometria de duplo salto de potencial nos dá informações sobre a estabilidade eletroativa do material. Em experimentos já realizados [97], uma estabilidade muito boa para o PPy puro foi obtida, com 2×10^4 pulsos de potencial aplicados. Para a blenda esta estabilidade sofre uma queda considerável ($1,4 \times 10^3$).

Os potenciais utilizados foram de $-0,80V$ para a forma reduzida e $0,30V$ para a forma oxidada em relação ao ECS. Os valores de potenciais foram menores que o usado na voltametria, para que não houvesse superoxidação do material.

A resposta para pulsos anódicos (oxidação) é mais rápida do que para pulsos catódicos (redução). A resposta catódica mais lenta deve ser relacionada com o fato de que o polímero torna-se resistivo, e que as cinéticas de redução e de oxidação provavelmente são diferentes.

As figuras 4.8a e 4.8b mostram os pulsos de corrente, para o filme de PPy puro e para a blenda, respectivamente. Os pulsos de potencial para a blenda foram aplicados por 18 segundos para a redução e 12 segundos para a oxidação, tempos necessários para o decaimento da corrente até atingir o patamar. Os cronoamperogramas da figura 4.8 servem apenas para podermos acompanhar a evolução da eletroatividade, mas a corrente aí expressa não tem significado físico. Para podermos comparar o PPy puro com a blenda é preciso calcular a carga envolvida no processo de oxi-redução.

Para melhor observar a queda de eletroatividade, graficamos a carga necessária para a oxi-redução da blenda em função do tempo. A figura 4.9 mostra a densidade de carga para oxidar e a densidade de carga de redução referentes ao 1Ω e ao 1400Ω pulso de cronoamperometria para a blenda. O tempo para a redução do filme aumenta a partir do momento em que o filme vai sendo ciclado. A carga permanece praticamente a mesma depois de 1400 pulsos, mas visualmente é possível perceber que para o caso da blenda o filme se encontra prejudicado. Este efeito é comprovado pela diminuição do contraste cromático apresentado entre a forma oxidada (azul escura) e a forma reduzida (amarela).

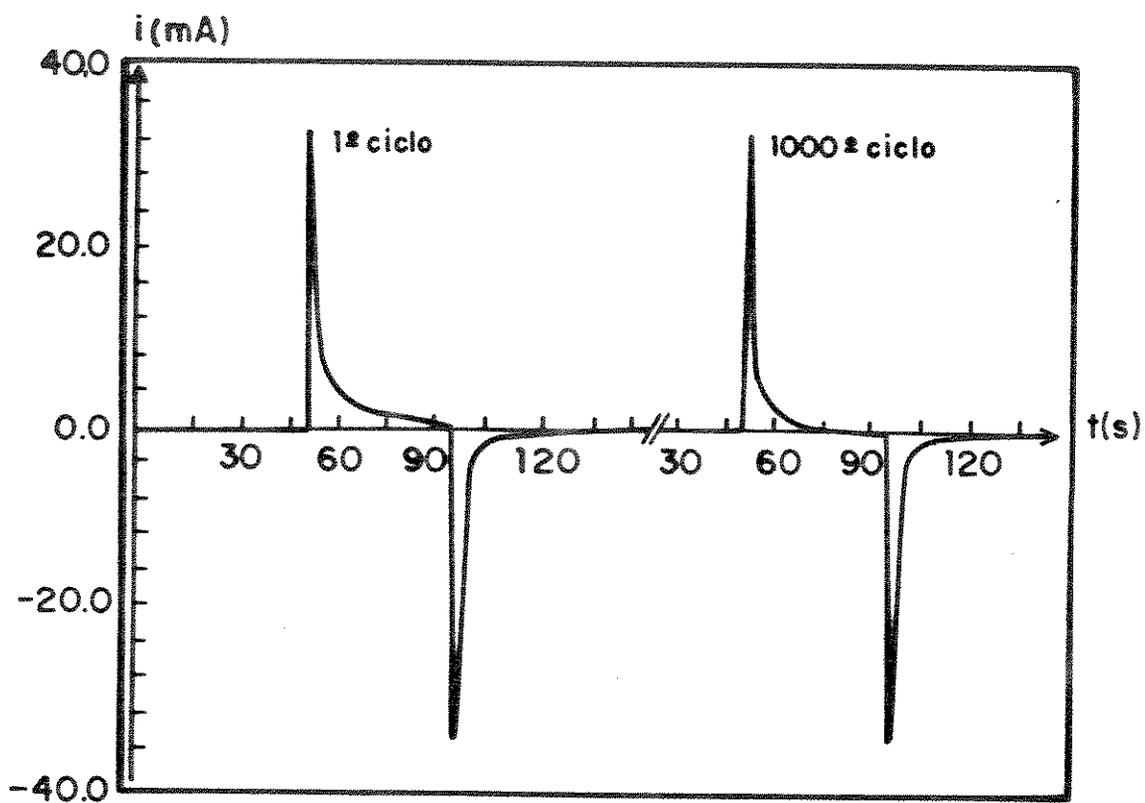
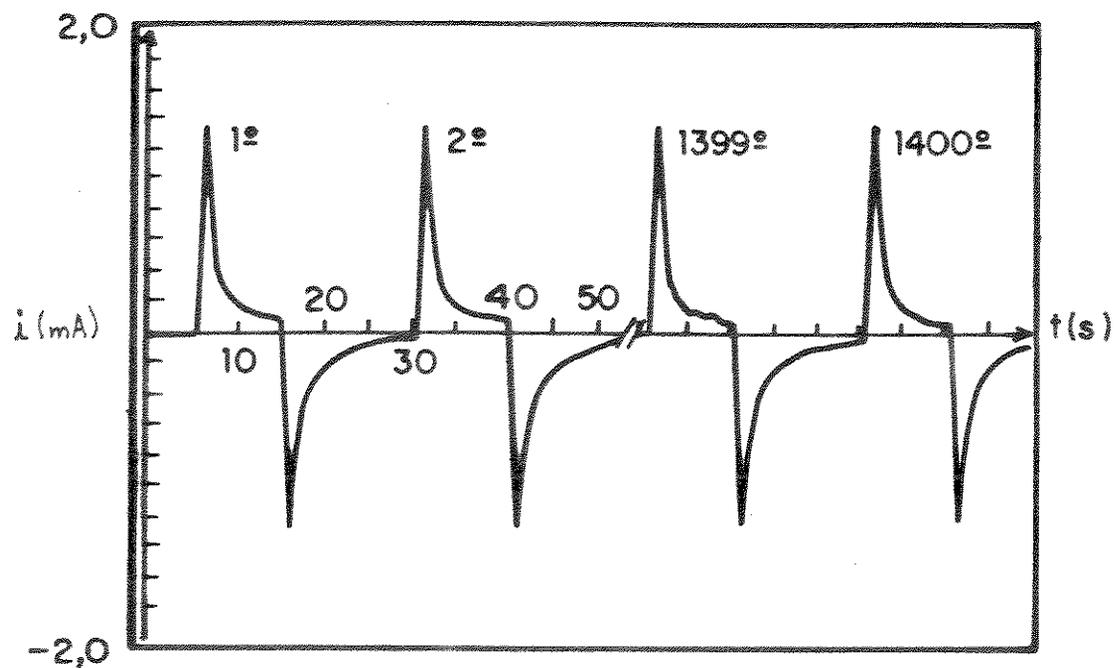


Fig. 4.8) Cronoamperometrias de duplo salto de potencial (-0,80 e 0,40 V), em KCl 0,5 M: (a) PPy/PEPI e (b) PPy puro.

O Estudo Eletrocromico

Para obtermos a janela cromática do filme, em relação à forma oxidada e a forma reduzida, medimos o espectro UV-Visível com o mesmo polarizado a 0,40V (forma oxidada escura), e outro com o potencial a -0,90V (forma reduzida clara), figura 4.10. Os espectros foram medidos em relação a um branco contendo o eletrodo com PEPI, o eletrólito e a cela eletroquímica. O eletrodo transparente usado é um vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO).

Os espectros nos mostram que existem duas janelas eletrocromicas, uma no intervalo de 475 até 850nm com a eficiência (intervalo entre as curvas) atingindo o máximo em aproximadamente 700 nm ($\Delta T=27\%$) e outra entre 400 e 475nm com uma diferença máxima de transmitância em 400nm ($\Delta T=17\%$).

Fixando o comprimento de onda onde ocorre o maior contraste cromático (700nm), observamos a mudança na transmitância ao longo de uma varredura de potencial (-0,90 a 0,40V vs ECS). O contraste medido desta maneira atinge valores mais expressivos com uma variação de transmitância de 50% (fig.4.11). Este contraste cromático superior ao obtido através da figura 4.10 é conseguido através de uma super-redução, seguida de uma super-oxidação (onde ocorre uma oxidação química irreversível). É de se esperar que quando utilizarmos estes potenciais, a perda da eletroatividade do filme se dá de uma maneira bem mais rápida devido à deteriorização do mesmo.

Os resultados de cronoamperometria da figura 4.8 confirmam estas previsões, pois quando utilizamos uma faixa de potencial menor estamos evitando que o material sofra uma super-oxidação e assim podemos esperar que o filme permaneça por mais tempo com características eletroativas.

Em outro experimento acompanhamos a mudança da absorção durante os pulsos de cronoamperometria, tanto para a blenda como para o PPy puro (fig. 4.12 e 4.13). Foi calculada a variação cromática para os primeiros pulsos e para depois de 110 pulsos. A menor eletroatividade observada neste caso é atribuída ao eletrodo de ITO. Os espectros intermediários correspondem a estágios intermediários de redução e oxidação nos quais o contraste cromático também se torna menor. Aqui também é observada uma queda de eletroatividade mais rápida da blenda em relação ao PPy puro.

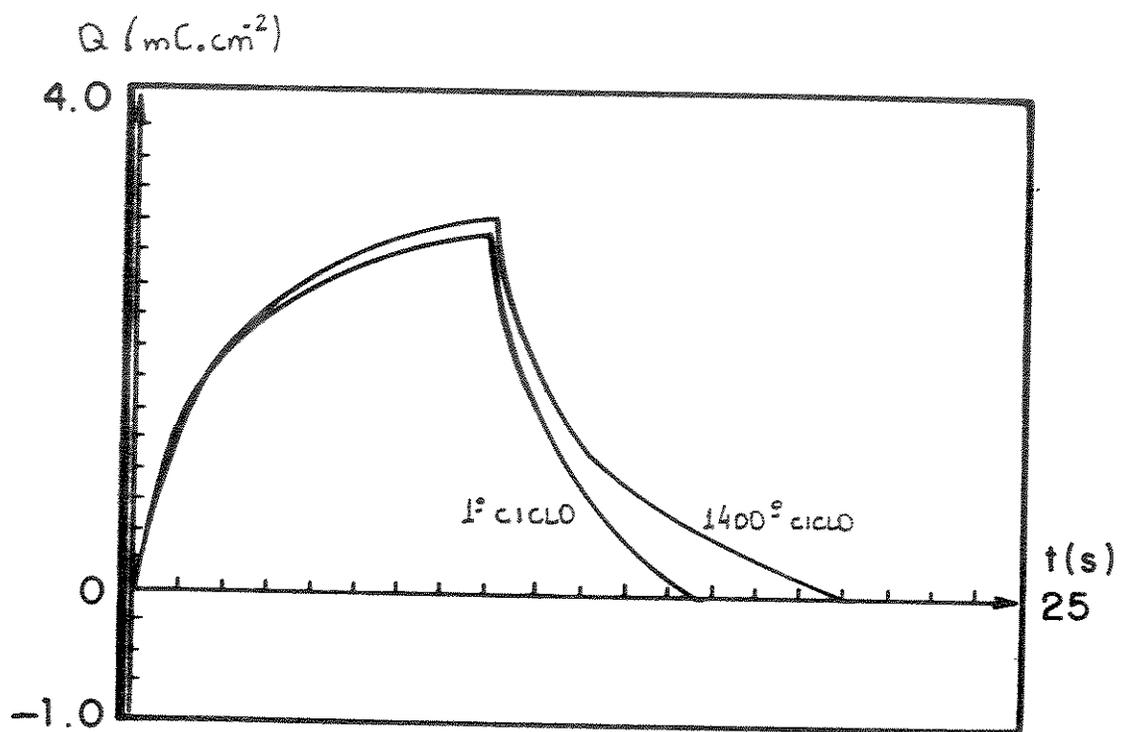


Fig. 4.9) Densidade de carga ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) em função do tempo (s) para a blenda de PPy/PEPI.

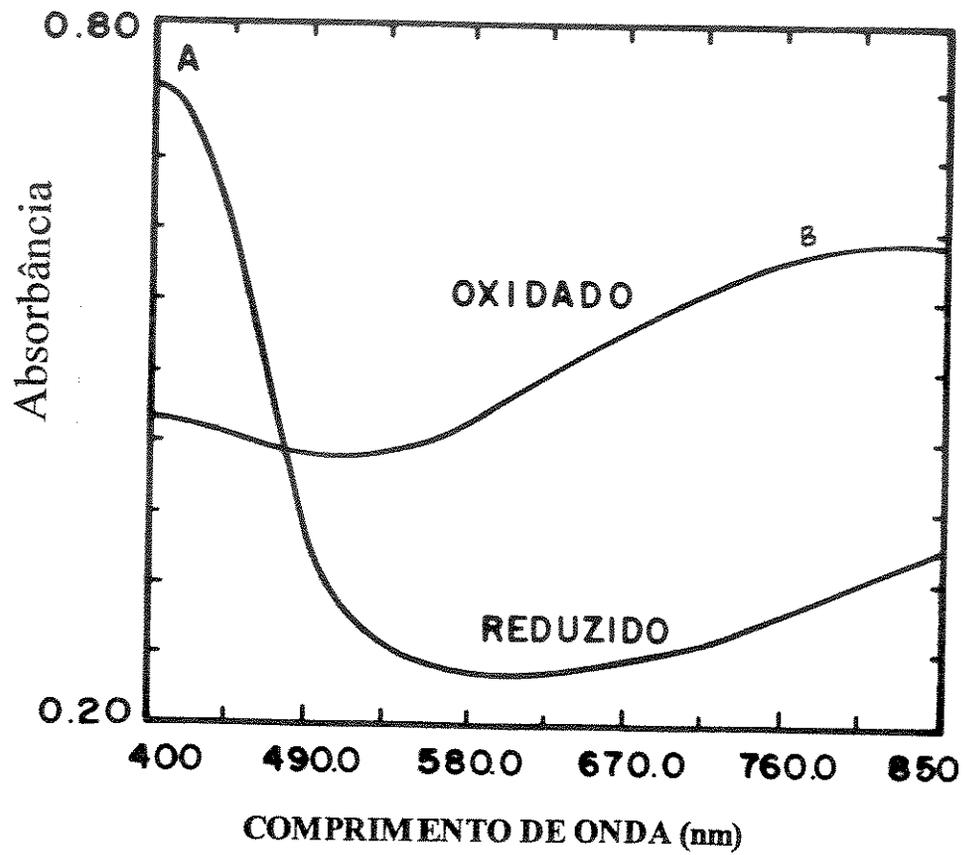


Fig. 4.10) Espectro da absorbância em função do comprimento de onda (nm), para a blenda de PPy/PEPI, na região de 400 a 850 nm, submetido a diferentes potenciais.

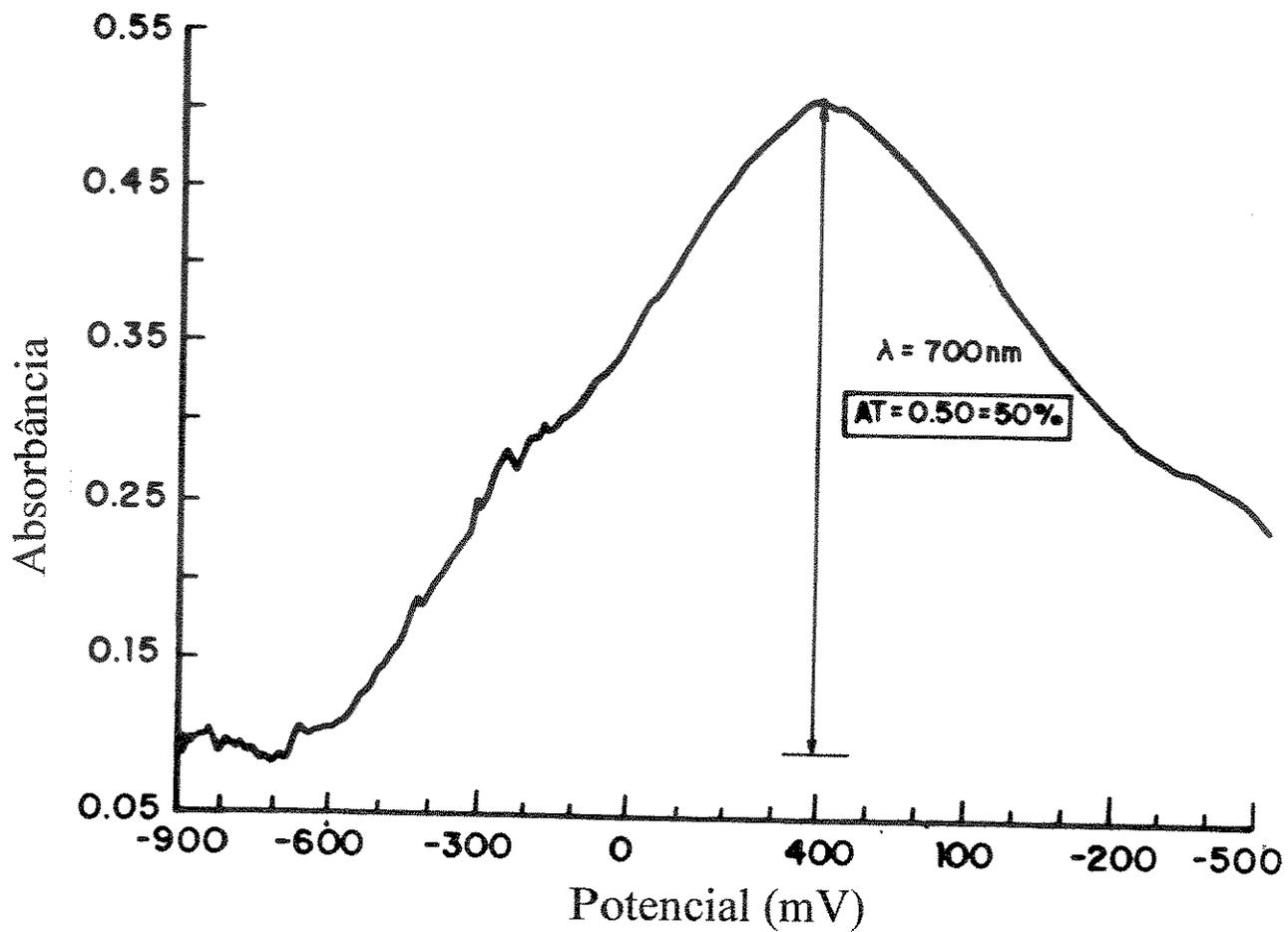


Fig. 4.11) Absorbância em função do potencial, para a blenda PPy/PEPI, com um comprimento de onda de 700 nm.

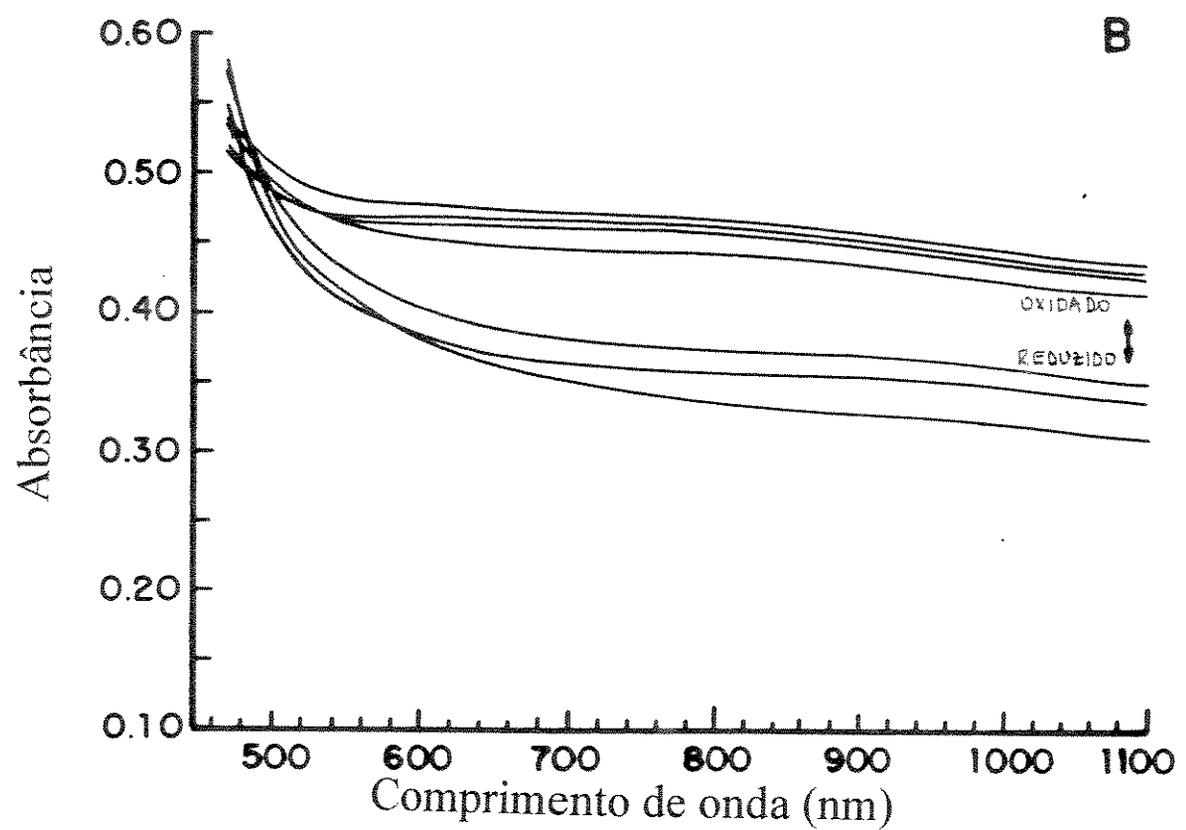
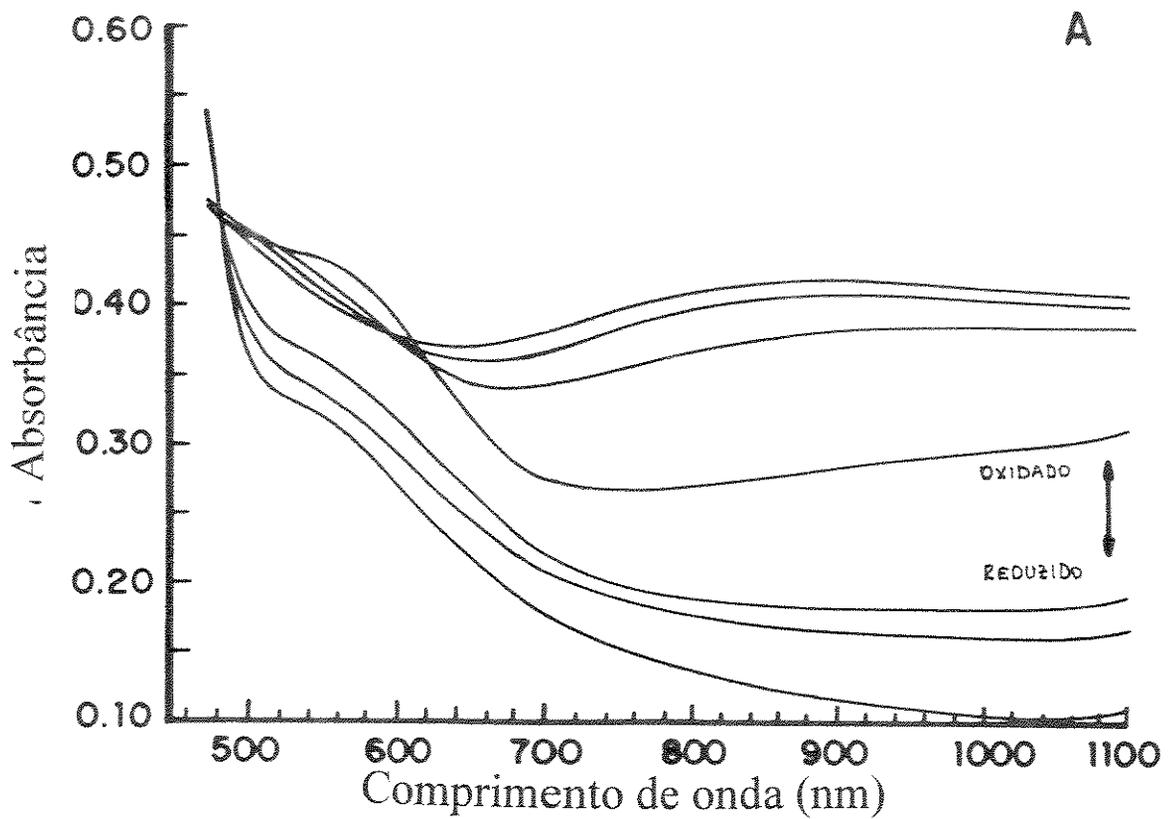


Fig. 4.12) Espectros de absorvância em função comprimento de onda, para a blenda PPy/PEPI no estado oxidado e reduzido, nos primeiros cinco pulsos de cronoamperometria (a) e depois de 110 pulsos (b).

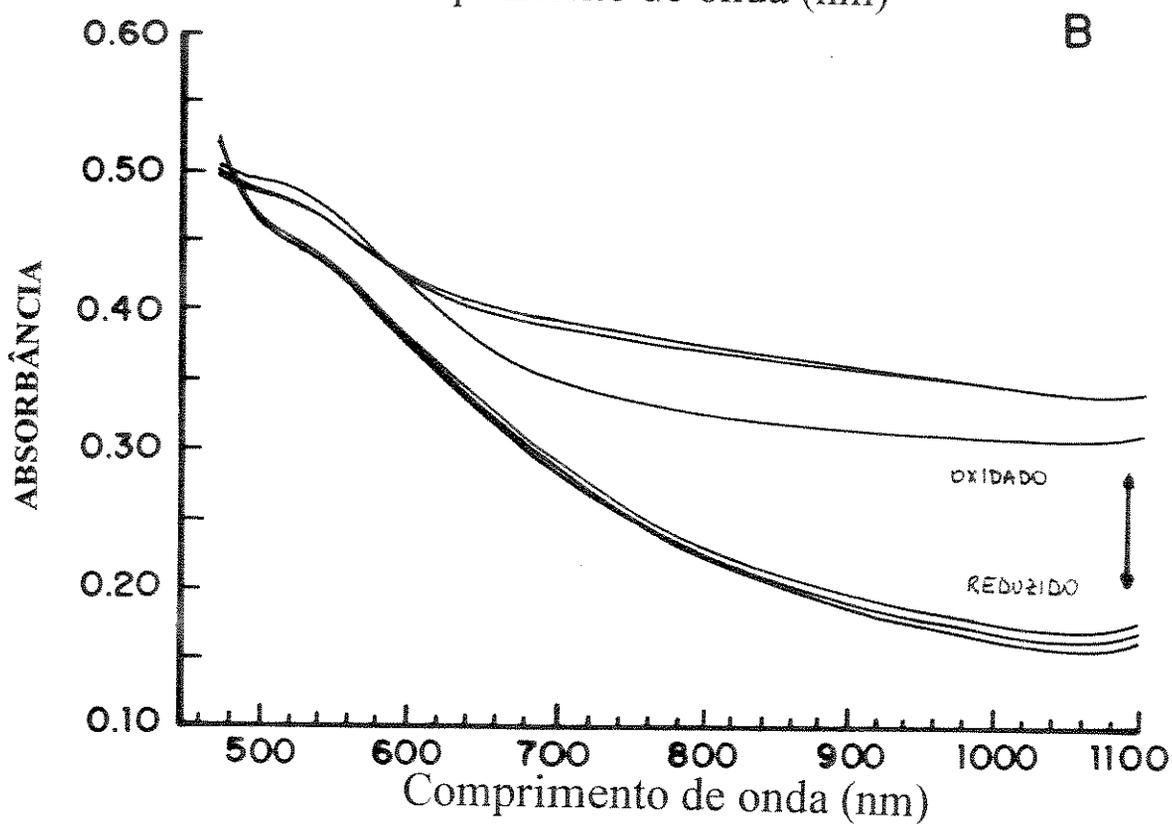
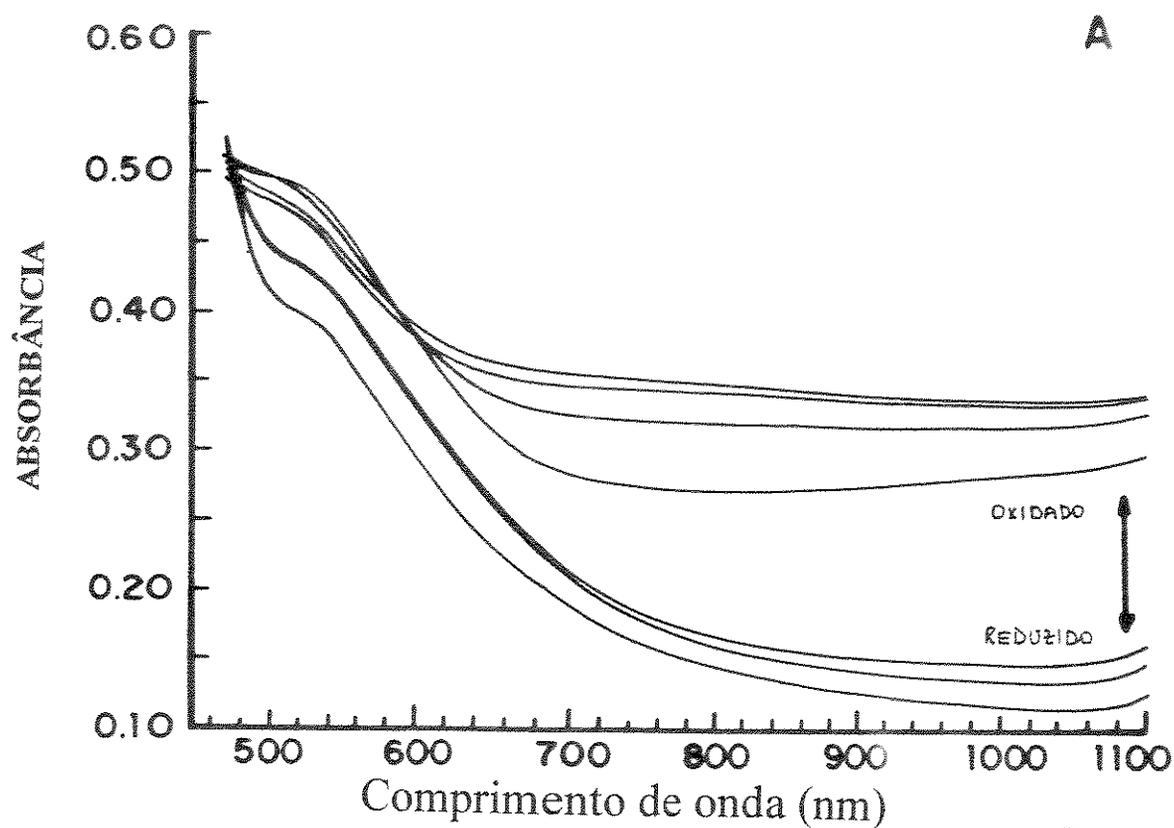


Fig. 4.13) Espectros de absorvância em função do comprimento de onda, para o PPy puro no estado oxidado e reduzido, nos primeiros cinco pulsos de cronoamperometria (a) e depois de 110 pulsos (b).

Temos novamente que a eletroatividade da blenda é menor que a do PPy puro, e que ambos apresentam eletroatividade menor em eletrodo de ITO do que em eletrodo de platina devido a maior resistividade do mesmo.

Os espectros mostram o aparecimento de uma banda pouco definida entre 500 e 600 nm, quando o filme se encontra em uma região intermediária de oxidação. A medida que a oxidação do filme vai ocorrendo, a intensidade da banda vai aumentando até atingir um valor máximo quando o mesmo se encontra num estágio intermediário de oxidação, e depois então lentamente a banda vai desaparecendo. Esta banda é atribuída à transição polarônica do filme e está em concordância com a literatura [98] que prevê esta transição em 560nm. Também era de se esperar que esta banda ocorresse em estágios intermediários de oxidação, pois à medida em que o material vai se oxidando temos o início da formação de polarons, e à medida em que esta oxidação aumenta temos o agrupamento de polarons para formar bipolarons, fazendo com que a banda em 560nm referente à transição polarônica praticamente desapareça.

Esta evolução da formação dos níveis polarônicos no começo da oxidação e posterior formação de níveis bipolarônicos quando o material atinge níveis de oxidação maiores pode ser melhor acompanhada quando temos uma voltametria cíclica acompanhada da mudança de absorbância.

As figuras 4.14 e 4.15 nos mostram as variações da absorbância em função do potencial (-0,90 a 0,40V) e do comprimento de onda (470 a 1100nm), tanto para a blenda como para o PPy puro, respectivamente. Através destas figuras fica mais claro visualizarmos o aparecimento de uma banda larga entre 700 e 1000nm correspondente à transição bipolarônica (800nm) [98] em detrimento a banda relativa à transição polarônica. O desaparecimento da banda entre 500 e 600nm, referente a esta transição, não é bem nítida devido ao ângulo em que se encontra a figura. Observamos também que as figuras apresentam o mesmo comportamento qualitativo, mas com um contraste menor, como já foi verificado.

A forma neutra, como descrito na literatura, apresenta um máximo em 400nm [99]. Como este aparelho limitava o intervalo de λ entre 470 e 1100nm, obtivemos os espectros da forma oxidada e reduzida no espectrofotômetro Beckman DU 70 com intervalo de λ entre 400 e 850nm (fig. 4.12). A banda A pertencente ao estado reduzido neutro é atribuída à transição π - π^* . A banda B do estado oxidado é reportada como sendo devido a transição de transferência de carga entre ou com os segmentos conjugados [100] ou o cátion radical (polaron) e o dicátion (bipolaron) [100].

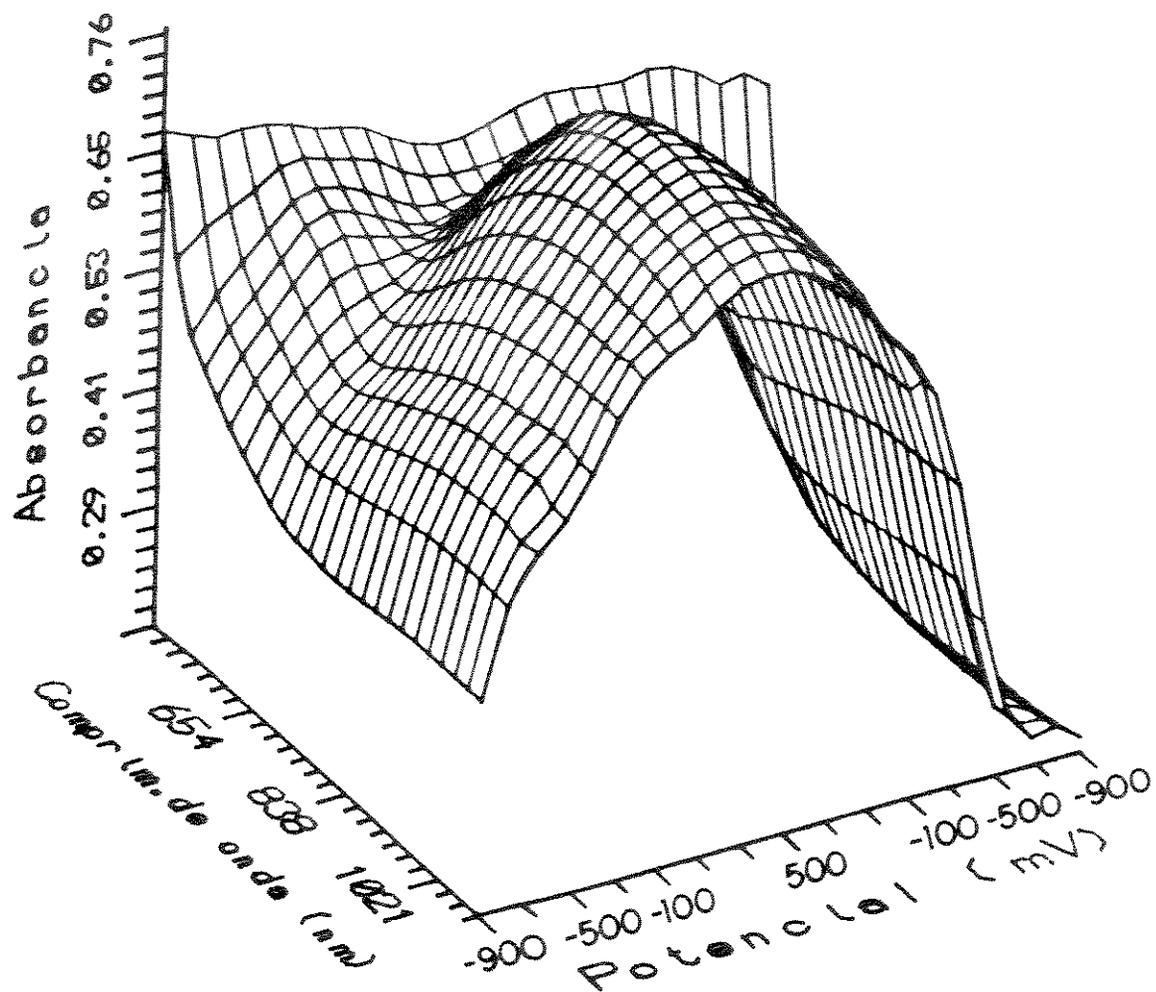


Fig. 4.14) Variação da absorvância em função do potencial e comprimento de onda para a blenda de PPy/PEPI.

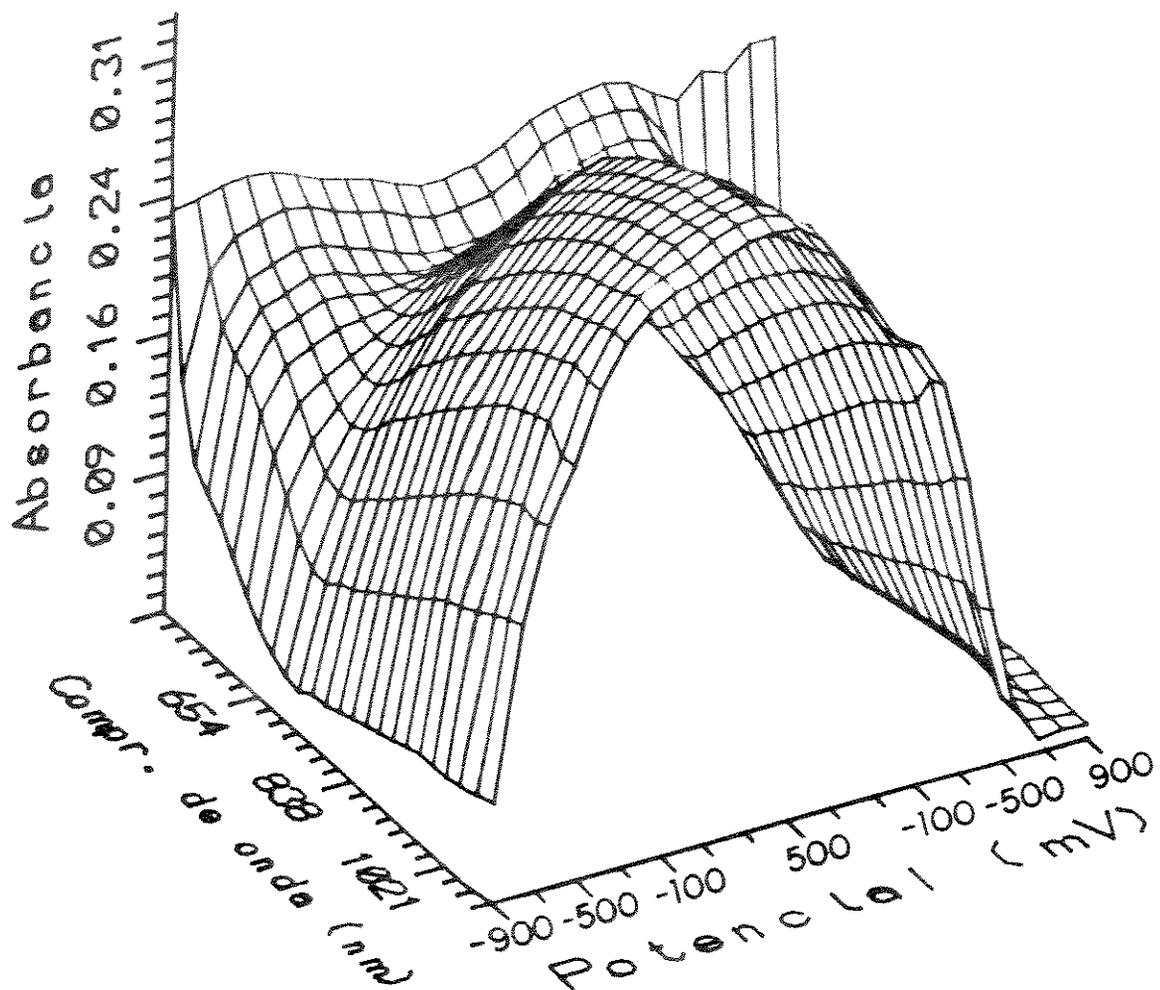


Fig. 4.15) Variação da absorvância em função do potencial e comprimento de onda para o PPy puro.

Conclusões

O material obtido apresenta eletroatividade conforme verificado pelos resultados de voltametria cíclica. No entanto, esta eletroatividade fica prejudicada pela presença do elastômero quando comparada ao PPy puro.

O gráfico de $\log I_{pc}$ em função da velocidade de varredura mostra uma dependência da cinética química de oxi-redução com o transporte de elétrons. Quando temos velocidades maiores a mobilidade das espécies iônicas na blenda passa a ser o fator limitante da reação de oxi-redução.

Os estudos da variação do contraste cromático da blenda revelam uma diminuição no intervalo de transmitância com relação ao PPy puro. Também temos que esta diferença tende à crescer a medida em que o material vai sendo ciclado. O contraste cromático obtido em eletrodos de platina teve um número maior de ciclagem que o eletrodo de ITO, pois este apresenta maior resistividade.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES GERAIS

Através do estudo não eletroquímico, pudemos verificar a formação da blenda e que a mesma comporta-se como um elastômero reforçado. Este ganho nas propriedades mecânicas, com a blenda sendo menos dura e quebradiça que o PPy puro, acarreta em uma perda na eletroatividade.

Os estudos eletroquímicos confirmam que a PPy perde um pouco de sua eletroatividade quando blendada com a PEPI. Dependendo das aplicações em que este material for empregado, estes ganhos nas propriedades mecânicas podem compensar a perda de eletroatividade.

As condições de síntese estão diretamente relacionadas com a possível aplicação do material. Podemos escolher estas condições dependendo da necessidade.

Trabalhos envolvendo a formação de blendas de polímeros condutores, em particular o PPy, cresceram nos últimos anos. Isto indica que este caminho, para solucionar o problema de infusibilidade e falta de processabilidade dos polímeros condutores é um campo promissor nesta área.

Uma possível continuação deste trabalho seria fazer uma bateria contendo a blenda como eletrodo de trabalho e a PEPI como eletrólito sólido carregado com lítio. Assim, poderíamos verificar se a compatibilidade entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito teria melhoras.

Bibliografia

- 1-) Kanatzidlis M.G.; Chem. Eng. News, Dez. (1990) 36.
- 2-) Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K. e Heeger A.J.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 578.
- 3-) Chiang C.K., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J. e MacDiarmid A.G.; J. Chem. Phys., 69 (1978) 5098.
- 4-) Cowan O.D. e Wlygul F.M.; Chem. Eng. News, julho (1986) 28.
- 5-) Dall'Olio A., Dascola G., Varacca V. e Bocchi V.; Comptes Rendus, C 267 (1968) 433.
- 6-) Diaz A.F., Kanazawa K.K. e Gardini G.P.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 635.
- 7-) Masaki Y., Hashimoto K., Sakuma K. e Kaji K.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 855.
- 8-) Pernaut J.M., Peres R.C.D., Juliano V.F. e De Paoli M.A.; J. Electroanal. Chem. ED, 23 (1985) 1687.
- 9-) Peres R.C.D., Pernaut J.M. e De Paoli M.A.; J. Polym. Sci: Parte A : Pol. Chem., 29 (1991) 225.
- 10-) Satoh M., Kaneto K. e Yoshino K.; Synth. Met., 14 (1986) 289.
- 11-) Bargon J., Mohmand S. e Waltman J.; IBM J. Res. Develop., 27 (1983) 330.
- 12-) Satoh M., Kaneto K., e Yoshino K.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 1627.
- 13-) Maddison D.S. e Unsworth J.; Synth. Met., 30 (1989) 47.
- 14-) Kanazawa K.K., Diaz A.F., Gill W.D., Grant P.M., Street G.B., Gardini G.P. e Kwak J.F.; Synth. Met., 1 (1980) 329.
- 15-) Naarmann H. e Theophilon N.; Shynth. Met., 22 (1987) 1.
- 16-) Diaz A.F. e Hall B.; IBM J. Res. Develop., 27 july (1983) 432.
- 17-) Wei Y., Tian J. e Yang D.; Makromol. Chem., Rap. Commun., 12 (1991) 617.
- 18-) Ribó J.M. e Dicko A.; Polymer, vol. 32 nº 4 (1991).
- 19-) Maxfield M., Mu S.L. e Macdiarmid A.G.; J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 838.
- 20-) Shimidzu T., Ohtani A., Iyoda T. e Honda K.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 327.

- 21-) Genies E.M., Lapkowski M., Santier C. e Vieil E.; *Synth. Met.*, 18 (1987) 631.
- 22-) Kaufman J.H., Chun T.C., Heeger A.J. e Wudl F.; *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2092.
- 23-) Garnier F., Tourillon G., Gazard M. e Dobois J.C.; *J. Electroanal. Chem.*, 148 (1983) 299.
- 24-) Shimidzu T., Ohtani A. e Honda K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 61 (1988) 2885.
- 25-) Mair H.J. e Roth S., (eds); *Elektrisch Leitende Kunststoffe*, (1986) Hanser, Munich.
- 26-) Noufi R., Frank A.J. e Novik A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1849.
- 27-) Waltman R.J. e Bargon J.; *Can. J. of Chem.*, 64 (1986) 76.
- 28-) Shinohara H., Aizawa M. e Shirakawa H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 87.
- 29-) Zinger B. e Miller L.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6861.
- 30-) Bartlett P.N. e Ling-chung S.K.; *Sens Actuat.*, 20 (1989) 287.
- 31-) Qian R., Qiu J. e Shen D.; *Synth. Met.*, 18 (1987) 13.
- 32-) Qian R., Qiu J. e Shen D.; *Synth. Met.*, 14 (1986) 81.
- 33-) Satoh M., Kaneto K. e Yoshino K.; *Jap. J. Appl. Phys.*, 24 (1985) L423.
- 34-) Uosaki K., Okasaki K. e Kita H.; *J. Polym. Sci.*, 28 (1990) 399.
- 35-) Kanatzidis M.G., *Chem. Eng. News*, 68 (1990) 36.
- 36-) Cai Z. e Martin C.R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4138.
- 37-) Sun B., Jones J.J., Burford R.P. e Skyllas-Kasacos M.; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 698.
- 38-) Ogasawara M., Funahashi K., Demura T., Hagiwara T. e Iwata K.; *Synth. Met.*, 14 (1986) 61.
- 39-) Salmon M., Diaz A.F., Logan A.J., Krounbi M. e Bargon J.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83 (1982) 265.
- 40-) Billingham N.C. e Calvert P.D.; *Adv. Poly. Sci.*, 1990.
- 41-) Bender K., Gogu E., Hennig I. e Schwertzer D.; *Synth. Met.* 18 (1981) 85.
- 42-) De Paoli M.A., Waltman R.J., Diaz A.F. e Bargon J.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 23 (1985) 1687.
- 43-) Pickup P.G. e Osteryoung R.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2294.

- 44-) Nofhle R.E. e Pletcher D.; J. Electroanal. Chem., 227 (1987) 229.
- 45-) Jasne S.J. e Chiklisch; Synth. Met., 15 (1986) 175.
- 46-) Rueda D.R., Arribas C. e Baltá-Calleja F.J.; Synth. Met., 52 (1992) 101.
- 47-) Shimidzu T., Ohtani A.H., Iyoda T. e Honda K.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1415.
- 48-) Murao K. e Suzuki K.; J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 1415.
- 49-) Nazzal A.I. e Street G.B.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 375.
- 50-) Ahlgren G. e Krische B.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 946.
- 51-) Bjorklund R.B. e Liedberg B.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1293.
- 52-) Manson J.A. e Sperling L.H.; "Polymer Blends and Composites" Plenum Press, Nova Iorque, 1976, p. 52.
- 53-) Turi E.A.; "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New York, 1981.
- 54-) Zhong C. e Doblhofer K.; Electrochimica Acta, 35 (1990) 1971.
- 55-) Breen W. e Cassidy J.F.; J. Electroanal. Chem., 297 (1991) 445.
- 56-) Wernet W., Monkenbusch M. e Wegner G.; Makromol. Chem., Rapid Commun., 5 (1984) 157.
- 57-) Wernet W., Monkenbusch M. e Wegner G.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118 (1985) 193.
- 58-) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Thecnology", Vol. 8, 3ª edição, John Wiley & Sons, (1979) 568.
- 59-) Scrosati B. e Mastragostino M.; Publicação Interna.
- 60-) Shimidzu T., Ohtani A., Iyoda T. e Honda K.; J. Electroanal. Chem., 224 (1987) 1465.
- 61-) Peres R.C.D., De Paoli M.A. e Torresi R.; Synth. Met., 48 (1992) 259.
- 62-) Warren L.F. e Anderson D.P.; J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 101.
- 63-) De Paoli M.A., Panero S., Prosperi P. e Scrosati B.; Electrochim. Acta, 35 (1990) 1145.
- 64-) Diaz A.F.; Chemica Scripta, 17 (1981) 145.
- 65-) Diaz A.F., Martinez M., Kanawa K.K. e Salmon M.; J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 130 (1981) 181.

- 66-) Gardini G.P.; *Adv. Heterocycl. Chem.*, 15 (1973) 95.
- 67-) Pfluger P., Krounbi M., Street G.B. e Weiser G.; *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) 3212.
- 68-) Pfluger P. e Street G.B.; *J. Chem. Phys.*, 80 (1985) 544.
- 69-) Peres R.C.D.; *Tese de Mestrado, Unicamp*, 1989.
- 70-) De Paoli M.A., Waltman R.J., Diaz A.F. e Bargon J.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23 (1985) 1687.
- 71-) Cheng K.M., Bloor D. e Stevens G.C.; *Polymer*, 29 (1988) 1709.
- 72-) Street G.B., Clarke T.C., Krounbi M., Kanazawa K.K., Lee V., Pfluger P., Scott J.C. e Weiser G.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83 (1982) 253.
- 73-) Wang H.L., Toppare L. e Fernandez J.E.; *Macromolecules*, 23 (1990) 1053.
- 74-) Satoh M., Yamasaki H. e Aoki S.; *Synth. Met.*, 20 (1987) 79.
- 75-) a) Niwa O., Kakuchi M. e Tamamura T.; *Macromolecules*, 20 (1987) 749. b) Niwa O., Kakuchi M. e Tamamura T.; *Polymer J.*, 19 (1987) 1293.
- 76-) Naoi K. e Osaka T.; *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2479.
- 77-) Redondo A., Ticianelli E. e Gottesfeld S.; *Synth. Met.*, 29 (1989) E265.
- 78-) Malhotra B.D., Kumar N. e Chandra S.; *Prog. Polym. Sci.*, 12 (1986) 179.
- 79-) Bjorklund R.B. e Lundstrom I.; *J. Electr.*, 14 (1985) 29.
- 80-) Nakajima T. e Kawagoe T.; *Synth. Met.*, 28 (1989) C629.
- 81-) Munstedt H., Kohler G., Mohwald H. e Naegele D.; *Synth. Met.*, 18 (1987) 259.
- 82-) Scrosati B., Panero S. e Prosperi P.; *J. Power Sources*, 19 (1987) 27.
- 83-) Yamazaki N.; *Adv. Polymer Sci.*, 6 (1969) 377.
- 84-) Badani S. e Parravano G. (1983) In: Baizer M.M., Lund H. (Eds) *Organic Electrochemistry*, Dekker, New York.
- 85-) Genies E.M., Bidan G. e Diaz A.F.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 149 (1983) 101.
- 86-) Asavapiriyant S., Chandler G.K., Gunawardena G.A. e Pletcher D.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 177 (1984) 229.
- 87-) Miller L.L., Zinger B. e Zhou A.X.; *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2267

- 88-) Malhotra B., Kumar N. e Chandra S.; Prog. in Polym. Sci., 12 (1986) 179.
- 89-) Bredas J.L. e Street G.B.; Acc. Chem. Res., 18 (1985) 309.
- 90-) Juliano V.F., Tese de Mestrado, Unicamp, (1991).
- 91-) Diaz A.F., Castillo J.I., Logan J.A. e Lee W.R.; J. Electroanal. Chem., 129 (1981) 115.
- 92-) Schmidt V.M., Barbero C. e Kotz R.; J. Electroanal. Chem. 352 (1993) 301.
- 93-) Lien M. e Smyrl W.H.; J. Electroanal. Chem., 309 (1991) 333.
- 94-) Feldberg S.W.; J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 4671.
- 95-) Peres R.C.D., Tese de Doutorado, Unicamp, 1992.
- 96-) Bard A.J. e Faulkner L.R.; "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, (1980)
- 97-) De Paoli M.A., Panero S., Paserini S. e Scrosati B.; Adv. Mater., 2 (1990) 480.
- 98-) Heinze J., Bilger R. e Meerholz K.; Ber. Buns. Enges Phys. Chem., 92 (1988) 1266.
- 99-) Zotti G. e Schiavon G., Synth. Met., 30 (1989) 151.
- 100-) Tezuka Y. e Aoki K.; Synth. Met., 30 (1989) 369.

Apêndice

Trabalhos Apresentados em Congressos e Simpósios

1. Maia D.J. e De Paoli M.A.; Preparação Eletroquímica da Blenda Condutora de Poli(pirrol)/Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais, Ouro Preto, M.G., março de 92.
2. Maia D.J. e De Paoli M.A.; Preparação do Compósito Poli(pirrol)/Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), 15^ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, M.G., 1992.
3. Maia D.J. e De Paoli M.A.; Obtenção e Propriedades Mecânicas do Compósito Poli(pirrol)/Poli(epicloridrina), Simpósio Iberoamericano de Polímeros, Vigo, Espanha, 1992.
4. Zoppi R., Maia D.J. e De Paoli M.A.; Electrochemical Preparation of Conductive Polymer Blends, V International Macromolecular Colloquium, Gramado, R.S., 1992.
5. Maia D.J. e De Paoli M.A.; Propriedades Eletrocromáticas da Blenda Poli(pirrol)/Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), 16^ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, M.G., 1993.
6. Maia D.J. e De Paoli M.A.; Propriedades Morfológicas da Blenda Poli(pirrol)/Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), 2^ª Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, S.P., 1993.