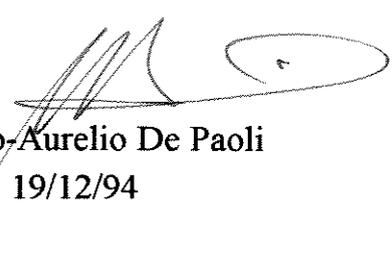


Este exemplar corresponde a redação final da tese, defendida por Rita Aparecida Zoppi, e aprovada pela comissão julgadora.



Marco-Aurelio De Paoli

19/12/94

**MATERIAIS CONDUTORES CONSTITUÍDOS DE POLIPIRROL
E BORRACHA DE EPDM**

Tese de Doutorado
Rita Aparecida Zoppi *t/96*

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli *t*

À minha família, especialmente aos meus pais, pelo apoio, dedicação e amor.

Ao Alberto, pela compreensão e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Marco-Aurelio pela oportunidade de trabalho e orientação.

À Maria Isabel Felisberti pela co-orientação.

Ao Prof. Eugène M. Genies pela oportunidade de estágio no Laboratório de Eletroquímica Molecular, Grenoble, França.

À FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

Aos amigos do Laboratório e da UNICAMP.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

- Rita A. Zoppi and Marco-A. De Paoli, "Oxidative chemical preparation of polypyrrole in EPDM rubber cross-linked matrices containing fillers", Anais do 2º Simpósio Ibero-Americano de Polímeros/ 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros/ 6º Colóquio Internacional de Macromoléculas, Gramado, RS, setembro de 1994.
- Rita Aparecida Zoppi e Marco-A. De Paoli, "Semi-IPN de polipirrol/borracha de EPDM: síntese química com FeCl_3 ", Anais da 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, maio de 1994.
- Rita A. Zoppi, Eugène M. Genies e Marco-A. De Paoli, "Caracterização eletroquímica de blendas de polipirrol e borracha de EPDM por voltametria cíclica e impedancimetria", Anais do IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica, Águas de Lindóia, SP, abril de 1994.
- Rita A. Zoppi, Maria I. Felisberti, Marco-A. De Paoli, "Borracha de EPDM/polipirrol: preparação de uma blenda eletricamente condutora", Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, SP, outubro de 1993.
- Rita A. Zoppi, Maria I. Felisberti e Marco-A. De Paoli, "Blendas de borracha de EPDM reticulada e polipirrol: propriedades mecânicas e condutividade elétrica", Anais da 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, maio de 1993.
- Rita A. Zoppi, Márcio R. Vallim, Valmir F. Juliano e Roy E. Bruns, "Estudo quimiométrico das propriedades mecânicas e da composição de blendas de polipirrol/EPDM", Anais da 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, maio de 1993.
- M.-A. De Paoli, M.I. Felisberti, V. Mano, R.A. Zoppi, M.R. Vallim e L.E.P. Santos, "Chemical preparation of conductive polymeric blends", Anais do V International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, setembro de 1992.
- Rita Aparecida Zoppi e Marco-Aurelio De Paoli, "Preparação de um elastômero condutor: blendas de EPDM com polipirrol", Anais do Simpósio Iberoamericano de Polímeros, Vigo, Espanha, junho de 1992.
- Rita Aparecida Zoppi, Maria Isabel Felisberti e Marco-Aurelio De Paoli, "Blendas de borracha de EPDM e polipirrol", Anais da 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, maio de 1992.

PUBLICAÇÕES

- M.-A. De Paoli, R.A. Zoppi and M.I. Felisberti, "Elastomeric intrinsically conductive polymer blends", submetido a The Polymeric Materials Encyclopedia Synthesis, Properties and Applications em outubro de 1994.
- Rita A. Zoppi, Eugène M. Genies and Marco-A. De Paoli, "Electrochemical characterization of polypyrrole and polypyrrole/EPDM rubber blends by cyclic voltammetry and impedancimetry", aceito para publicação no J. Brazillian Chem. Soc.
- Rita A. Zoppi, Maria I. Felisberti and Marco-A. De Paoli, "Polypyrrole/EPDM: chemical conductive polymer blends preparation. Part 1-Oxidant particle-size effect on blends properties", J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 32,(1994), 1001-1008.
- Rita Aparecida Zoppi e Marco-Aurelio De Paoli, "Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais", Química Nova, 16, (1993), 560-569.

PRÊMIO RECEBIDO

- Prêmio Union Carbide de Incentivo à Química - Química de Polímeros Sintéticos 1993, Categoria II, Pós-Graduandos.

ABREVIAÇÕES

A = parte absorvida da radiação

Ag/AgCl = eletrodo de referência de Ag/AgCl

A_{ox} = atividade da espécie oxidante

A_{red} = atividade da espécie redutora

ATR = reflectância total atenuada

BC = banda de condução

BV = banda de valência

C = quantidade de caolim

c = concentração no equilíbrio

C_{dl} = capacitância da dupla camada elétrica

C_l = capacitância limite

ce = contra-eletrodo

D = coeficiente de difusão

ΔE_p = deslocamento dos potenciais de pico (E_{pa} - E_{pc})

$\Delta \psi_{ce}$ = potencial de carga do eletrodo

$\Delta \sigma$ = decaimento da condutividade (σ_o - σ)

$\Delta \%T$ = variação da porcentagem de transmitância

E = potencial elétrico

ϵ = módulo de elasticidade

E^o = potencial no equilíbrio

E_b = energia na extremidade da banda

E_c = energia da banda de condução

E_f = energia do nível de Fermi

E_g = energia do gap

$E_{o/r}$ = potencial da solução contendo as espécies oxidada e reduzida

E_{pa} = potencial de pico anódico

E_{pc} = potencial de pico catódico

EPDM = borracha de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno

er = eletrodo de referência

et = eletrodo de trabalho

E_v = energia da banda de valência

f = frequência

F = constante de Faraday

FCC = "Federal Communications Commission"

$h\nu$ = energia da radiação incidente

-Im = parte imaginária da impedância
ipa = corrente de pico anódica
ipc = corrente de pico catódica
ITO = eletrodo de vidro coberto com óxido de estanho dopado com índio
k₁ = parâmetro de interação polímero/solvente
l = espessura da amostra
μ = permeabilidade magnética da amostra
M_x = massa molecular média numérica entre nós do reticulado
M_t = massa absorvida no tempo t
M_∞ = massa absorvida no equilíbrio
n = número de elétrons envolvidos no processo redox
ν = densidade de reticulação
P = quantidade de peróxido de dicumila
PCIs = polímeros condutores intrínsecos
PMeT = poli(3-metil-tiofeno)
PPi = polipirrol
q = razão de intumescimento
Q_{ox} = carga de oxidação
Q_{red} = carga de redução
r = parte refletida da radiação
R = constante ideal dos gases
ρ = resistividade volumétrica da amostra
ρ₁ = densidade do solvente
ρ₂ = densidade do polímero
Re = parte real da impedância
R_o = resistência do eletrólito
R_a = resistência de alta frequência
S = quantidade de sílica
σ = condutividade elétrica
SE = efetividade de blindagem
Semi-IPN = semi-redes interpenetrantes
σ_o = condutividade elétrica inicial
σ_∞ = condutividade elétrica no equilíbrio
%T = porcentagem de transmitância
t = tempo
t_{0,5} = tempo de meia vida
t^{1/2} = raiz quadrada do tempo
THF = tetraidrofurano

TMS = tetrametilsilano

v = velocidade de varredura

V_1 = volume molar do solvente

V_s = volume total do polímero intumescido

x_C = nível da variável quantidade de caolim

x_P = nível da variável quantidade de peróxido de dicumila

X_{PP_i} = fração em massa de polipirrol

x_S = nível da variável quantidade de sílica

W_o = massa original do polímero

W_s = massa do polímero intumescido

ψ = potencial elétrico na junção metal/semicondutor/eletrolito

ÍNDICE

Resumo, xi

Abstract, xiii

Capítulo 1 - Introdução geral, 1

1.1.Considerações gerais, 2

1.2.Polímeros condutores intrínsecos, 4

1.3.Blendas com polipirrol obtido quimicamente, 11

1.4.Blendas com copolímeros de etileno-propileno e polímeros condutores intrínsecos, 14

1.5.Bibliografia, 15

Capítulo 2 - Blendas e semi-IPN de polipirrol/EPDM preparados por incorporação do oxidante por mistura mecânica, 19

2.1.Introdução, 20

2.2.Parte experimental, 20

2.3.Resultados e discussão, 22

2.3.1.Blendas obtidas por mistura e evaporação de soluções, 22

2.3.2.Materiais obtidos por incorporação mecânica do oxidante à matriz, 25

2.3.2.1.Matrizes contendo CuCl_2 com granulometria controlada, 32

2.3.2.2.Matrizes contendo CuCl_2 reticuladas com peróxido de dicumila, 40

2.4.Conclusões, 47

2.5.Bibliografia, 48

Capítulo 3 - Semi-IPN de polipirrol/EPDM preparados a partir do intumescimento de EPDM reticulado em solução do oxidante ou no monômero, 49

3.1.Introdução, 50

3.2.Parte experimental, 50

3.3.Resultados e discussão, 53

3.3.1.Reticulação do EPDM, 53

3.3.2.Intumescimento de matrizes de EPDM reticuladas com THF contendo FeCl_3 , 59

3.3.3.Preparação de semi-IPN de PPI/EPDM, 61

3.3.4.Semi-IPN preparados com matrizes contendo sílica e caolim, 63

3.3.5.Semi-IPN preparados a partir do intumescimento inicial das matrizes no monômero, 68

3.3.6.Envelhecimento de semi-IPN contendo agentes estabilizantes: 1ª proposta de estudo futuro, 72

- 3.4. Conclusões, 82
- 3.5. Bibliografia, 83

Capítulo 4 - Caracterização eletroquímica de polipirrol e blendas de polipirrol/EPDM, 85

- 4.1. Introdução, 86
- 4.2. Parte experimental, 86
- 4.3. Resultados e discussão, 89
 - 4.3.1. Caracterização por voltametria cíclica, 89
 - 4.3.2. Caracterização por espectroscopia de impedância, 96
 - 4.3.3. Caracterização espectro e fotoeletroquímica: 2^a proposta para trabalhos futuros, 104
 - 4.3.3.1. Caracterização espectroeletroquímica, 105
 - 4.3.3.2. Caracterização fotoeletroquímica, 111
- 4.4. Conclusões, 113
- 4.5. Bibliografia, 115

Capítulo 5 - Materiais constituídos de polipirrol e borracha de EPDM como absorvedores de radiação eletromagnética, 116

- 5.1. Introdução, 117
- 5.2. Parte experimental, 119
- 5.3. Resultados e discussão, 120
- 5.4. Conclusões, 122
- 5.5. Bibliografia, 123

Capítulo 6 - Conclusões Gerais, 124

- 6.1. Conclusões, 125

RESUMO

Este trabalho trata da preparação de misturas de polipirrol, PPI, e borracha de EPDM, um terpolímero de etileno-propileno-5-etileno-2-norborneno. Os materiais foram preparados pela oxidação química do pirrol em matrizes de EPDM preparadas de diversas formas. Obteve-se blendas de PPI/EPDM a partir da incorporação mecânica do oxidante na forma de pó à borracha, e exposição das matrizes aos vapores de pirrol. Semi-redes interpenetrantes, semi-IPN, de PPI/EPDM foram obtidas a partir do intumescimento da borracha vulcanizada em um solvente contendo o oxidante dissolvido, e tratamento das amostras intumescidas com pirrol. Foram estudados diferentes métodos de síntese para obter materiais que combinassem propriedades mecânicas e condutividade elétrica adequadas para aplicação em blindagem contra radiação eletromagnética ou coberturas antiestáticas.

Verificou-se que, a partir da mistura mecânica de CuCl_2 em matrizes de EPDM, seguida da exposição aos vapores de pirrol, foi possível obter blendas de PPI/EPDM com condutividade elétrica na faixa de 10^{-7} S.cm^{-1} , porém com propriedades mecânicas pouco satisfatórias quando comparadas às da borracha pura. Matrizes de EPDM contendo CuCl_2 e peróxido de dicumila (agente de vulcanização) foram reticuladas e usadas na preparação de semi-IPN. Foi possível melhorar as propriedades mecânicas, mas a condutividade elétrica dos materiais foi mais baixa que das respectivas blendas (10^{-10} S.cm^{-1}).

Para contornar estes problemas, outra metodologia foi investigada. Matrizes de EPDM reticuladas com peróxido de dicumila foram intumescidas numa solução de FeCl_3 em THF e expostas aos vapores de pirrol. Este método permitiu a incorporação de cargas, como sílica e caolim, à matriz, sendo possível obter semi-IPN com condutividade elétrica na faixa de 10^{-5} S.cm^{-1} e com propriedades mecânicas similares às da borracha vulcanizada contendo a mesma quantidade de cargas. Incorporou-se também à matriz agentes antioxidantes. Ensaio de envelhecimento térmico mostraram que a condutividade diminui rapidamente com o aquecimento, independentemente da presença do agente estabilizante. Contudo, a estabilidade térmica dos semi-IPN contendo agente antioxidante foi melhorada. Modificando-se este método (intumescimento inicial do EPDM em pirrol e imersão da matriz intumescida em solução aquosa de FeCl_3) obteve-se materiais com condutividade na faixa de 10^{-2} - 10^{-3} S.cm^{-1} . Neste caso, o PPI formou-se apenas na superfície da matriz.

Os materiais foram analisados por análise elementar, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, calorimetria

diferencial de varredura e termogravimetria para obter informações sobre sua composição, miscibilidade e estabilidade térmica.

Para estudar as propriedades eletroquímicas do material, polipirrol e blendas de PPI/EPDM foram preparados sobre eletrodos a partir da oxidação do monômero com FeCl_3 . Voltametria cíclica mostrou que o comportamento redox destes materiais é similar ao de polipirróis obtidos eletroquimicamente. Espectros de impedância complexa de blendas com espessura de 200 e 400 μm foram semelhantes ao de uma superposição dos espectros dos componentes puros. Estes resultados concordaram com espectroscopia de infravermelho e calorimetria diferencial de varredura, indicando que as blendas são imiscíveis. Voltametria cíclica acoplada a medidas espectrofotométricas mostraram que o PPI obtido quimicamente com FeCl_3 , é electrocrômico. Este apresentou cor amarela no estado reduzido e preta no estado oxidado. Contudo, o contraste cromático e o número de ciclos de coloração e descoloração foi muito inferior ao de polipirróis obtidos eletroquimicamente. O comportamento fotoeletroquímico de PPI e blendas de PPI/EPDM foi analisado por fotovoltametria cíclica. Os materiais apresentaram fotocorrentes catódicas. A densidade de fotocorrente foi da ordem de $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, quando irradiados com luz policromática ($160 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), comparável a de polipirróis obtidos eletroquimicamente.

Blendas e semi-IPN de PPI/EPDM com condutividades de 10^{-7} e $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente, apresentaram um bom efeito de blindagem (80 % da radiação foi absorvida) na faixa de 10-13 GHz. Para fins de defesa, estes materiais são deficientes pois deveriam absorver pelo menos 80 % da radiação numa faixa de frequências maior (5-15 GHz). Contudo, eles apresentam a vantagem de possuírem baixa densidade ($\sim 0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) em comparação com as proteções metálicas.

ABSTRACT

In this work, mixtures of polypyrrole, PPI, and EPDM rubber, a terpolymer of ethylene-propylene-5-ethylidene-2-norbornene, were prepared. The basic procedure involved the chemical oxidation of pyrrole in EPDM matrices prepared by different methods. Blends and semi-interpenetrating-networks, semi-IPN, were obtained by different synthetic routes. The materials obtained could be used for antistatic protection or electromagnetic shielding.

In the first synthetic route, matrices containing CuCl_2 were prepared by mechanical mixture. These matrices were exposed to pyrrole vapors. Blends constituted by PPI and EPDM rubber were obtained with electrical conductivity in the range of $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. The mechanical properties of the blend were changed in comparison to pure EPDM rubber (lower tenacity and higher modulus). Matrices containing CuCl_2 and dicumyl peroxide were cross-linked and used for semi-IPN preparation. It was possible to improve the mechanical properties (increase of tenacity), but the electrical conductivity of semi-IPN was lower than blends prepared in the same conditions ($\sigma = 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$).

Another synthetic route was investigated. EPDM rubber matrices were cross-linked with dicumyl peroxide and swollen in a FeCl_3/THF solution, followed by exposition to pyrrole vapors. This route allowed to incorporate silica and caolim fillers into matrices. In this way, we obtained semi-IPN with electrical conductivity of $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ and mechanical properties similar to cross-linked rubber containing the same amount of fillers. The incorporation of antioxidant agents was also studied. Thermal aging showed that electrical conductivity decreases as a function of heating time, independently of the presence of antioxidant agent. However, thermal stability of the rubber phase of the semi-IPN was improved using antioxidant agent.

By changing the second route (EPDM was swollen with pyrrole, followed by immersion into $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ solution), materials with electrical conductivity in the range of 10^{-2} - $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ were obtained. In this case, PPI was present only on the surface.

The products were analyzed by elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis to obtain informations about their composition, miscibility and thermal stability.

In order to study the electrochemical properties of the blends, PPI and PPI/EPDM blends were prepared on electrodes by the oxidation of the monomer with FeCl_3 . Cyclic voltammetry showed that the redox behavior of these materials was

similar to polypyrroles obtained by electrochemical synthesis. Complex impedance spectra of blends with 200 and 400 μm thickness, were similar to the superposition of spectra of pure components. These results agree with infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry, which indicate that the polymers are immiscible in the blends. Cyclic voltammetry coupled to spectrophotometric measurements showed that PPI obtained by chemical route with FeCl_3 is electrochromic. PPI was yellow in the reduced state and dark in the oxidized state. However, the chromatic contrast and the number of redox cycles were very inferior when compared to polypyrroles obtained by electrochemical synthesis. The photoelectrochemical behavior of PPI and PPI/EPDM blends were analyzed by cyclic photovoltammetry. These materials showed cathodic photocurrents of *ca* $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ when irradiated with polychromatic light ($160 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Similar values were obtained for polypyrrole films prepared by electrochemical synthesis.

PPI/EPDM blends and semi-IPN with electrical conductivity of 10^{-7} and $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively, showed a good shielding effect (80 % of absorption) for radiation in the range of 10-13 GHz. For defense applications these materials should absorb *ca* 80% of radiation in a wider range of frequencies (5-15 GHz). However, they have the advantage of low density ($0.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) in comparison to metallic shields.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1) CONSIDERAÇÕES GERAIS

A partir da 2ª guerra mundial, as civilizações experimentaram duas importantes revoluções. A primeira concerne à informática e a segunda à ciência de materiais¹. Materiais sintéticos passaram a ser investigados com o objetivo de substituírem os tradicionalmente usados e para novos tipos de aplicação. De um modo geral, os polímeros sintéticos tiveram excelente aceitação por terem baixo custo, baixa densidade e apresentarem processamento fácil e barato. Um exemplo que pode ser citado é a indústria elétrica, onde os polímeros passaram a substituir os isolantes de papel na década de 40². A indústria de polímeros sintéticos teve um crescimento considerado recorde. Nos Estados Unidos, a média de crescimento anual foi de 13 % num período de 52 anos (1935-1987)¹. Os polímeros sintéticos passaram a exercer a função, não só de substitutos, mas de matéria-prima essencial na produção de inúmeros artefatos. Hoje, o faturamento da indústria de polímeros nos países avançados é de três vezes o faturamento da indústria de metais, incluindo os ferrosos, alumínio e cobre³. Na década de 80, com o crescimento da indústria eletrônica, artefatos plásticos contendo aditivos como negro de fumo e fibras metálicas passaram a ser investigados⁴. A condutividade elétrica (da ordem de 10 S.cm^{-1}) e o baixo custo de produção, possibilitaram sua utilização como proteção antiestática de circuitos eletrônicos e blindagem contra interferência eletromagnética. Estes foram denominados polímeros condutores extrínsecos, já que as cargas incorporadas conferem a condução elétrica⁵.

Com a descoberta do poliacetileno dopado, em 1977, e os relatos sobre sua condutividade elétrica intrínseca (da ordem de grandeza de alguns metais a temperatura ambiente), surgiu uma nova área de interesse: Polímeros Condutores Intrínsecos, que tornou-se alvo do setor industrial e acadêmico. O grande número de artigos publicados e de patentes focalizando esta área confirma o interesse em entender melhor a relação estrutura química/propriedades e em abranger o espectro de aplicações possíveis destes materiais, ditos produtos do futuro. Há aplicações consideradas importantes comercialmente, tais como: baterias⁶, fotoreceptores xerográficos, cristais piezoelétricos, cristais líquidos⁷, e transistores poliméricos⁸. Há aplicações mais exóticas como: tecidos que podem ser aquecidos e usados para cobrir bancos de automóveis e fazer roupas de inverno⁹, e óculos e janelas que escurecem e clareiam conforme desejado pelo usuário (dispositivos electrocrômicos)¹⁰.

A pesquisa extensiva, especialmente em métodos de processamento, aceleraram a utilização destes novos materiais e alguns produtos já estão sendo comercializados nos Estados Unidos. Allied Signal Corp. produz polianilina em pó e polianilina (27%)/poli(cloroeto de vinila), denominados comercialmente Versicon® e Incoblend®. Milliken produz têxteis condutores a base de fibra de vidro, poliéster e nylon para fins

de defesa e absorção de microondas¹¹. Em 1989, nos Estados Unidos, o mercado de produtos a base de polímeros condutores intrínsecos movimentou 430 milhões de dólares e as estimativas para 1994 e 2000 são 995 e 2475 milhões de dólares¹². No entanto, alguns PCIs ainda são obtidos na forma de pós insolúveis e infusíveis, com propriedades mecânicas que dificultam o processamento, por exemplo, o PPI e o poli(p-fenileno).

Alguns progressos têm sido alcançados recentemente. Poli(3-alkil-tiofenos)¹³ e polianilina¹⁴ preparados sob condições específicas são solúveis e podem ser processados como filmes e fibras. Muitos métodos têm sido desenvolvidos para melhorar a solubilidade e processabilidade dos PCIs. Estes incluem a utilização de ânions anfífilos como dopantes na síntese eletroquímica¹⁵, a introdução de substituintes iônicos ou não iônicos flexíveis na cadeia rígida principal, a enxertia de um polímero isolante à cadeia do polímero condutor¹⁶, e a preparação de blendas ou compósitos de polímeros condutores e polímeros isolantes. No último método, muito descrito na literatura, os PCIs podem ser sintetizados química ou eletroquimicamente.

A síntese eletroquímica comumente usada envolve duas etapas. Um eletrodo é coberto com um filme do polímero isolante através da evaporação do solvente de uma solução deste polímero. Este eletrodo é usado como anodo dentro de uma solução contendo o monômero e o eletrólito. O intumescimento da matriz isolante pela solução permite a difusão do monômero até a superfície do eletrodo, polimerizando no interior do filme isolante. Este procedimento tem sido usado com sucesso com polímeros como poli(cloreto de vinila)^{17,18,19}, poli(álcool vinílico)²⁰, elastômeros^{21,22,23,24,25} e poliuretana²⁶. Naarman obteve blendas de poli(3,4-dialquil-pirrol), poli(3,4-dihalo-pirrol) e poli(3-alkil-tiofeno) com latices de borracha natural, estireno-butadieno e nitrílica²⁷. A polimerização foi feita galvanostaticamente usando uma solução contendo o monômero, dodecilsulfato ou poli(estirenosulfonato) de sódio, e a emulsão da borracha.

Optamos pela investigação da síntese química do polipirrol em matrizes de borracha de EPDM para obter um material condutor com propriedades mecânicas de um elastômero. Além disso, o método deveria permitir a produção em larga escala.

A borracha de EPDM apresenta elevada estabilidade à oxidação térmica, atmosférica, à erosão, ao ozônio e à hidrólise, associada a ótimas propriedades dinâmico-mecânicas. Esta borracha é particularmente de grande importância tecnológica por suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas e baixa densidade²⁸. Polipirrol é de fácil preparação, apresenta boa estabilidade ao ambiente e alta condutividade elétrica²⁹. Combinar estes polímeros foi a meta principal deste trabalho. Diferentes métodos de síntese química do PCI na matriz foram empregados. Nosso objetivo foi obter grandes quantidades de material que apresentasse propriedades

mecânicas e condutividade elétrica adequadas para aplicação em blindagem eletromagnética ou coberturas antiestáticas.

O Capítulo 2 abordará a preparação de materiais compostos de polipirrol e EPDM a partir da mistura mecânica de um agente oxidante à matriz. Polipirrol é formado após exposição das matrizes aos vapores do monômero.

No Capítulo 3 será apresentada uma metodologia diferente. Matrizes de EPDM reticuladas foram intumescidas com uma solução do agente oxidante e posteriormente tratadas com o monômero.

A caracterização eletroquímica de blendas de polipirrol e EPDM e polipirrol puro obtidos por oxidação química do monômero será abordada no Capítulo 4.

Finalmente o Capítulo 5 apresentará resultados referentes ao comportamento absorvedor de radiação eletromagnética de materiais constituídos de polipirrol e EPDM.

1.2) POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS (PCIs)

Materiais hoje incluídos na classe dos PCIs foram sintetizados há mais de 100 anos. Em 1862, Letheby obteve polianilina a partir da oxidação do monômero em solução de ácido sulfúrico diluído. O material formado sobre o eletrodo de Pt era insolúvel em água e álcool e era frágil mecanicamente³⁰. A comunidade científica só se interessou por estes materiais após 1977, com a descoberta do poliacetileno. Shirakawa e cols. observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um drástico aumento da condutividade elétrica do polímero (10^{-8} a 10^3 S.cm⁻¹)³¹. Desde então, outros polímeros vêm sendo estudados, entre eles polipirrol, politiofeno, polianilina, poli(p-fenileno), etc, Figura 1.1. A preparação dos PCIs é bastante simples e pode ser feita *via* síntese química ou eletroquímica.

Na eletropolimerização, dependendo do polímero e das condições de síntese, a estequiometria da reação varia de 2,2 a 2,6 F.mol⁻¹ de unidade monomérica. Dois Faraday por mol são consumidos no processo de polimerização e a carga excedente é usada no processo de dopagem do polímero, que ocorre simultaneamente à síntese. O mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros considera a formação de um cátion radical do monômero seguida do acoplamento α - α' de dois cátions radicais, com desprotonação e reconstituição do sistema aromático, Figura 1.2. A reação continua com acoplamento α - α' de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que se formam²⁹.

Pirrol, tiofeno e seus derivados são facilmente oxidados eletroquimicamente em solventes comuns e esta rota de síntese tem sido preferencialmente usada porque permite a formação de filmes finos sobre a superfície de eletrodos. Naarman obteve

filmes de polipirrol homogêneos num processo contínuo usando um anodo cilíndrico parcialmente imerso na solução contendo o eletrólito e o monômero³². Recentemente, fitas condutoras de polipirrol e poliéster impregnado com carbono foram obtidas usando-se o sistema contínuo descrito por Naarman³³.

σ (S.cm⁻¹)

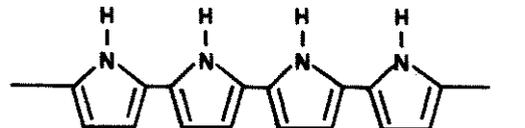
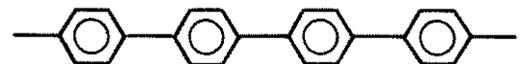
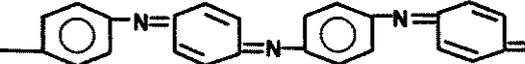
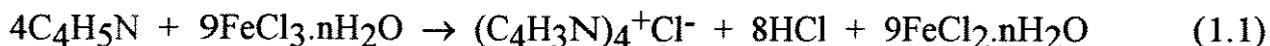
10 ³ - 10 ⁵	Poliacetileno	
10 - 10 ³	Polipirrol	
10 - 10 ³	Politiofeno	
10 - 80	Polifurano	
10 ² - 10 ³	Poli(p-fenileno)	
30 - 200	Polianilina	

Figura 1.1- Estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos e condutividade elétrica da forma dopada^{34,35}.

A síntese química é interessante como rota alternativa. Polianilina tem sido preparada por oxidação do monômero, em meio ácido, na presença de oxidantes do tipo persulfato de amônio, dicromato ou iodato de potássio, ou água oxigenada. Polipirrol tem sido sintetizado quimicamente por exposição do monômero a oxidantes fortes, tipicamente sais de Fe(III), produzindo o polímero como um pó preto. O polímero é formado e simultaneamente oxidado ao estado dopado. A síntese química do polipirrol ocorre segundo a reação 1.1, proposta por Pron e cols.³⁶:



O mecanismo da polimerização oxidativa do pirrol ainda não está claramente elucidado, mas segundo Chao e col. este é similar ao proposto para a polimerização do benzeno a poli(p-fenileno)³⁷. O primeiro estágio da reação envolveria a oxidação do pirrol, *via* transferência eletrônica, para dar um cátion radical C₄H₅N⁺. Este atuaria

como um sítio para associação de outras moléculas de pirrol. O metal de transição, sendo um aceptor de elétrons, formaria um complexo doador-aceptor com o sistema π do pirrol na etapa de iniciação e também com o polímero intermediário na etapa final de rearomatização³⁷.

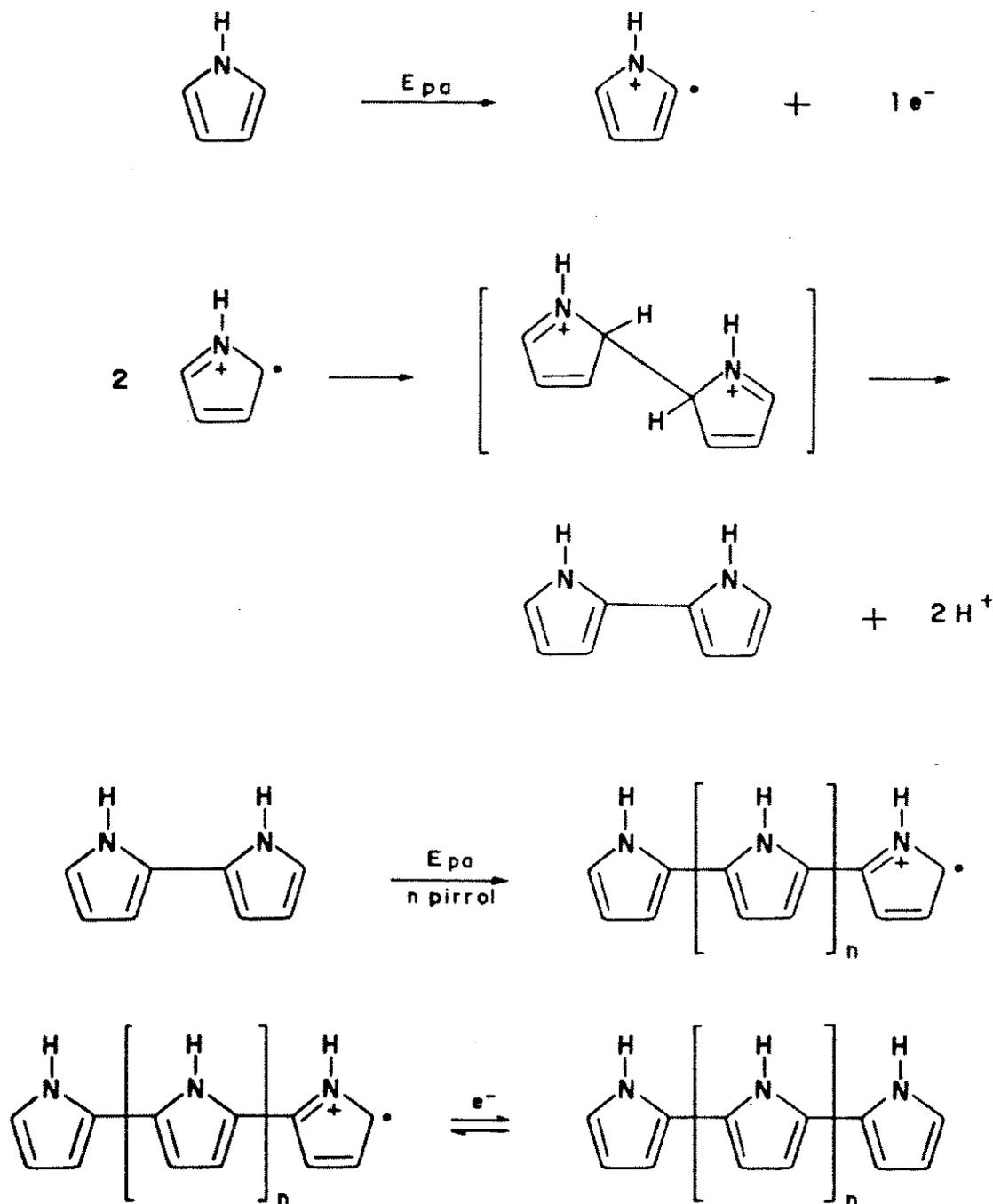
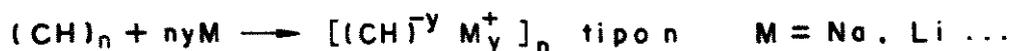
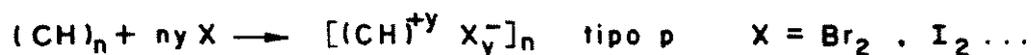


Figura 1.2- Mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros, no caso polipirrol.

Polímeros condutores intrínsecos passam de isolantes a condutores através de processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema π conjugado, e também

protonação no caso das poli(anilinas). As reações de oxidação (ou redução) na cadeia poliênica têm como consequência a formação de cargas positivas (ou negativas) deslocalizadas, as quais são neutralizadas pela incorporação de ânions (ou cátions) chamados dopantes. Estas reações redox, Figura 1.3, também chamadas dopagem tipo p (ou tipo n) por analogia aos semicondutores inorgânicos, são responsáveis pela condutividade elétrica e propriedades eletroquímicas e eletrocromicas dos polímeros condutores intrínsecos.

Dopagem química do poliacetileno $(CH)_n$:



Dopagem eletroquímica do politiofeno $(T)_n$:

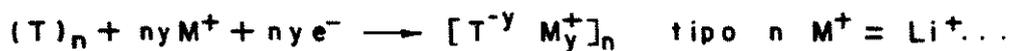
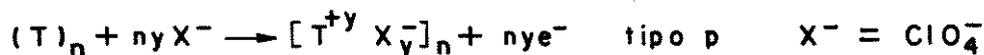


Figura 1.3- Reações redox em polímeros condutores.

O modelo teórico usado para explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores é o de bandas. Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia, a banda de condução (BC). Estes são separados por uma faixa proibida de energia chamada "gap". Inicialmente a condutividade do poliacetileno foi explicada assumindo-se que na dopagem tipo p ou tipo n os elétrons eram removidos do topo da banda de valência ou adicionados na banda de condução. Entretanto, este modelo de bandas unidimensional não explicava o fato da condutividade do poliacetileno, poli(p-fenileno) e do polipirrol estar associada a portadores de carga com spin zero e não aos elétrons desemparelhados³⁸. Para o poliacetileno, Su e cols. propuseram um modelo baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia originados durante a polimerização, com formação de radicais no estado não dopado³⁹. O defeito deslocalizado no trans-poliacetileno, chamado "sóliton neutro", leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido (1 elétron) no meio do "gap", Figura 1.4.

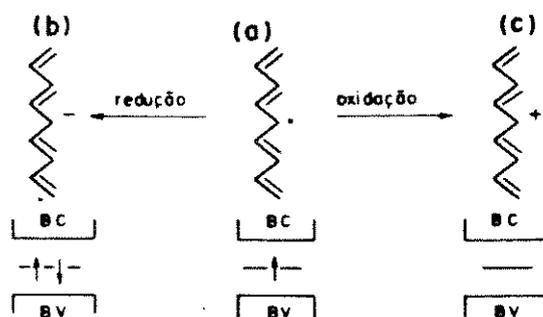


Figura 1.4- Representação esquemática de "solitons" no poliacetileno. a) "soliton neutro", b) "soliton negativo" e c) "soliton positivo"³⁹.

Por oxidação (Figura 1.4c) ou por redução (Figura 1.4b), é possível remover ou adicionar um outro elétron, formando "solitons" carregados com spin zero e constatar que a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental^{38,39}.

O modelo baseado em "solitons" não explica o comportamento dos outros polímeros como polipirrol, politiofeno, polianilina e poli(p-fenileno). Para o polipirrol, por exemplo, através de dopagem tipo p, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado "polaron", ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para quinóide⁴⁰, Figura 1.5.

Cálculos teóricos mostraram que a estrutura quinônica tem energia de ionização menor e maior afinidade eletrônica que a aromática. A localização da carga na cadeia polimérica é então energeticamente favorecida sob um processo de oxidação com uma distorção da rede. Desta forma, o "polaron" é definido como um íon radical (spin 1/2) associado a uma distorção da rede e à presença de estados eletrônicos localizados no meio do "gap". A remoção de um segundo elétron origina um "bipolaron", definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção da rede. Cálculos teóricos mostraram que o "bipolaron" é termodinamicamente mais estável que dois "polarons" separados, devido à repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio^{38,39}.

Estes estados de energia criados no "gap" permitem transições eletrônicas que induzem marcantes mudanças de coloração com a oxidação, possibilitando sua aplicação em dispositivos electrocrômicos.

O comportamento semicondutor dos polímeros condutores tem sido estudado também em função do interesse em fontes renováveis de energia. A célula fotovoltaica é uma das alternativas mais promissoras para substituir os métodos convencionais de geração de eletricidade. No entanto, o custo do dispositivo e a eficiência de conversão

de energia luminosa são fatores limitantes para a expansão do seu desenvolvimento. Os sistemas mais eficientes usam semicondutores inorgânicos (exemplo típico, o silício) como material absorvedor de luz, mas sua comercialização é prejudicada pelo alto custo do material. Os polímeros condutores passaram a ser investigados porque podem oferecer vantagens como baixo custo e facilidade de processamento^{41,42}. O efeito fotoeletroquímico de semicondutores tem sido abordado considerando-se uma junção metal/semicondutor/eletrolito⁴³.

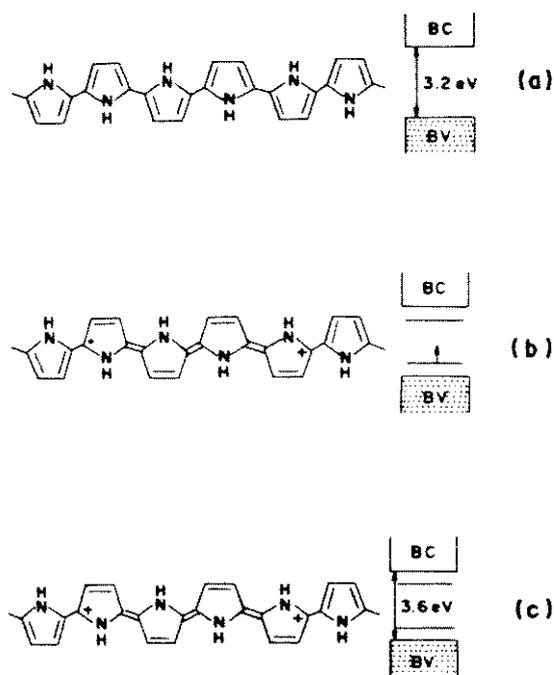


Figura 1.5- Estruturas para o polipirrol. a) polímero neutro, forma aromática, b) "polaron" e c) "bipolaron", formas quinóide⁴⁰.

Quando um semicondutor é colocado em contato com um eletrólito contendo um par redox reversível, uma situação de equilíbrio será alcançada. O nível de Fermi do semicondutor irá se igualar ao da solução. Há a formação de uma dupla camada elétrica na interface e o excesso da carga no semicondutor é distribuído numa região de carga espacial. No caso de um semicondutor tipo p, há três situações típicas de formação da região de carga espacial, Figura 1.6⁴³.

A Figura 1.6, à esquerda, representa a interface sem excesso de carga no semicondutor. Nesta situação, as bandas não entortam e o potencial elétrico é denominado potencial de banda plana. Ao meio, é representada a formação de uma camada de depleção onde há falta dos portadores majoritários (buracos) e o excesso de carga negativa é distribuído no espaço provocando um entortamento das extremidades das bandas para baixo. O potencial de carga do eletrodo é negativo. À direita, é

representada a formação de uma camada de acumulação, com excesso de carga positiva que tende a acumular-se na superfície do semiconductor. O entortamento das bandas ocorre em muito menor extensão e o potencial de carga do eletrodo é positivo⁴³.

Fotoefeitos serão observados na situação de formação da camada de depleção. Quando a interface semiconductor tipo p/eletrolito é irradiada com luz de energia maior que a energia do "gap", fótons são absorvidos perturbando o equilíbrio. Há a geração de pares elétron-buraco que são separados em direções opostas devido ao campo elétrico intrínseco existente na interface, Figura 1.7⁴³.

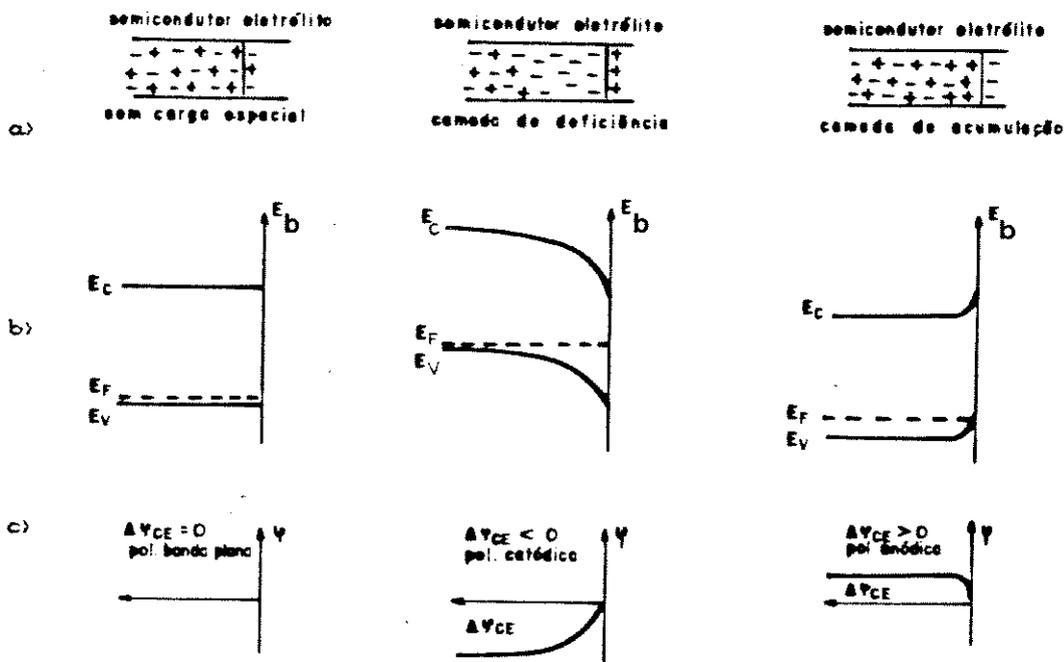


Figura 1.6- Região de carga espacial num semi-condutor tipo p em contato com o eletrólito. (a) Distribuição dos portadores de carga. (b) Energia das extremidades das bandas. (c) Potencial elétrico⁴³.

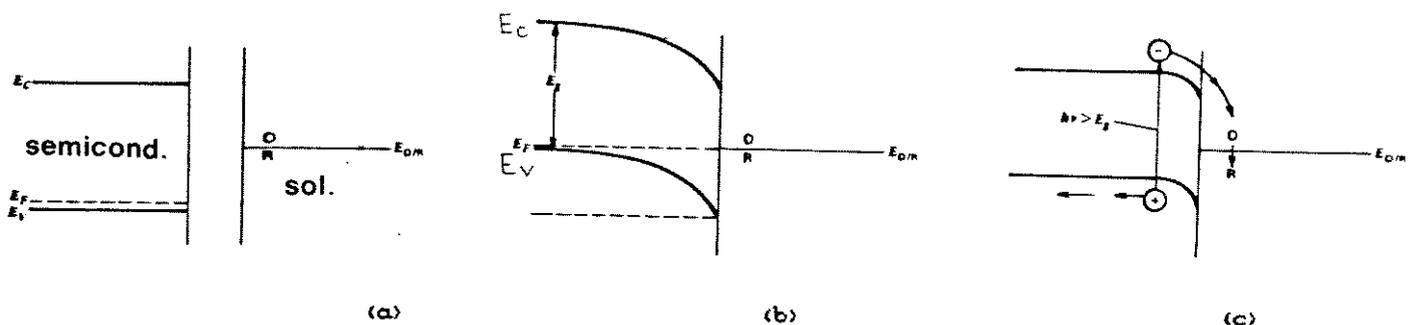


Figura 1.7- Junção entre um semi-condutor tipo-p e uma solução contendo pares redox O/R. (a) Antes do contato, no escuro. (b) Depois do contato, em equilíbrio eletrostático. (c) Junção sob irradiação⁴³.

Os buracos seguem em direção ao "bulk" do semicondutor e os elétrons são empurrados para a superfície podendo reagir com espécies presentes no eletrólito. Estas espécies são reduzidas e podem ser oxidadas novamente no contra-eletrodo. Os elétrons liberados retornam novamente ao eletrodo semicondutor, *via* circuito externo. Os elétrons gerados na excitação são responsáveis pela fotocorrente produzida⁴³.

No caso dos PCIs se tem um material particulado aderido ao eletrodo e intumescido com o eletrólito, diferente da junção semicondutor/solução descrita anteriormente. Para os PCIs a modelização do efeito fotoeletroquímico é melhorada usando-se o sistema desenvolvido por Sodergren e cols. para partículas de óxido de titânio⁴⁴. Neste, a partícula com diâmetro da ordem de nm a μm é vista como um semicondutor isolado em contato com um eletrólito. Deste modo, forma-se na mesma uma "calota de depleção" que limita a migração do buraco para o eletrólito. Para diversas partículas em contato umas com as outras, haverá no ponto de contato, uma descontinuidade desta "calota de depleção" formando um caminho por onde o buraco pode se difundir por um processo de tunelamento que corresponde ao modelo de percolação. Este sistema em contato com um eletrodo opticamente transparente pode apresentar dois processos, um do lado do eletrólito onde ocorrerá a percolação dos buracos, e um do lado do eletrodo onde a transferência do buraco se dará diretamente no eletrodo⁴⁴. Esta diferença de comportamento foi observada para o TiO_2 depositado sobre ITO⁴⁵.

A qualidade principal dos polímeros condutores intrínsecos é a possibilidade de passar de forma reversível do estado neutro-isolante para o estado carregado-condutor. Dependendo da eficiência coulômbica, este processo pode ser repetido por até 10^4 ciclos. Durante esta ciclagem pode-se alterar de forma controlada a população destes níveis intermediários, alterando as propriedades do polímero como se tivéssemos um semicondutor com "gap" de energia variável.

1.3) BLENDA COM POLIPIRROL OBTIDO QUIMICAMENTE

Um dos primeiros trabalhos sobre preparação química do polipirrol em uma matriz isolante é o de Bjorklund e col., que embeberam papel em solução aquosa de FeCl_3 seguida do contato com pirrol⁴⁶. A condutividade do papel impregnado com polipirrol foi de 2 S.cm^{-1} e suas propriedades similares às dos compósitos de polímero-negro de fumo, usados como revestimentos antiestáticos e blindagem contra interferência eletromagnética. Este campo de aplicação é talvez o primeiro mercado real em larga escala para os PCIs e blendas que os incluem em sua formulação.

Estes materiais apresentam algumas vantagens em relação aos condutores extrínsecos. Nos condutores extrínsecos é necessário controlar a velocidade de adição

da carga e o fenômeno de agregação de partículas. A condutividade elétrica é função da transferência eletrônica inter-partícula. São necessárias grandes quantidades de carga (15-30 % em massa) para alcançar níveis moderados de condutividade. Isto aumenta o custo e a densidade do produto final¹².

A química de PCIs oferece uma grande diversidade de métodos sintéticos permitindo sua incorporação em diferentes tipos de matrizes. Dependendo do método de preparação, o PCI é disperso uniformemente na matriz, podendo ocorrer transferência eletrônica inter e intra-cadeia. Um teor de apenas 2 % em massa de PCI produz blendas com condutividade de 1 S.cm^{-1} sem indicação de um limiar de percolação¹².

Nos últimos anos, o número de patentes que tratam da preparação de blendas contendo polipirrol (obtido quimicamente) com finalidades antiestáticas e blindagem eletromagnética cresceu significativamente. O método típico de síntese consiste em incorporar um agente oxidante (normalmente FeCl_3) em polímeros acrílicos^{47,48,49,50}, copolímeros de etileno-propileno⁴⁸, resinas de melamina⁵¹, poli(cloreto de vinila)⁵², poli(acetato de vinila)⁵³, nailon^{54,55} e poliéster⁵⁶. As matrizes são posteriormente tratadas com pirrol.

Blendas podem ser preparadas por diferentes métodos, como descrito a seguir.

O polímero isolante pode ser dissolvido em uma solução do agente oxidante. Procede-se a adição do pirrol e o sistema é mantido sob agitação. Como produto final são obtidas soluções coloidais de polipirrol estabilizadas. Polímeros comumente empregados como estabilizantes são metilcelulose⁵⁷, poli(acetato de vinila)^{58,59}, copolímeros de metacrilato de N,N'-dimetilaminoetila e metacrilato de n-butila⁶⁰ e poli(2-vinil-piridina)⁶¹.

Compósitos na forma de pó podem ser obtidos por precipitação das soluções coloidais com um não solvente adequado. Foram obtidos compósitos de polipirrol e policarbonato⁶², poli(cloreto de vinila)⁶³, poli(etileno-co-acetato de vinila) ou polietileno⁶⁴ e poli(metacrilato de alquila)⁶⁵.

Partículas, filmes poliméricos ou fibras têxteis podem ser recobertas com polipirrol. Neste caso a matriz hospedeira é imersa numa mistura de oxidante e pirrol. Polipirrol foi depositado sobre a superfície de partículas de latex⁶⁶, poli(metacrilato de metila)⁶⁷, polietileno^{68,69}, peças de acrílico^{70,71}, filmes de poli(etilenosulfonado)⁷², fibra de vidro, nailon ou poli(tereftalato de etileno)⁷³, e poliéster⁷⁴. Em alguns casos, à mistura de oxidante e pirrol, é adicionado um surfactante que atua como compatibilizante para a matriz hospedeira e o polímero condutor⁷⁴.

Emulsões de polímeros isolantes foram misturadas com uma suspensão coloidal de polipirrol. A evaporação do solvente destas misturas originou compósitos de polipirrol e poliuretana⁷⁵, poli(óxido de etileno)⁷⁶ e poli(acetato de vinila)⁷⁷.

São descritos métodos mais específicos e elaborados, onde a polimerização ocorre interfacialmente. O polímero isolante separa uma solução do monômero e uma solução do oxidante. O monômero e oxidante difundem através da matriz ocorrendo a polimerização. Foram sintetizados compósitos de polipirrol e Nafion⁷⁸, poli(cloreto de vinila) ou acetato de celulose⁷⁹, nylon-6⁸⁰, poli(metacrilato de metila)⁸¹ e membranas microporosas de policarbonato^{82,83} ou de alumina⁸⁴. Uma variação deste método consistiu em preparar uma solução de pirrol e poli(metacrilato de metila) em butanona. Esta foi cuidadosamente escoada sobre a superfície de uma solução aquosa de oxidante. A polimerização ocorreu na interface água/butanona⁸⁵.

Blendas podem ser obtidas a partir de matrizes intumescidas ou embebidas por uma solução contendo o agente oxidante (ou uma solução do monômero, ou ainda o monômero puro) seguida de sua exposição ao monômero (ou uma solução do agente oxidante) na fase vapor ou em solução. Utilizando este tipo de procedimento foram obtidos compósitos de polipirrol e papel^{86,87,88}, poliestireno reticulado^{89,90}, copolímeros de etileno e ácido estirenosulfônico⁹¹, poli(p-fenileno tereftalamida)^{92,93}, poli(tereftalato de etileno)^{94,95}, nylon-66⁹⁶, nylon-6⁹⁷, poli(cloreto de vinila)⁹⁸, membranas de troca aniônica a base de poli(cloreto de vinila)^{99,100} e membranas porosas a base de polietileno, poliéster ou poliuretana¹⁰¹, fibra de algodão ou polipropileno⁹⁰.

Blendas podem ser preparadas ainda a partir da mistura de soluções do agente oxidante e do polímero isolante, seguida da evaporação do solvente. As matrizes contendo o oxidante são posteriormente expostas aos vapores do monômero (ou imersas em solução do monômero). Foram obtidas blendas compostas de polipirrol e poli(cloreto de vinila)^{102,103,104}, poli(álcool vinílico)^{104,105,106,107,108,109,110,111}, poli(metacrilato de metila)⁹⁷, poli(4-vinilpiridina)^{112,113}, poli(acrilonitrila)^{114,115}, poliimida¹¹⁶, poliéster, poliéter ou polieteréster¹¹⁷, e poli(óxido de etileno)¹¹⁸.

Existe uma grande diversidade de métodos de preparação de materiais constituídos de polipirrol obtido quimicamente e matrizes isolantes. Compósitos de polipirrol e membranas de troca catiônica foram obtidos a partir da imersão da membrana contendo íons Fe(III) em solução aquosa de pirrol¹¹⁹.

Híbridos constituídos de polipirrol e SiO₂ foram obtidos pelo processo sol-gel. Nestes casos uma solução de etanol, água, oxidante (CuCl₂ ou FeCl₃) e ácido clorídrico, foi adicionada a uma solução de tetraetoxissilano em metanol. Após evaporação do solvente, a matriz de sílica impregnada com oxidante foi exposta aos vapores de pirrol (ou imersa em solução de pirrol em etanol)^{120,121}.

Metacrilato de metila e metacrilato de 2-bromo-etila foram copolimerizados, e o pirrol foi enxertado ao copolímero. A reação deste copolímero contendo grupos

pirrólicos com pirrol em meio FeCl_3 produziu um copolímero de enxertia de pirrol e metacrilato de metila¹²².

Compósitos de polipirrol e copolímeros de enxerto de poliacrilamida e poliuretana¹²³ e de etileno e ácido estirenosulfônico^{91,124} foram obtidos por um processo catalítico químico-eletrouímico. A polimerização foi feita em uma célula eletrouímica de dois compartimentos. Uma ponte salina permitiu o contato entre as meias-células anódica e catódica. O católito foi uma solução aquosa 1M de FeCl_3 , com um eletrodo de carbono. O anólito foi uma solução aquosa 0,01M de FeCl_3 com um eletrodo de trabalho de platina. Uma diferença de potencial de 0,55 V (*versus* eletrodo de calomelano saturado) foi aplicada ao eletrodo de trabalho. Peças da matriz isolante foram imersas no compartimento anódico e procedeu-se a adição de pirrol. As peças foram impregnadas com polipirrol e o Fe(II) originado foi eletrouimicamente ciclado.

1.4) BLENDS COM COPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO E PCIs

Poucos trabalhos envolvendo copolímeros de etileno e propileno são descritos.

Inicialmente, blends de poliacetileno e EPDM foram preparadas por dissolução do elastômero numa solução contendo catalisador Ziegler-Natta. Borbulhando-se acetileno na solução foi possível obter blends na forma de gel ou filme, que após exposição aos vapores de I_2 , apresentaram condutividade elétrica na faixa de 10 a 90 S.cm^{-1} ¹²⁵.

Patil e cols. promoveram a funcionalização do EPDM, transformando-o num terpolímero contendo grupos amino distribuídos na cadeia (EPDM- NH_2). Amostras de EPDM- NH_2 foram dissolvidas em THF. Esta foi misturada a uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em HCl 1M. Com a adição de anilina, foi obtido um copolímero de enxerto solúvel anilina/EPDM, com maior estabilidade termo-oxidativa comparada aos homopolímeros puros¹²⁶.

Yoshino e cols. prepararam filmes compósitos de poli(3-alkil-tiofenos) e elastômeros de etileno-propileno por prensagem dos componentes a 200°C¹²⁷. Filmes de poli(3-alkil-tiofenos) foram obtidos por evaporação de soluções do polímero sintetizado quimicamente com FeCl_3 .

Mais recentemente, pirrol¹²⁸ e anilina¹²⁹ foram polimerizados eletrouimicamente em um eletrodo coberto com EPDM vulcanizado e contendo negro de fumo. Com a eletropolimerização de anilina foi possível obter um eletrodo com boas propriedades de carga-descarga para uma bateria com Li.

1.5) BIBLIOGRAFIA

- 1 J. Alper, G.L. Nelson; "Polymeric Materials Chemistry for the Future", American Chemical Society, Washington, 1989.
- 2 M.-A. De Paoli, R.K. Menescal; *Quím. Nova*, **9**, (1986), 133.
- 3 R.J. Ehrig in; "Plastics Recycling", R.J. Ehrig ed., Hanser Publishes, Munique, 1992.
- 4 S.K. Bhattacharya; "Metal-Filled Polymers Properties and Applications", Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 1986.
- 5 F. Aulas, O. Protard; "Les polymères conducteurs", Estudo 139, Centro de Prospectivas e Estudos do Ministério da Pesquisa e Tecnologia, Aditech, Paris, 1990.
- 6 T. Nakajima, T. Kawagoe; *Synth. Met.*, **28**, (1989), C629.
- 7 J.S. Miller; *Adv. Mater.*, **2**, (1990), 98.
- 8 G. Horowitz; *Adv. Mater.*, **2**, (1990), 287.
- 9 R.V. Gregory, W.C. Kimball, H.H. Kuhn; *J. Coated Fabrics*, **20**, (1991), 1.
- 10 E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli, M. Mastragostino; *Adv. Mater.*, **5**, (1993), 650.
- 11 E.M. Geniès; *Caoutchoucs & Plastiques*, n° 717, (1992), 65.
- 12 G. Beyer; *Polymer News*, **18**, (1993), 325.
- 13 S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger, F. Wudl; *Macromolecules*, **20**, (1987), 212.
- 14 Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger; *Synth. Met.*, **48**, (1992), 91.
- 15 R.C.D. Peres, J.M. Pernaut, M.-A. De Paoli; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29** (1991), 225.
- 16 A.O. Patil; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, (1987), 1858.
- 17 M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A. Diaz, J. Bargon; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984), 1015.
- 18 O. Niwa, T. Tamamura; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984), 817.
- 19 K. Uosaki, K. Okazaki, H. Kita; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, (1990), 399.
- 20 S. Lindsey, B. Street; *Synth. Met.*, **10**, (1984/85), 67.
- 21 E.L. Tassi, M.-A. De Paoli; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990), 155.
- 22 E.L. Tassi, M.-A. De Paoli, S. Panero, B. Scrosati; *Polymer*, **35**, (1994), 565.
- 23 R.A. Zoppi, M.-A. De Paoli; *J. Electroanal. Chem.*, **290**, (1990), 275.
- 24 R.A. Zoppi, M.-A. De Paoli; *Polymer*, **33**, (1992), 4611.
- 25 D.J. Maia; M.-A. De Paoli; *J. Mater. Chem.*, **4**, (1994), 000.
- 26 X. Bi, Q. Pei; *Synth. Met.*, **30**, (1989), 351.
- 27 H. Naarman; Patente alemã, DE 37 05 647 A1 (1988).
- 28 G.V. Strate in; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H.F. Mark, N.M. Bicales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz, eds., John Wiley & Sons, 2ª ed., Nova Iorque, 1987, vol. 6, p. 522.
- 29 G.B. Street in; "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skothein, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1986, p. 265.
- 30 H. Letheby; *J. Chem. Soc.*, **15**, (1862), 161.
- 31 H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, J.A. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977), 578.
- 32 H. Naarman, P. Strohrigel in; "Handbook of Polymer Synthesis", Part B, H.R. Kricheldorf ed., Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 1992, p. 1353.
- 33 P. Kathirgamanathan, B. Boland; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, (1993), 2815.

- 34 B.D. Malhotra, N. Kumar, S. Chandra; *Prog. Polym. Sci.*, **12**, (1986), 179.
- 35 P. Bauerle; *Adv. Mater.*, **5**, (1993), 879.
- 36 A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant; *J. Chem. Phys.*, **83**, (1985), 5923.
- 37 T.H. Chao, J. March; *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **26**, (1988), 743.
- 38 J.L. Bredas, G.B. Street; *Acc. Chem. Res.*, **18**, (1985), 309.
- 39 W.P. Su, J.R. Schrieffer, J.A. Heeger; *Phys. Rev. Lett.*, **42**, (1979), 1698.
- 40 Publicação interna dos Departamentos de Química das Universidades de Bologna, Pavia e Roma, 1990.
- 41 G. Horowitz; *Adv. Mater.*, **2**, (1990), 287.
- 42 D. Wohrle, D. Meissner; *Adv. Mater.*, **3** (1991), 129.
- 43 H. Gerischer; *Electrochim. Acta*, **35**, (1990), 1677.
- 44 S. Sodergren, A. Hagfeldt, J. Oesson, S.-E. Lindquist; *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994), 5552.
- 45 S.-E. Lindquist, H. Lundstrom, H. Pettersson, S. Sodergren, H. Rensmo, A. Solbrand; 10-IPS, Interlaken, Abstracts p. 429, 1994.
- 46 R.B. Bjorklund, I. Lundstrom; *J. Electron. Mater.*, **13**, (1984), 211.
- 47 T. Osawa, K. Yoshino, K. Kanefuji; *Chem. Abstr.*, **106**, (1987), P85923h.
- 48 T. Asanuma, J. Takeda; *Chem. Abstr.*, **107**, (1987), P8599a.
- 49 M. Takakubo; *Chem. Abstr.*, **109**, (1988), P46928f.
- 50 I. Mizoguchi; *Chem. Abstr.*, **116**, (1992), P205875z.
- 51 H. Naarmann, F.E. Krueckau, K.H. Moebius, K. Ott; *Chem. Abstr.*, **110**, (1989), P184261e.
- 52 T. Kaneko, H. Suzuki, N. Matsui, T. Katoh; *Chem. Abstr.*, **119**, (1993), P73842m.
- 53 S. Myata; *Chem. Abstr.*, **119**, (1993), P205616c.
- 54 Y. Masuda, E. Ofuku, K. Suzuki, T. Kawagoe; *Chem. Abstr.*, **117**, (1992), P152499s.
- 55 I. Mizoguchi; *Chem. Abstr.*, **116**, (1992), P85768t.
- 56 I. Mizoguchi; *Chem. Abstr.*, **116**, (1992), P246314j.
- 57 R.B. Bjorklund, B. Liedberg; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986), 1293.
- 58 M.A. French, N.C. Billingham, S.P. Armes; *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 3556.
- 59 S.P. Armes, M. Aldissi; *Synth. Met.*, **37**, (1990), 137.
- 60 P.M. Beadle, L. Rowan, J. Mykytiuk, N.C. Billingham, S.P. Armes; *Polymer*, **34**, (1993), 1561.
- 61 S.P. Armes, M. Aldissi; *Polymer*, **31**, (1990), 569.
- 62 S. Pouzet, N. LE Bolay, A. Ricard, F. Jousse; *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 1079.
- 63 F. Jousse, C. Deleuze, L. Olmedo; *J. Chim. Phys.*, **89**, (1992), 1143.
- 64 S. Yang, E. Ruckenstein; *Synth. Met.*, **60**, (1993), 249.
- 65 E. Ruckenstein, S. Yang; *Polymer*, **34**, (1993), 4655.
- 66 A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier; *Polym. Commun.*, **28**, (1987), 103.
- 67 K. Yoshino, S. Morita, X.H. Yin, M. Onoda, H. Yamamoto, T. Watanuki, I. Isa; *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 3562.
- 68 K. Yoshino, X.H. Yin, S. Morita, Y. Nakanishi, S. Nakagawa, H. Yamamoto, T. Watanuki, I. Isa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, (1993), 979.
- 69 H.V. Dijk, O. Aagaard, R. Schellekens; *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 1085.
- 70 N.M. Ratcliffe; *Synth. Met.*, **38**, (1990), 87.
- 71 N.M. Ratcliffe; *Anal. Chim. Acta*; **239**, (1990), 257.
- 72 Z. Berdjane, D.R. Rueda, F.J. Balta-Calleja; *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 1153.
- 73 R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, H.H. Kuhn; *Synth. Met.*, **28**, (1989), C823.

- 74 M.J. Hearn, I.W. Fletcher, S.P. Church, S.P. Armes; *Polymer*, **34**, (1993), 262.
- 75 E. Ruckenstein, J.H. Chen; *Polymer*, **32**, (1991), 1230.
- 76 P. Novak, O. Inganas, R. Bjorklund; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, (1987), 1341.
- 77 J.H. Han, T. Motobe, Y.E. Whang, S. Miyata; *Synth. Met.*, **45**, (1991), 261.
- 78 T. Iyoda, A. Ohtani, K. Honda, T. Shimidzu; *Macromolecules*, **23**, (1990), 1971.
- 79 Y.A. Dubitsky, B.A. Zhubanov, *Synth. Met.*, **53**, (1993), 303.
- 80 D.S. Kelkar, N.V. Bhat; *Polymer*, **34**, (1993), 986.
- 81 M. Morita, I. Hashida, M. Nishimura; *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, (1988), 1639.
- 82 Z. Cai, C.R. Martin; *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, (1989), 4138.
- 83 D.R. Lawson, W. Liang, C.R. Martin; *Chem. Mater.*, **5**, (1993), 400.
- 84 C.R. Martin, W. Liang, V. Menon, R. Parthasarathy, A. Parthasarathy; *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 3766.
- 85 H.S.O. Chan, T.S.A. Hor, P.K.H. Ho, K.L. Tan, B.T.G. Tan; *J. Macromol. Sci.- Chem.*, **A27**, (1990), 1081.
- 86 R.B. Bjorklund, I. Lundstrom; *J. Electron. Mater.*; **13**, (1984), 211.
- 87 V. Bocchi, G.P. Gardini, S. Rapi; *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, (1987), 1283.
- 88 P.T.C. Wong, B. Chambers, A.P. Anderson, P.V. Wright; *Electron. Lett.*, **28**, (1992), 1651.
- 89 E. Ruckenstein, J.S. Park; *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, (1991), 925.
- 90 J.S. Park, E. Ruckenstein; *J. Electron. Mater.*, **21**, (1992), 205.
- 91 B. Zinger, D. Kijel; *Synth. Met.*, **41**, (1991), 1013.
- 92 L.P. Rector, D.C. De Groot, J.L. Schindler, T.J. Marks, S.H. Carr; *Synth. Met.*, **41-43**, (1991), 935.
- 93 L.P. Rector; *Diss. Abstr. Inter.*, **52**, (1991), 2733-B.
- 94 C. Li, Z. Song; *Synth. Met.*, **40**, (1991), 23.
- 95 C. Li, Z. Song; *Synth. Met.*, **45**, (1991), 221.
- 96 Y. Chen, R. Qian, G. Li, Y. Li; *Polym. Commun.*, **32**, (1991), 189.
- 97 S.W. Byun, S.S. Im; *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 3501.
- 98 T.J. Kang, S. Miyata, Y. Miyaki; *Polym. Bull.*, **31**, (1993), 593.
- 99 T. Sata; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 1122.
- 100 T. Sata, F. Kishimoto, S. Ogura; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 1159.
- 101 P. Kathirgamanathan; *Adv. Mater.*, **5**, (1993), 281.
- 102 T. Matencio, V. Mano, M.I. Felisberti, M.-A. De Paoli; *Electrochim. Acta*, **39**, (1994), 1393.
- 103 T. Ueno, H.-D. Arntz, S. Flesch, J. Bargon; *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A25**, (1988), 1557.
- 104 R. Yosomiya, M. Hirata, Y. Haga, H. An, M. Seki; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, (1986), 697.
- 105 T. Ojio, S. Miyata; *Polym. J.*, **18**, (1986), 95.
- 106 A. Pron, M. Zagorska, W. Fabianowski, J.B. Raynor, S. Lefrant; *Polym. Commun.*, **28**, (1987), 193.
- 107 A. Pron, W. Fabianowski, C. Budrowski, J.B. Raynor, Z. Kucharski, J. Suwalski, S. Lefrant, G. Fatseas; *Synth. Met.*, **18**, (1987), 49.
- 108 F. Jousse, L. Olmedo; *Synth. Met.*, **41-43**, (1991), 385.
- 109 M. Makhlouki, M. Morsli, A. Bonnet, A. Conan, J.C. Bernede, S. Lefrant; *J. Chim. Phys.*, **89**, (1992), 1155.
- 110 M. Makhlouki, M. Morsli, A. Bonnet, A. Conan, A. Pron, S. Lefrant; *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, (1992), 443.

-
- 111 M. Makhlouki, J.C. Bernede, M. Morsli, A. Bonnet, A. Conan, S. Lefrant; *Synth. Met.*, **62**, (1994), 101.
 - 112 M. Mohammadi, I. Lundstrom, O. Ingnas, W.R. Salaneck; *Polymer*, **31**, (1990), 395.
 - 113 M. Mohammadi, I. Lundstrom, O. Ingnas; *Synth. Met.*; **41-43**, (1991), 381.
 - 114 N.V. Bhat, E. Sundaresan; *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, (1989), 1173.
 - 115 N.V. Bhat, E. Sundaresan; *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, (1991), 1615.
 - 116 B. Tieke, W. Gabriel; *Polymer*, **31**, (1990), 20.
 - 117 J.F. Rabek, J. Lucki, H. Kereszti, B. Krische, B.J. Qu, W.F. Shi; *Synth. Met.*, **45**, (1991), 335.
 - 118 S. Radhakrishnan, D.R. Saini; *Synth. Met.*, **58**, (1993), 243.
 - 119 T. Sata; *J. Membrane Sci.*, **82**, (1993), 247.
 - 120 V. Mehrotra, J.L. Keddie, J.M. Miller, E.P. Giannelis; *J. Non-Cryst. Solids*, **136**, (1991), 97.
 - 121 T. Ohsawa, M. Onoda, S. Morita, K. Yoshino; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, (1991), L1953.
 - 122 D. Stanke, M.L. Hallensleben, L. Toppare; *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 1108.
 - 123 B. Zinger, D. Behar, D. Kijel; *Chem. Mater.*, **5**, (1993), 778.
 - 124 B. Zinger, D. Kijel, F. Beck; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990), 653.
 - 125 K.I. Lee, H. Jopson; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, (1983), 375.
 - 126 A.O. Patil, S. Datta, R.D. Lundberg; *Polym. Prepr.*, **31**, (1990), 456.
 - 127 K. Yoshino, M. Onoda, R. Sugimoto; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, (1988), L2034.
 - 128 K. Mori, T. Konno, Y. Oishi, K. Satodate, N. Kumagai, K. Tanno; *Chem. Abstr.*, **116**, (1992), P175857a.
 - 129 K. Mori, Y. Oishi, H. Hirahara, N. Kumagai, K. Tanno; *Rubber Chem. Tech.*, **66**, (1993), 806.

CAPÍTULO 2

BLENDAS E SEMI-IPN DE POLIPIRROL/EPDM PREPARADOS POR INCORPORAÇÃO DO OXIDANTE POR MISTURA MECÂNICA

2.1) INTRODUÇÃO

Na Introdução Geral foram descritos diferentes métodos de preparação química de PCIs em matrizes isolantes. Neste Capítulo será apresentada uma nova metodologia de síntese que consistiu em incorporar o agente oxidante, na forma de pó, mecanicamente à borracha como se faz com cargas de reforço.

Inicialmente, blendas de polipirrol, PPI, e borracha de EPDM foram preparadas a partir da mistura de soluções da borracha e do oxidante. Após a evaporação do solvente, as matrizes foram expostas aos vapores de pirrol. A ocorrência frequente de segregação do oxidante na borracha e a dificuldade de reprodução dos resultados fizeram com que buscássemos caminhos alternativos.

Cloreto de ferro (III) e cloreto de cobre (II) foram incorporados na borracha de EPDM em um misturador de rolos. As matrizes foram expostas aos vapores de pirrol. Pirrol polimeriza em contato com oxidante *in situ*, a temperatura ambiente. A fração em massa de polipirrol nas blendas foi dependente do tipo de oxidante e tempo de polimerização.

Para melhorar a distribuição do polipirrol na matriz, o tamanho de partícula do oxidante foi controlado. Para obter materiais fortes mecanicamente, além do oxidante, incorporou-se um agente de reticulação à borracha. Semi-redes-interpenetrantes, semi-IPN, de PPI/EPDM foram obtidos por exposição de matrizes contendo CuCl_2 reticuladas aos vapores de pirrol.

O efeito da granulometria do oxidante e da reticulação das matrizes foi analisado em função das propriedades de interesse do sistema investigado, que são a condutividade elétrica e as propriedades mecânicas.

2.2) PARTE EXPERIMENTAL

Blendas de Polipirrol/EPDM obtidas por mistura de soluções e evaporação do solvente

Matrizes de borracha de EPDM (Royalene 521) contendo o agente oxidante foram preparadas por evaporação de soluções como segue: uma solução 40 g.l^{-1} de EPDM em THF (Merck) foi misturada com uma solução 10 g.l^{-1} de agente oxidante (FeCl_3 Merck ou $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Vetec) em THF, em proporções adequadas para obter filmes com 5, 10, 15 ou 20 % (m/m) de oxidante. Após mistura e agitação por 5 min., evaporou-se o solvente ao ar em placas de Petri a 40-50°C. Os filmes resultantes foram expostos aos vapores de pirrol (Aldrich, sem purificação prévia) por 20 h a temperatura ambiente.

Blendas de Polipirrol/EPDM obtidas por mistura mecânica do oxidante à matriz

Matrizes contendo o oxidante (9 % m/m de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou FeCl_3 na forma de pó) foram preparadas por mistura mecânica em um misturador de dois rolos de aço inox a 50°C . No misturador usado, os cilindros têm velocidade de rotação de 19 e 23 r.p.m., respectivamente. As matrizes foram expostas aos vapores de pirrol por diferentes tempos a temperatura ambiente.

Matrizes contendo oxidante com granulometria controlada foram preparadas como segue: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi seco a vácuo por 4 h, triturado e peneirado. Usou-se peneiras (Produtest) com orifícios de 250, 149 ou 105 μm para obter CuCl_2 com três diferentes faixas de tamanho de partícula (250-149, 149-105 e $<105 \mu\text{m}$). Matrizes contendo 9, 23 ou 33 % (m/m) de CuCl_2 com diferentes granulometrias foram preparadas no misturador de rolos a 50°C . Estas foram expostas aos vapores de pirrol por diferentes tempos a temperatura ambiente.

Semi-IPN de Polipirrol/EPDM obtidos por mistura mecânica do oxidante e agente de reticulação à matriz

Matrizes de EPDM contendo o agente oxidante e peróxido de dicumila foram preparadas por mistura mecânica de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tamanho de partícula $<105 \mu\text{m}$) e de peróxido de dicumila (Dicup 40) no misturador de rolos a 50°C . Amostras contendo 9 ou 33 % (m/m) de CuCl_2 e 0,8 ou 3,8 % (m/m) de peróxido de dicumila foram reticuladas em uma prensa hidráulica e um sistema de aquecimento Jasco HP-3 a 180°C por 10 minutos, a uma pressão de $\sim 9 \text{ MPa}$. Semi-IPN foram obtidos por exposição das matrizes reticuladas aos vapores de pirrol por diferentes tempos a temperatura ambiente. Curvas reométricas em função do tempo de cura de amostras de EPDM contendo 0,8 ou 3,8 % de peróxido de dicumila foram obtidas num reômetro Monsanto MDR 2000. Estes ensaios foram realizados na Bandag do Brasil Ltda. em Campinas.

Procedimentos e Equipamentos Gerais

Blendas e semi-IPN foram secos a vácuo por no mínimo 48 h. A fração em massa de polipirrol nas blendas e semi-IPN, X_{pp_i} , foi determinada gravimetricamente usando-se uma balança analítica Mettler H54AR de precisão $\pm 0,00002 \text{ g}$. A condutividade elétrica foi medida usando-se o método de Coleman¹. Amostras de 10 x 10 mm e espessuras na faixa de 0,50 a 0,70 mm foram fixas entre duas placas de vidro. Sobre elas arranhou-se quatro fios finos de ouro igualmente espaçados de uma distância de $\sim 1 \text{ mm}$. Fizeram-se leituras da corrente entre os fios externos, aplicando-se uma diferença de potencial de 0,10 V nos fios internos. Usou-se um potenciostato Ohnmimtra PG 05 para aplicação do potencial e um eletrômetro Keithley 617 para leitura da corrente. Ensaios mecânicos de tensão-elongação foram feitos em uma

máquina de ensaios EMIC MEM 500, usando uma célula de carga de 20 N e garras de PVC construídas em nosso laboratório. Testes foram feitos a $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, com amostras de $10 \times 50 \text{ mm}$ e espessuras entre 0,50 e 0,70 mm. Foram usadas no mínimo 5 espécimens por amostra. Ressonância magnética nuclear protônica foi feita em um espectrômetro Bruker AC 300/P. Espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer 1600. Para amostras opacas usou-se um acessório ATR-6 Jasco. Microscopia óptica foi feita em um microscópio estereoscópio Micronal SCBR. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram feitas em microscópios eletrônicos Jeol JS-T300 e Zeiss CEM 902, respectivamente. Para microscopia eletrônica de transmissão, as amostras foram cortadas em um ultramicrótomo Leica Reichert & Jung FC4E, sob N_2 líquido, para obter filmes de 60 nm de espessura. Para microscopia eletrônica de varredura as amostras foram metalizadas com Au em evaporador Hitachi HUS-4GB. Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura foram feitas em um analisador térmico Du Pont 990 usando-se Ar como gás de purga.

2.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1) Blendas obtidas por mistura e evaporação de soluções

A borracha de EPDM usada (Royalene 521) é um terpolímero constituído de etileno, propileno e 5-etilideno-2-norborneno. O espectro de infravermelho de filmes de EPDM obtidos por evaporação de uma solução $40 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ de EPDM em cicloexano mostrou bandas características a 2922, 2852, 1463, 1376 e 722 cm^{-1} referentes às absorções da ligação C-H dos grupos metila e metileno. Um método simples e confiável de se determinar o conteúdo de etileno e propileno nestes copolímeros é comparar a intensidade da banda de absorção a 722 cm^{-1} com aquela que aparece em 1155 cm^{-1} ². Espectros de amostras de composição conhecida³ foram usados como padrões para construir uma curva de calibração do tipo A_{722}/A_{1155} em função de $C_{\text{etileno}}/C_{\text{propileno}}$. Neste caso, A_{722} = absorbância em 722 cm^{-1} , A_{1155} = absorbância em 1155 cm^{-1} , C_{etileno} = concentração de etileno e $C_{\text{propileno}}$ = concentração de propileno.

Do cálculo da razão entre absorbâncias para a amostra Royalene 521 e sua comparação com a curva de calibração, estimou-se uma proporção de 50 % de etileno para 40 % de propileno. Assumiu-se que os 10 % restantes correspondem ao dieno. Espectros de NMR¹H do EPDM (em CDCl_3 ; TMS como referência) mostraram um multiplete em 5,2 ppm referente ao dieno, um dublete em 0,8 ppm referente aos grupos metila das unidades de propileno e um conjunto de deslocamentos entre 1,6 e 1,0 ppm

referentes as unidades $-\text{CH}_2-$ do terpolímero, com um singlete em $\sim 1,2$ ppm. Este singlete permitiu concluir que o EPDM 521 é um terpolímero bloco. Em copolímeros aleatórios os grupos $-\text{CH}_2-$ originam um desdobramento dos picos nesta região.

Blendas de PPI/EPDM foram inicialmente preparadas a partir da mistura de soluções da borracha e do oxidante. Após evaporação do solvente as matrizes adquiriram coloração amarela quando foi usado FeCl_3 , e verde com CuCl_2 . Por microscopia óptica verificou-se que as matrizes contendo FeCl_3 são mais homogêneas que as contendo CuCl_2 . Com CuCl_2 nota-se a presença de cristais de oxidante, Figura 2.1.b. Apesar das matrizes contendo FeCl_3 serem mais homogêneas não se conseguiu reproduzir os resultados, mesmo controlando-se cuidadosamente as condições de síntese. Quando soluções de PVC/ FeCl_3 em THF ou poli(álcool vinílico)/ CuCl_2 em água são evaporadas, são obtidas matrizes sem cristalização mesmo para concentrações de oxidante da ordem de 40 % (m/m)^{4,5}. Sua preparação é altamente reprodutível e sua homogeneidade é atribuída a interações do metal de transição com os grupos polares da macromolécula, no caso, hidroxilas no poli(álcool vinílico) e cloretos no PVC^{6,7,8}. A borracha de EPDM não possui grupos polares. Existem duplas ligações presentes no terpolímero que poderiam possibilitar interações com os sais oxidantes. Contudo, a heterogeneidade observada mostrou que tal interação, se existente, é muito pouco significativa.

As matrizes obtidas por evaporação da solução foram expostas aos vapores de pirrol. Estas tornaram-se pretas, permaneceram flexíveis e apresentaram condutividade elétrica da ordem de 10^{-3} S.cm⁻¹ (matrizes contendo 15 ou 20 % em massa de FeCl_3). Para as matrizes contendo CuCl_2 não foi possível estimar a condutividade devido à grande oscilação durante as medidas. Independentemente do conteúdo de oxidante na matriz (de 5 a 20 % m/m) as blendas obtidas a partir de matrizes contendo FeCl_3 apresentaram uma superfície lisa e homogênea. As blendas contendo CuCl_2 apresentaram uma superfície rugosa e irregular, com cristais (Figura 2.1.c) onde ocorreu a polimerização do pirrol. Esta distribuição não uniforme certamente prejudica as propriedades condutoras da blenda.

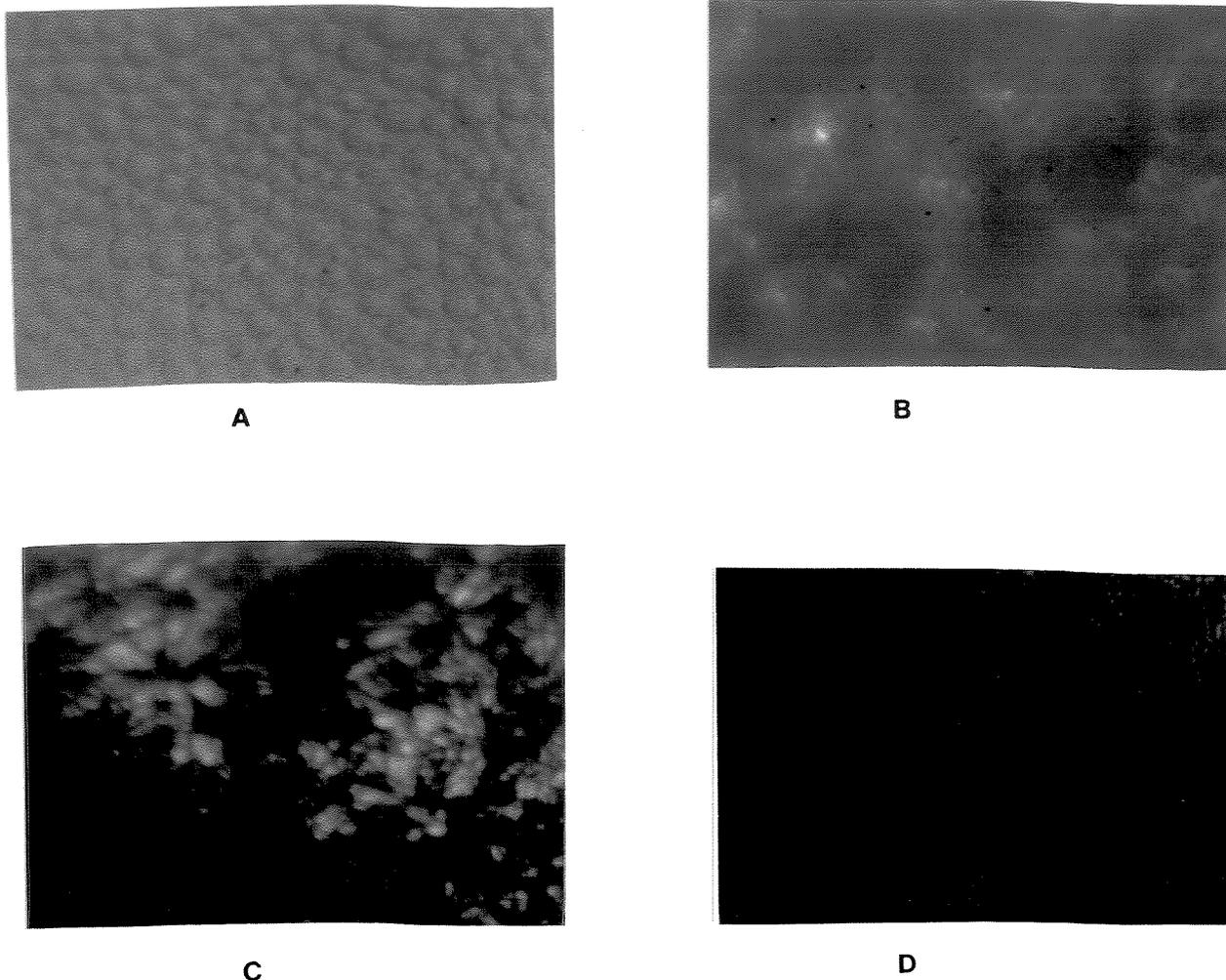


Figura 2.1- Microscopia óptica de filme de EPDM contendo 15 % (m/m) de FeCl_3 (a) ou CuCl_2 (b) obtidos por evaporação de solução. Blendas de PPI/EPDM contendo inicialmente (c) 15 % (m/m) de CuCl_2 e (d) 15 % de FeCl_3 . Aumento 30 vezes.

O espectro de infravermelho da blenda de PPI/EPDM contendo inicialmente 5 % (m/m) de FeCl_3 é mostrado na Figura 2.2b. Este apresenta-se como uma superposição dos espectros dos componentes puros. Aparecem bandas a 3355 (fraca referente ao estiramento N-H), na região de 2900 (estiramento C-H), 1549 (estiramento C=C de anéis pirrólicos), o conjunto de bandas a 1452, 1376 e 721 referentes às absorções da borracha e as bandas a 1303 (estiramento no anel), 1168 (vibração C-C), 1047 (deformação N-H) e 920 (vibração C-H fora do plano) cm^{-1} referentes ao polipirrol^{9,10}. Isto é um indicativo de que a borracha atua apenas como um suporte e que provavelmente não existem interações entre os componentes poliméricos.

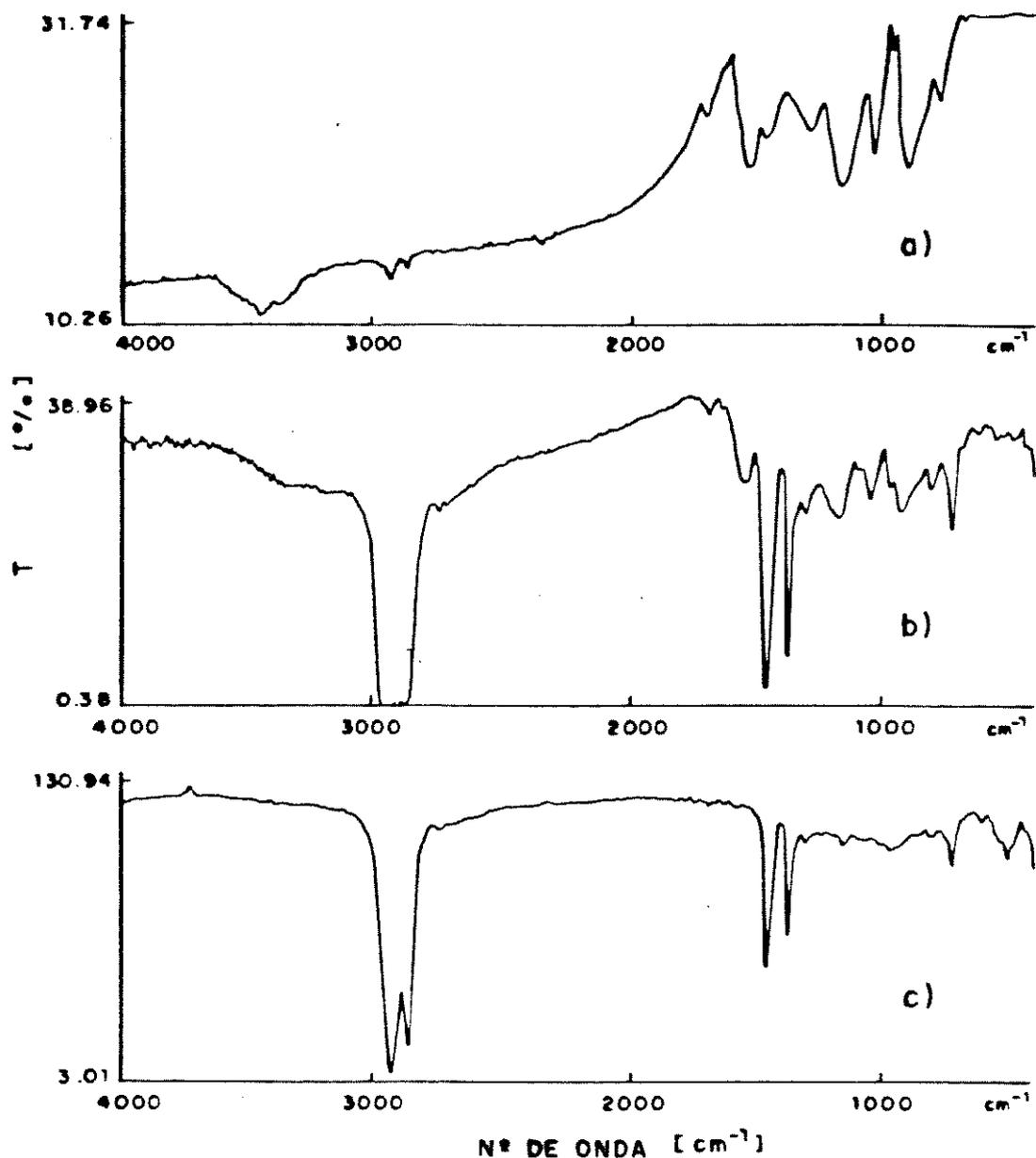


Figura 2.2- Espectros de infravermelho para (a) PPI obtido quimicamente com CuCl_2 (pastilha de KBr), (b) blenda de PPI/EPDM contendo inicialmente 5 % (m/m) de FeCl_3 e (c) borracha de EPDM (filme obtido por evaporação de solução).

2.3.2) Materiais obtidos por incorporação mecânica do oxidante à matriz

Incorporando-se mecanicamente FeCl_3 ou CuCl_2 à borracha de EPDM no misturador de rolos, conseguiu-se obter matrizes contendo o agente oxidante com maior reprodutibilidade. Matrizes contendo 9 % (m/m) de oxidante foram expostas aos

vapores de pirrol e as quantidades de monômero sorvido e PPI formado foram monitoradas gravimetricamente, Figuras 2.3 e 2.4. Para acompanhar a sorção as matrizes foram pesadas imediatamente após sua exposição e para acompanhar a polimerização a pesagem foi feita após secagem a vácuo.

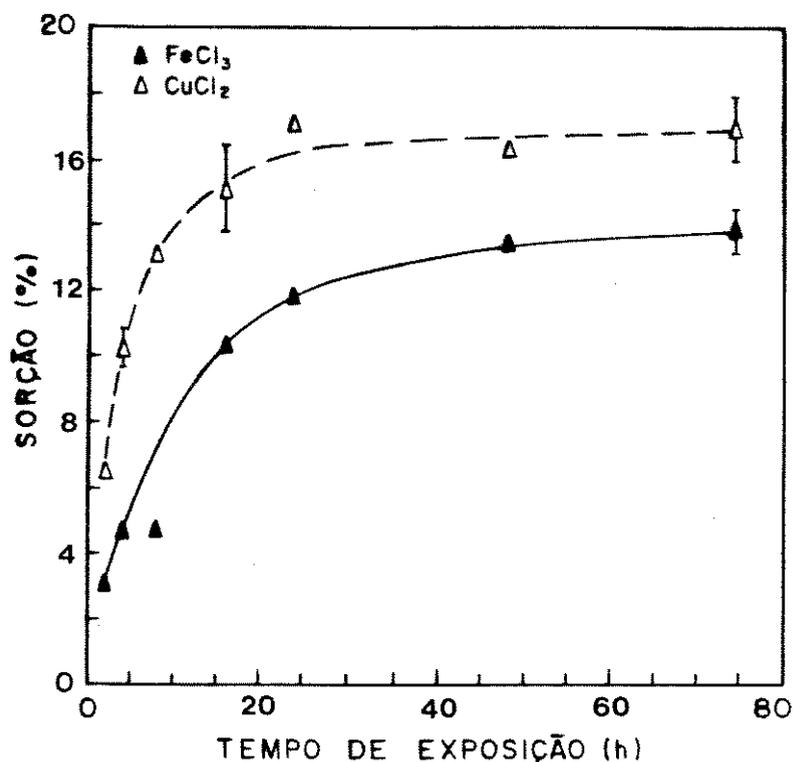


Figura 2.3- Sorção de pirrol em matrizes de EPDM contendo 9 % (m/m) de FeCl₃ (—) ou CuCl₂ (----) em função do tempo de exposição ao monômero.

Observa-se que um equilíbrio de sorção do vapor de pirrol de 12-16 % é alcançado após 60 h de exposição. Porém, na matriz contendo CuCl₂, X_{PPI} é aproximadamente duas vezes maior para o mesmo tempo de polimerização. Uma vez que o número de moles de oxidante incorporado é praticamente o mesmo ($n\text{FeCl}_3 = 0,055$ e $n\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,053$ moles), conclui-se que o CuCl₂ é mais eficiente na polimerização do pirrol. Estes resultados concordam com os obtidos para blendas de PPI/poli(álcool vinílico)⁵. De acordo com a estequiometria proposta por Pron e cols., 9 moles de FeCl₃ são necessários para a formação de 1 mol de $(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_4^+\text{Cl}^-$. Neste caso a polimerização do pirrol foi feita em solução água/etanol e a razão molar FeCl₃/pirrol é 2,25¹¹. No caso das blendas de PPI/EPDM obtidas com FeCl₃, encontrou-se uma razão molar de aproximadamente 1,4. Este valor foi encontrado considerando-se que o aumento de massa nas matrizes é igual a massa de PPI formado. Do mesmo modo, nas matrizes contendo CuCl₂ a razão molar CuCl₂/pirrol foi 0,59.

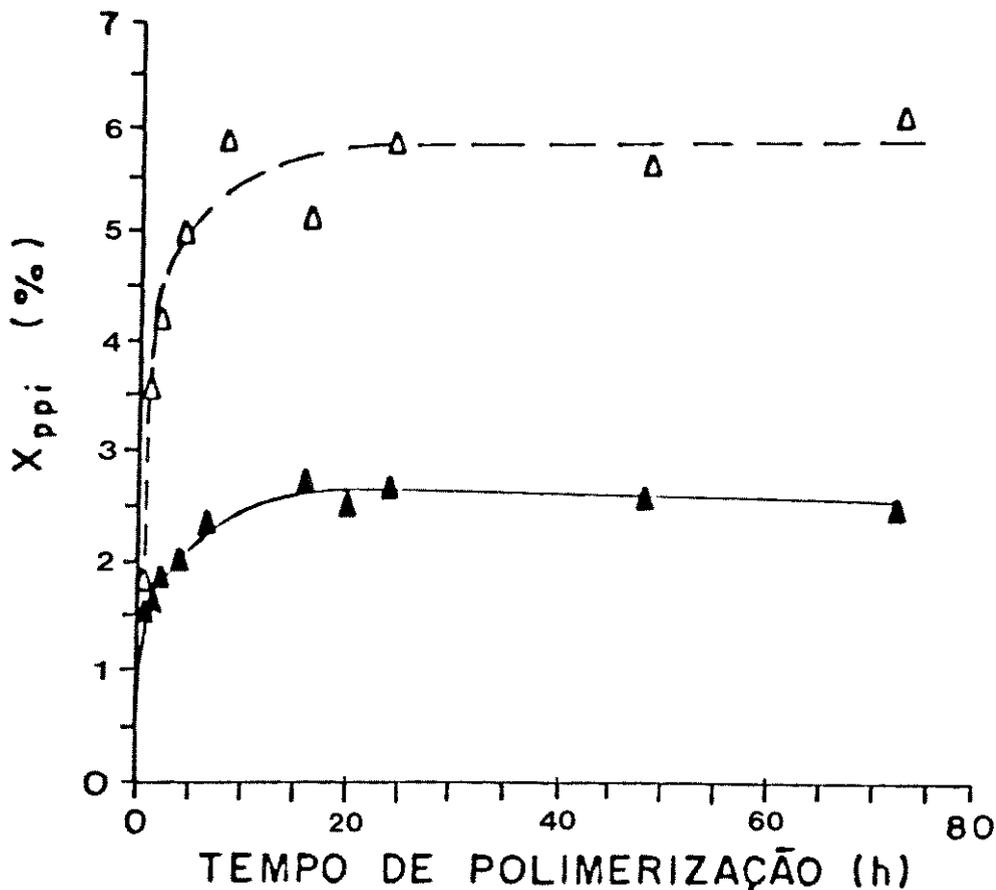


Figura 2.4- Fração em massa de polipirrol em blendas contendo inicialmente 9 % (m/m) de FeCl₃ (—) ou CuCl₂ (----), em função do tempo de polimerização.

Mohammadi e cols. prepararam blendas de PPI e poli(4-vinilpiridina) a partir da exposição das matrizes impregnadas com CuCl₂ aos vapores de pirrol^{12,13}. Observaram por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X que a formação do PPI é acompanhada da conversão do Cu²⁺ para Cu⁺ ou Cu⁰. Assumindo que no caso das blendas de PPI/EPDM ocorra o mesmo, e lembrando que a polimerização do pirrol é acompanhada da redução dos agentes oxidantes, o resultado obtido é coerente. Para o mesmo número de moles de oxidante incorporado, o número de elétrons disponíveis para a oxidação do pirrol com CuCl₂ é duas vezes maior que com FeCl₃. Como o monômero encontra-se em excesso, a quantidade de PPI formada nas matrizes contendo CuCl₂ será o dobro.

A Figura 2.5 mostra os resultados da análise térmica de amostras de EPDM, EPDM contendo FeCl₃ ou CuCl₂ e blendas de PPI/EPDM. A borracha de EPDM

apresenta um único estágio de perda de massa com perda máxima em aproximadamente 500 °C, sem deixar resíduo. Para as amostras contendo 9 % de FeCl₃ ou CuCl₂ nota-se uma perda de massa já a partir de 100 °C. Como será visto na análise por calorimetria diferencial de varredura, este processo pode ser atribuído a evaporação de água e desidratação do oxidante. Para as blendas, existem três estágios de perda de massa. Os dois primeiros são similares àqueles que ocorrem nas amostras que contém apenas EPDM e oxidante. O terceiro estágio de perda de massa ocorre a partir de 500 °C. Como será visto no Capítulo 3, e conforme a literatura consultada, a decomposição do polipirrol ocorre entre 200 e 700 °C^{14,15}, e portanto o terceiro processo de perda de massa é atribuído à decomposição do polipirrol. Alguns autores verificaram que a presença do polímero condutor melhora a estabilidade térmica da matriz isolante^{16,17}. No caso das blendas de PPI/EPDM a temperatura em que ocorre perda máxima relacionada à decomposição da borracha praticamente não sofre alterações.

Calorimetria diferencial de varredura mostrou que a transição a -45 °C observada para a borracha de EPDM pura praticamente não sofre alteração com a incorporação de FeCl₃ ou CuCl₂, e nem com a presença de polipirrol, Figura 2.6. Isto confirma os resultados obtidos por infravermelho no item 2.3.1 mostrando que os componentes não interagem e que as blendas são imiscíveis. Acima de 100 °C, os termogramas das matrizes contendo agente oxidante e das blendas mostram um pico endotérmico. Testes feitos com CuCl₂ e com a matriz contendo CuCl₂ mostraram que este pico desaparece numa segunda varredura de temperatura, Figura 2.7. Além disso, análise termogravimétrica de matrizes contendo 33 % de CuCl₂, mostraram que a porcentagem de perda de massa que ocorre na faixa de 100 a 140 °C (6-7 %) é praticamente igual ao teor de água presente na matriz (considerando que o CuCl₂ está na forma dihidratada). Este processo endotérmico foi atribuído à desidratação do oxidante.

Uma vez que as propriedades do material final estão fortemente relacionadas ao conteúdo de polipirrol, optou-se por investigar a influência do tamanho de partículas e da concentração do CuCl₂ sobre X_{ppi}, sobre as propriedades mecânicas e sobre a condutividade elétrica das blendas. Além do CuCl₂ proporcionar um melhor rendimento da polimerização, este foi facilmente triturado e peneirado. O FeCl₃ é altamente higroscópico e isto impossibilitou sua trituração e peneiração.

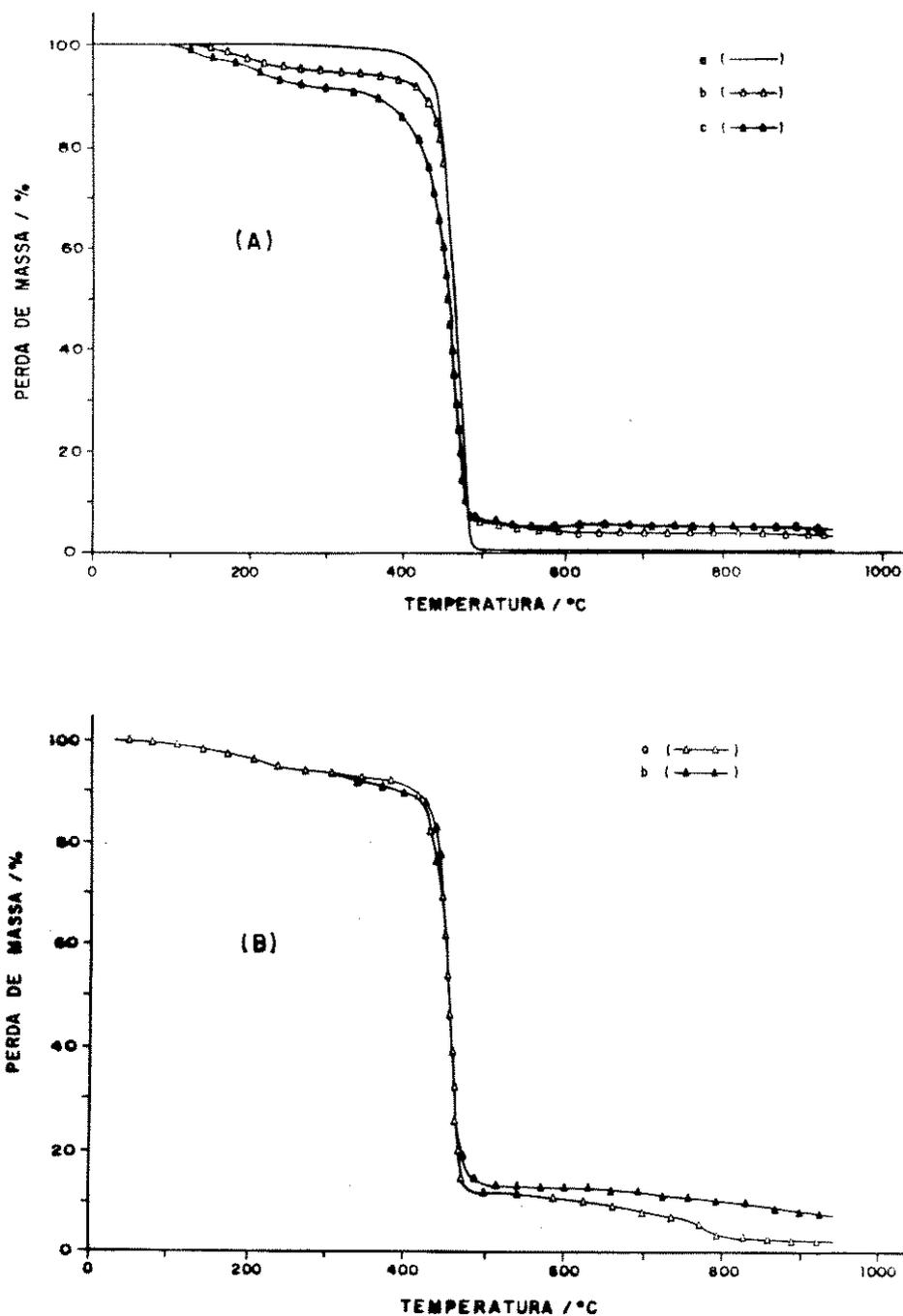


Figura 2.5- (A) Análise termogravimétrica para (a) EPDM puro, EPDM contendo 9 % de (b) FeCl₃ ou (c) CuCl₂. (B) Idem para blendas de PPI/EPDM preparadas a partir de matrizes contendo inicialmente 9 % de (a) FeCl₃ ou (b) CuCl₂. 72 h de polimerização.

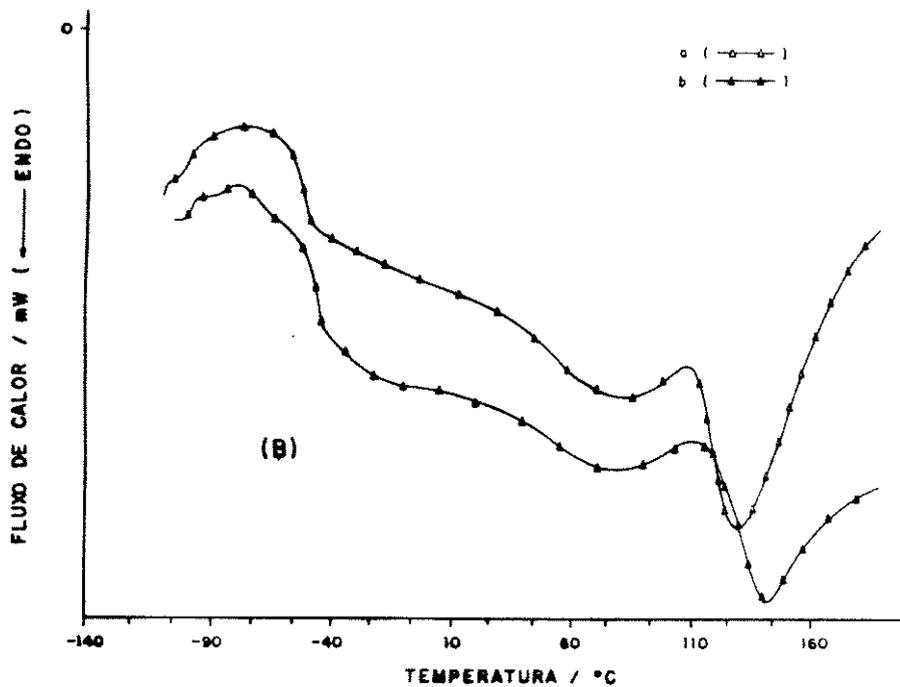
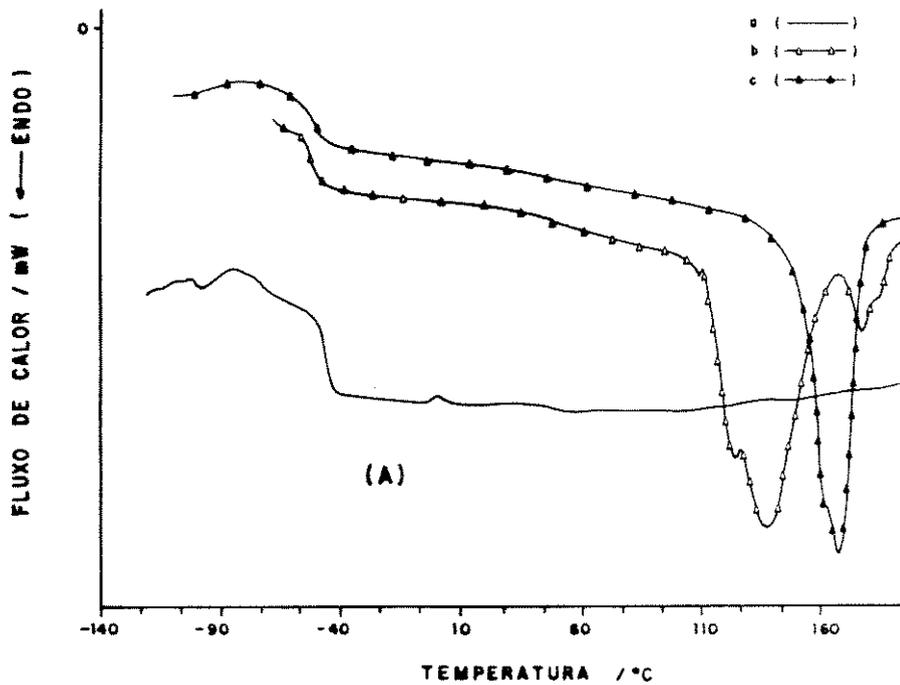


Figura 2.6- (A) Calorimetria diferencial de varredura para (a) EPDM puro, EPDM contendo 9 % de (b) FeCl₃ ou (c) CuCl₂. (B) Idem para blendas de PPI/EPDM preparadas a partir de matrizes contendo inicialmente 9 % de (a) FeCl₃ ou (b) CuCl₂. 72 h de polimerização.

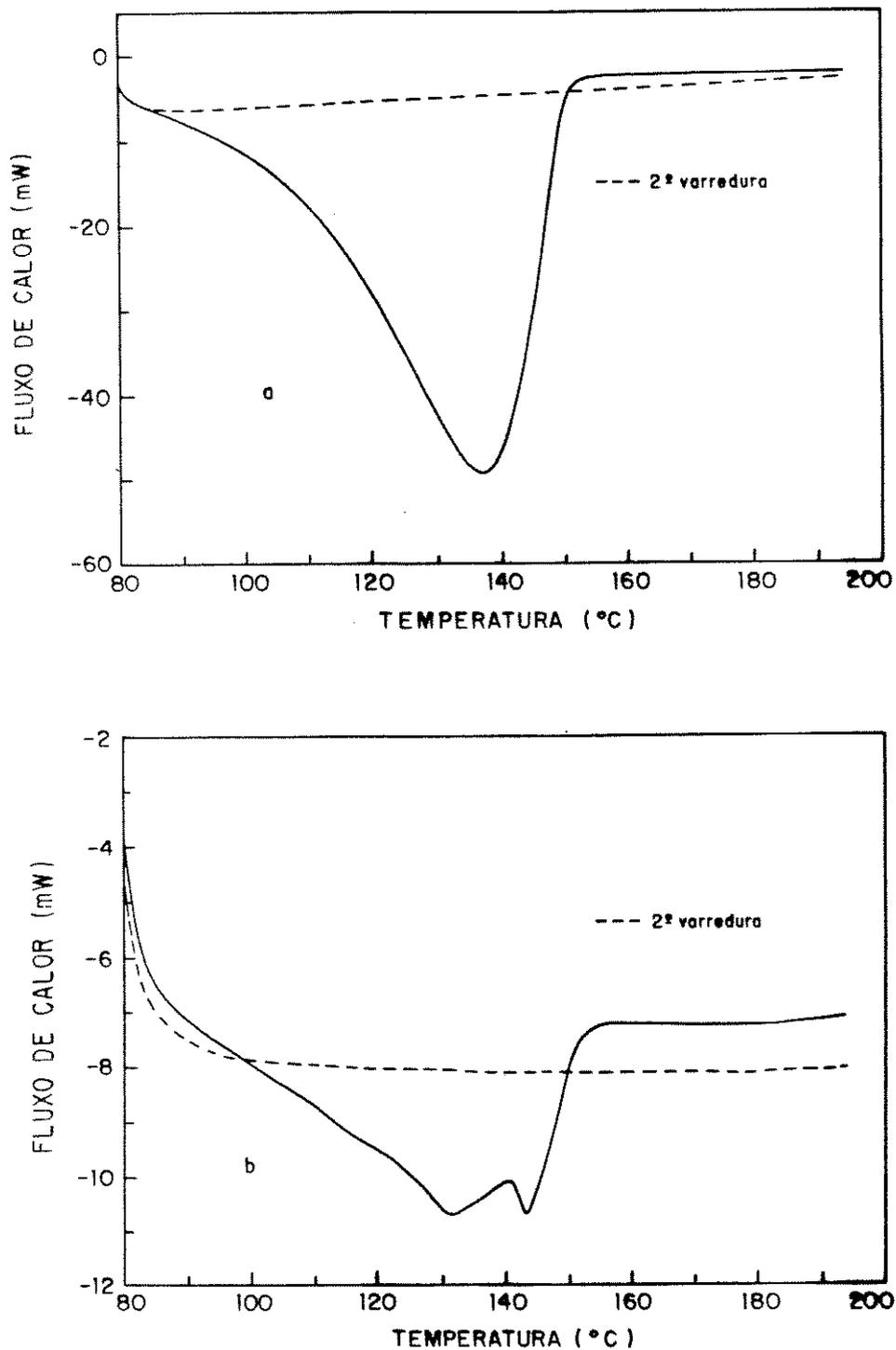


Figura 2.7- Calorimetria diferencial de varredura para (a) CuCl₂ e (b) EPDM contendo 9 % de CuCl₂. Primeira e segunda varreduras de temperatura conforme indicado.

2.3.2.1) Matrizes contendo CuCl_2 com granulometria controlada

Na Figura 2.8 é mostrada X_{ppi} em função do tempo de polimerização em matrizes contendo 9, 23 ou 33 % (m/m) de CuCl_2 com três faixas diferentes de tamanho de partícula. X_{ppi} aumenta com o aumento da concentração de CuCl_2 na matriz, conforme esperado. Com a diminuição do tamanho de partícula do CuCl_2 de 250-149 para $<105 \mu\text{m}$, observou-se, em média, um aumento de X_{ppi} de $2,0 \pm 0,4 \%$, $2,7 \pm 0,5 \%$ e $1,3 \pm 0,3 \%$ nas matrizes contendo 9, 23 e 33 % de CuCl_2 , respectivamente.

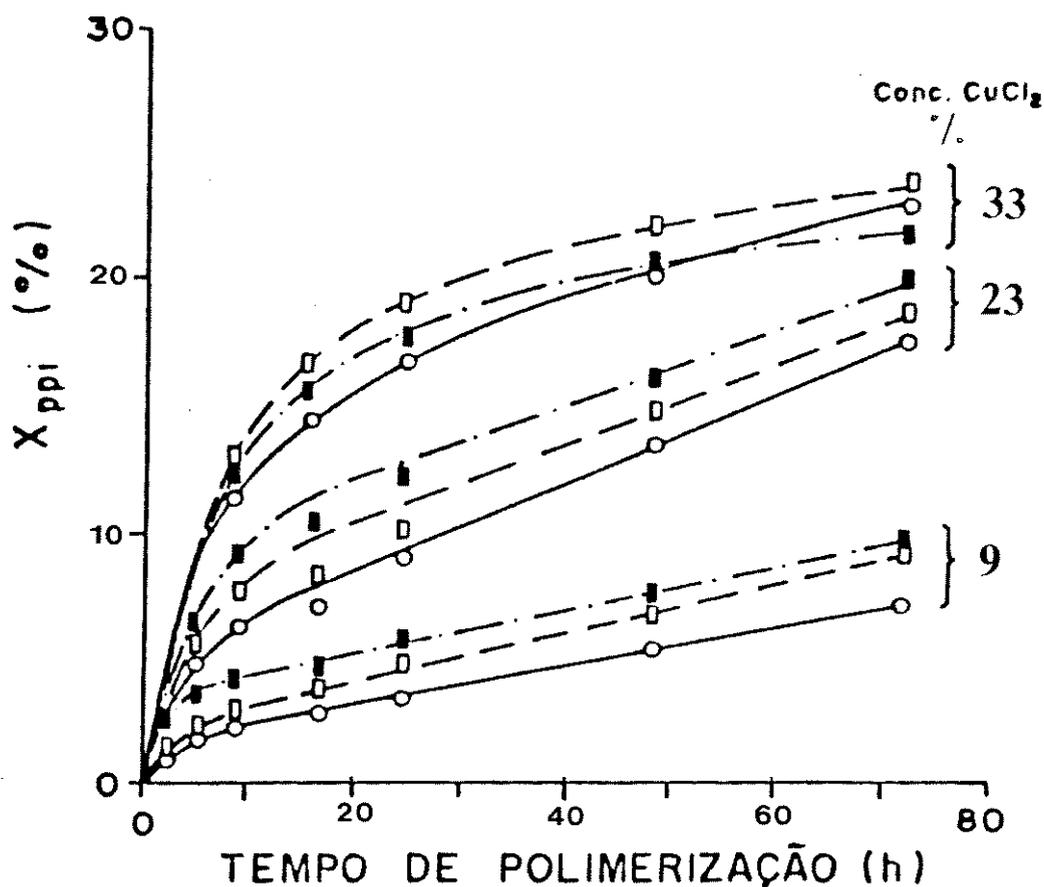


Figura 2.8- Fração em massa de PPI em blendas contendo 9, 23 ou 33 % de CuCl_2 com granulometria 250-149 (—), 149-105 (----) e $<105 \mu\text{m}$ (-.-.-), em função do tempo de polimerização.

A condutividade elétrica das blendas contendo inicialmente 9 ou 23 % de CuCl_2 foi igual a 10^{-10} e $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente, independentemente do tempo de polimerização e do tamanho de partícula do oxidante. Para as blendas contendo 33 %

de CuCl_2 a condutividade foi dependente do tempo de polimerização e do tamanho de partícula do oxidante, Figura 2.9.

Neste caso a condutividade elétrica apresenta valores máximos em 24 h de polimerização. Este comportamento tem sido observado e discutido por outros autores. Miyata e cols. observaram que o valor ótimo do potencial de oxidação (*versus* eletrodo de calomelano saturado) para produzir polipirrol altamente condutor é $\sim 0,50 \text{ V}$ ^{18,19}. Quando o potencial de oxidação de uma solução de FeCl_3 em metanol é controlado pela adição de FeCl_2 antes da reação, a condutividade do polipirrol é da ordem de 200 S.cm^{-1} . No estado de equilíbrio o potencial de oxidação (E) é dado pela equação de Nernst:

$$E = E_0 + (RT/nF)\ln(A_{\text{Ox}}/A_{\text{red}}) \quad (2.1)$$

onde A_{Ox} e A_{red} são as atividades da espécie oxidante (FeCl_3) e redutora (FeCl_2) respectivamente. Durante a reação, a concentração de FeCl_3 diminui enquanto que a de FeCl_2 aumenta. Se a reação não é tão rápida, pode-se assumir que ela ocorre em várias etapas de equilíbrio (um processo quase-estático) onde a equação 2.1 pode ser aplicada. Então, o potencial de oxidação irá diminuir durante a polimerização, e consequentemente polímeros com propriedades elétricas e eletroquímicas distintas serão produzidos.

Do mesmo modo, acredita-se que variações no potencial de oxidação sejam responsáveis pelo comportamento da condutividade em função do tempo de polimerização para as blendas de PPI/EPDM preparadas com CuCl_2 . Outro fator a ser considerado é a redução do PPI formado provocada pelo Cu^+ formado durante a polimerização. Além disso, quando se analisa a superfície das blendas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 2.10, no intervalo de 2 a 24 h de polimerização, a superfície da blenda apresenta partículas esféricas de poucos μm de diâmetro, mas predominantemente há regiões em que estas partículas não são visíveis. Aumentando-se o tempo de polimerização, nota-se um aumento do tamanho das partículas e a superfície chega a ficar completamente coberta por elas. Este tipo de morfologia globular é típica de polipirróis obtidos quimicamente²⁰. Isto desfavorece os contatos entre as cadeias e consequentemente as propriedades condutoras da blenda. As amostras contendo CuCl_2 , sem polipirrol, apresentam morfologia similar ao do EPDM puro, com superfície muito lisa e homogênea.

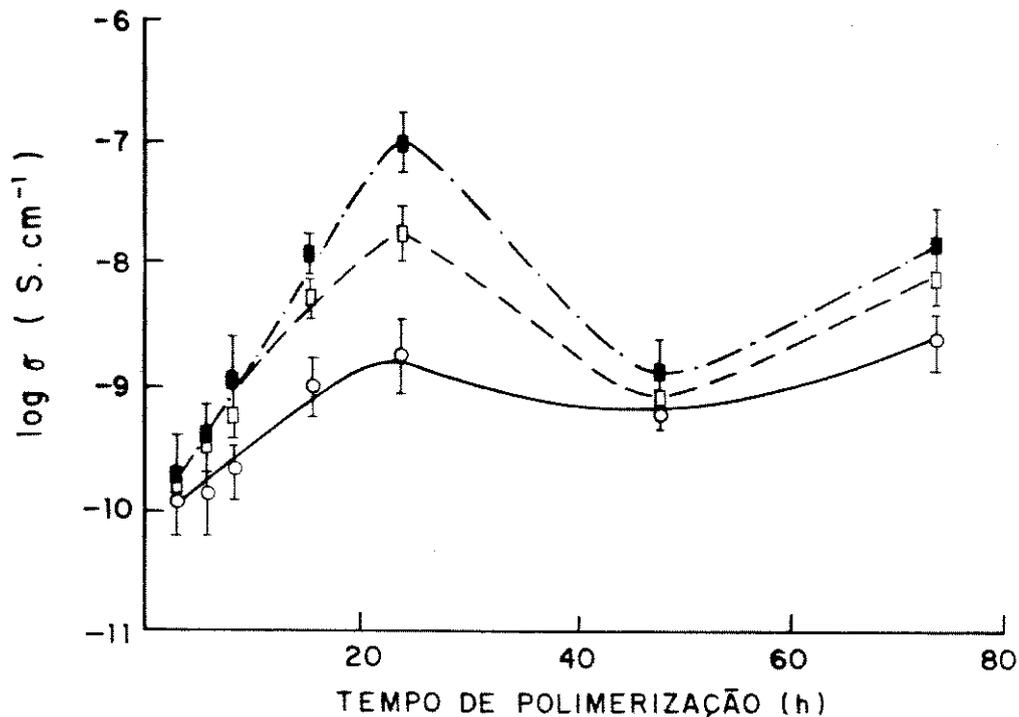
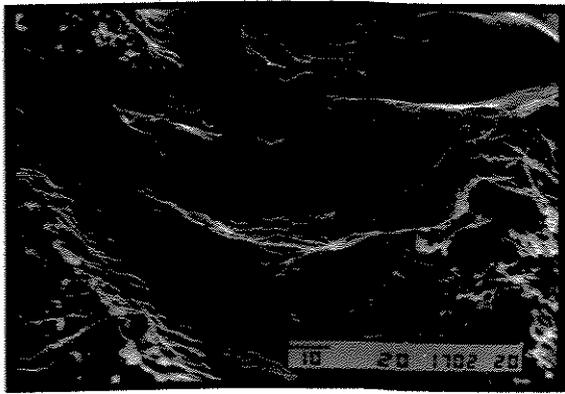
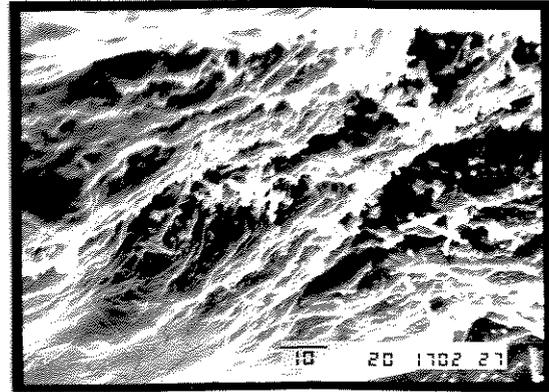


Figura 2.9- Condutividade elétrica em função do tempo de polimerização para blendas de PPI/EPDM contendo inicialmente 33 % de CuCl_2 com granulometria 250-149 (—), 149-105 (----) e $<105 \mu\text{m}$ (-.-.-).

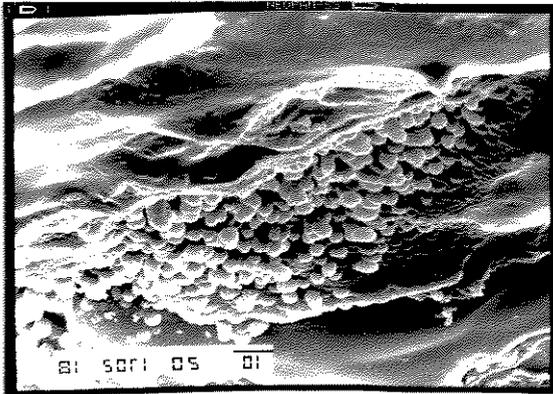
A Figura 2.11 mostra a variação do módulo de elasticidade em função do tempo de polimerização para blendas contendo 23 ou 33 % de CuCl_2 com diferentes granulometrias. Para as blendas contendo 9 % de CuCl_2 o módulo de elasticidade é praticamente constante em todo o intervalo de tempo de polimerização estudado ($\sim 0,5$ MPa) e é independente da granulometria do oxidante. Para as blendas contendo 23 ou 33 % de CuCl_2 o módulo aumenta nos estágios iniciais da polimerização e depois tende a um patamar. O módulo é maior para as blendas contendo 33 % de CuCl_2 . Alguns autores tem observado que quando um polímero condutor é incorporado em uma matriz o material resultante apresenta um comportamento intermediário entre o da matriz pura e o do polímero condutor puro. Os filmes compósitos são mais rígidos que as matrizes^{21,22,23}. O resultado observado na Figura 2.11 é esperado e o aumento do módulo de elasticidade pode ser atribuído ao aumento de X_{ppi} com o tempo de polimerização e com a concentração de oxidante. Este comportamento tem sido atribuído à redução da mobilidade das cadeias do polímero isolante devido a presença do polímero condutor, que atua como uma carga de reforço.



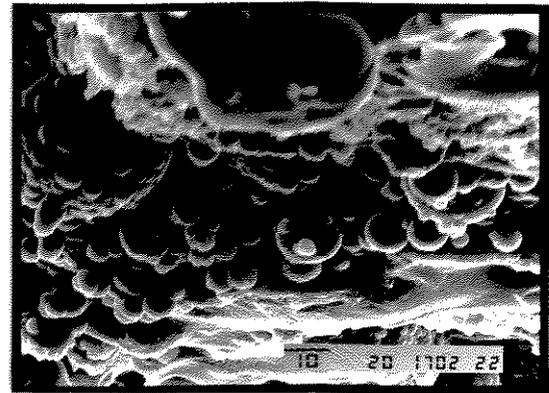
a



b



c



d

Figura 2.10- Microscopia eletrônica de varredura de blendas de PPI/EPDM preparadas a partir de matrizes contendo inicialmente 33 % de CuCl_2 ($< 105 \mu\text{m}$) e tempos de polimerização de (a) 8, (b) 24, (c) 48 e (d) 72 h. A barra representa a escala em μm .

A influência da granulometria do CuCl_2 na condutividade elétrica e no módulo de elasticidade é clara nas blendas contendo 33 % de oxidante. Na Tabela 2.1 são mostrados os valores de X_{ppi} , condutividade elétrica, módulo de elasticidade e tenacidade de blendas contendo 9, 23 ou 33 % de CuCl_2 com diferentes granulometrias, para 24 h de polimerização.

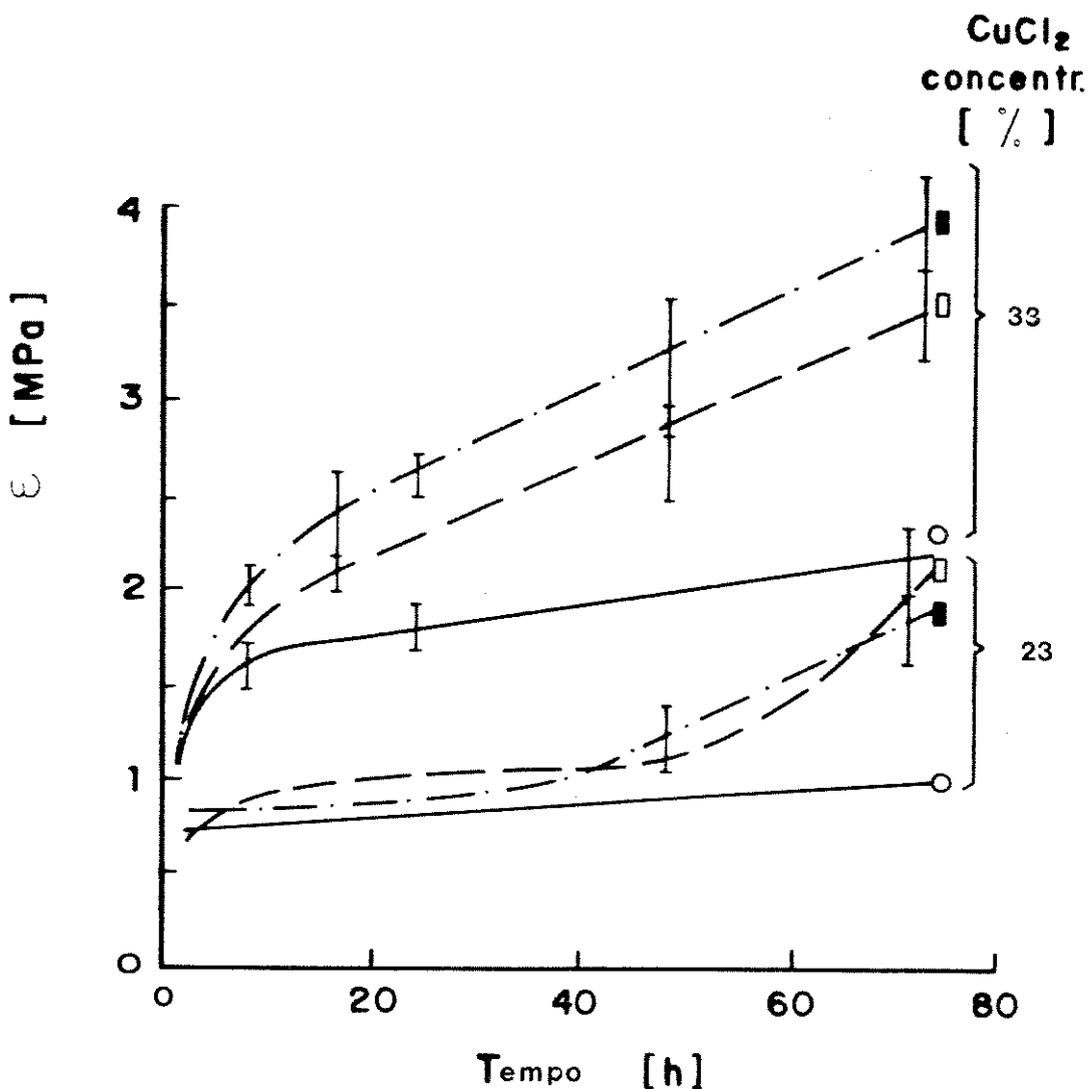


Figura 2.11- Módulo de elasticidade, ϵ , em função do tempo de polimerização para blends de PPI/EPDM contendo inicialmente 23 ou 33 % de CuCl_2 com granulometria 250-149 (—), 149-105 (----) e <105 μm (-.-.-).

As blends obtidas a partir de matrizes contendo 33 % de CuCl_2 apresentam composições similares, mas a condutividade aumenta 2 ordens de grandeza (de 2×10^{-9} para 2×10^{-7} S.cm^{-1}) quando o tamanho de partícula do oxidante diminui. Comparando-se as blends obtidas a partir de matrizes contendo 9, 23 ou 33 % de CuCl_2 com granulometria <105 μm , a condutividade aumenta três ordens de grandeza (de 4×10^{-10} para 2×10^{-7} S.cm^{-1}) com o aumento da concentração do oxidante. No entanto, para a granulometria 250-149 μm a variação na condutividade é de apenas uma ordem de grandeza. Estas variações de condutividade parecem ser devidas ao tamanho de partículas e não à fração em massa de polipirrol na blend, uma vez que diferenças na

composição global das blendas obtidas a partir de matrizes contendo concentrações iguais de oxidante são muito pequenas para explicar os resultados obtidos.

Tabela 2.1- Composição e propriedades de blendas de PPI/EPDM em função da granulometria do CuCl_2 . 24 h de polimerização.

Tamanho Partícula (μm)	X_{PPI} (%)	σ (S.cm^{-1})	ε (MPa)	Tenacidade (J.mm^{-3}) $\times 10^4$	Teor de CuCl_2 (%)
250-149	$3,2 \pm 0,4$	4×10^{-10}	$0,45 \pm 0,09$	$4,9 \pm 0,9$	9
149-105	$4,9 \pm 0,4$	4×10^{-10}	$0,45 \pm 0,05$	$5,4 \pm 0,8$	9
< 105	$5,6 \pm 0,4$	4×10^{-10}	$0,54 \pm 0,06$	$5,2 \pm 0,7$	9
250-149	$8,9 \pm 0,5$	1×10^{-9}	$0,77 \pm 0,08$	$5,6 \pm 0,7$	23
149-105	$9,7 \pm 0,5$	2×10^{-9}	$0,84 \pm 0,06$	6 ± 1	23
< 105	$11,6 \pm 0,5$	2×10^{-9}	$0,9 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,9$	23
250-149	$15,7 \pm 0,3$	2×10^{-9}	$1,8 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,6$	33
149-105	$18,6 \pm 0,3$	1×10^{-8}	$2,1 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$	33
< 105	$16,9 \pm 0,3$	2×10^{-7}	$2,6 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$	33

Com relação ao módulo de elasticidade, para blendas contendo 33 % de CuCl_2 , este varia de $1,8 \pm 0,3$ para $2,6 \pm 0,2$ MPa quando o tamanho de partícula do oxidante diminui de 250-149 para <105 μm . No caso da granulometria <105 μm , o módulo aumenta de $0,54 \pm 0,06$ para $2,6 \pm 0,2$ MPa quando a concentração do oxidante varia de 9 para 33 %. No entanto, para blendas contendo CuCl_2 com granulometria 250-149 μm , a variação no módulo é de $0,45 \pm 0,09$ para $1,8 \pm 0,3$ MPa. Similar à condutividade, o módulo aumenta mais pronunciadamente para blendas contendo oxidante com menor tamanho de partícula.

A tenacidade das blendas praticamente independe do tamanho de partícula do oxidante incorporado. Ela diminui ligeiramente quando a concentração de CuCl_2 é 33%.

Uma vez que a área superficial do agente oxidante com granulometria <105 μm é maior, e que neste método de preparação o monômero encontra-se em excesso, é esperado que a porcentagem de PPI formada seja maior nas blendas com CuCl_2 com menor tamanho de partícula. Isto foi verificado para as blendas preparadas a partir de matrizes contendo inicialmente 9 ou 23 % de CuCl_2 , Figura 2.8. A diminuição do tamanho de partícula possibilita uma melhor distribuição do oxidante e portanto do

polímero condutor na matriz, conforme indicam as micrografias na Figura 2.12. Por microscopia eletrônica de transmissão, é nítida a presença de aglomerados escuros distribuídos na matriz contendo oxidante com granulometria 250-149 ou $< 105 \mu\text{m}$. No entanto, nas matrizes contendo oxidante com granulometria menor os aglomerados são menores e em maior número. Considerando que o polipirrol forma-se sobre o CuCl_2 , os aglomerados visualizados refletem a distribuição do PPI na borracha. Esta distribuição influencia a condutividade elétrica e as propriedades mecânicas.

Na Tabela 2.2 são mostrados os valores do módulo de elasticidade e da tenacidade para filmes de EPDM puro obtidos no misturador de rolos, EPDM contendo CuCl_2 com granulometria $<105 \mu\text{m}$ e para blendas de PPI/EPDM obtidas após 24 h de polimerização com oxidante de granulometria $<105 \mu\text{m}$.

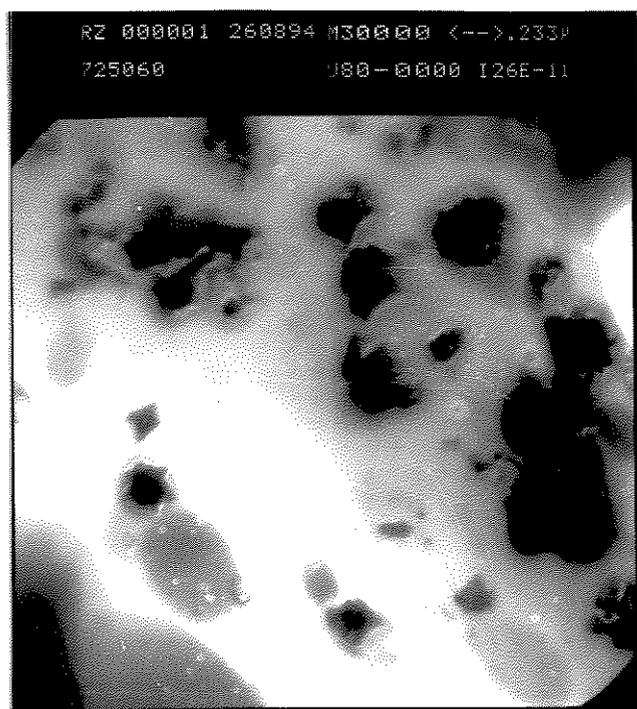
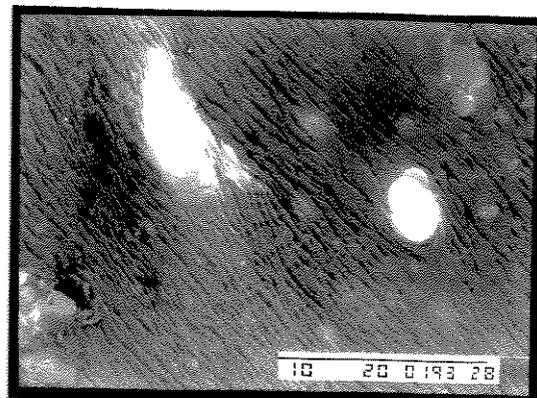
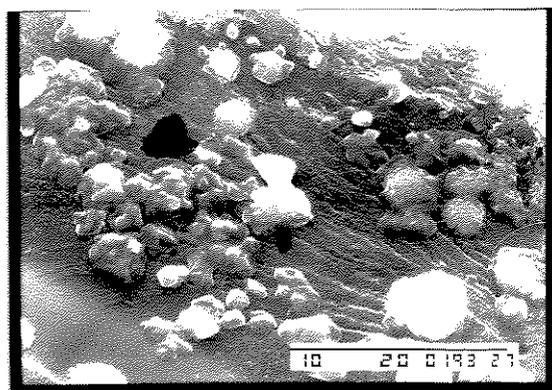
Tabela 2.2- Módulo de elasticidade e tenacidade em função da concentração de CuCl_2 (granulometria $<105 \mu\text{m}$) para EPDM, EPDM/ CuCl_2 e para blendas de PPI/EPDM.

* Valores para blendas de PPI/EPDM. 24 h de polimerização.

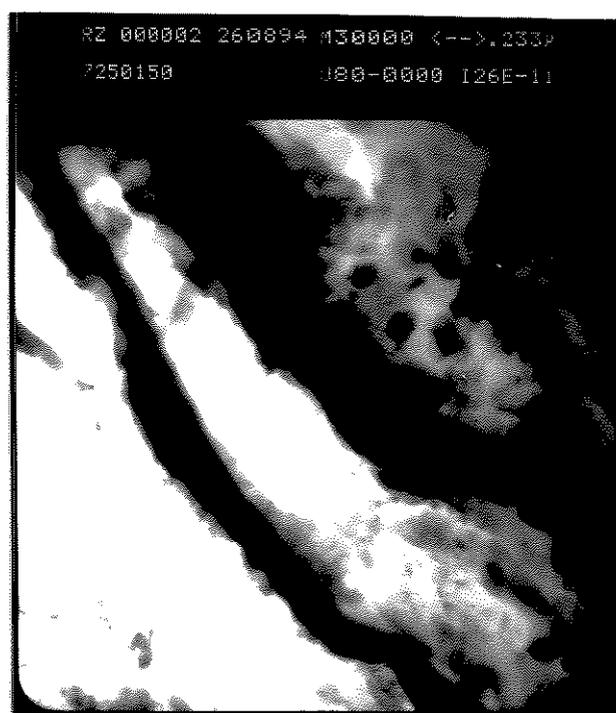
Teor de CuCl_2 (%)	ϵ (MPa)	Tenacidade ($\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$) $\times 10^4$	ϵ (MPa)*	Tenacidade* ($\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$) $\times 10^4$
zero	$0,36 \pm 0,07$	$4,5 \pm 0,8$	----	----
9	$0,33 \pm 0,08$	$6,0 \pm 0,4$	$0,54 \pm 0,06$	$5,2 \pm 0,7$
23	$0,32 \pm 0,03$	$7,6 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,9$
33	$0,21 \pm 0,06$	$5,1 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$

A adição de até 23 % de CuCl_2 praticamente não altera o módulo de elasticidade do EPDM e causa um ligeiro aumento na tenacidade. Para 33 % de CuCl_2 a tenacidade diminui tornando-se aproximadamente igual a do EPDM puro. O módulo diminui em relação ao do EPDM puro. Quando PPI é incorporado, o módulo aumenta e a tenacidade diminui ligeiramente, conforme discutido anteriormente.

Materiais mais fortes e tenazes podem ser obtidos com a reticulação do elastômero. Para tentar melhorar as propriedades mecânicas, matrizes de EPDM contendo CuCl_2 e peróxido de dicumila foram reticuladas e usadas na polimerização do pirrol. Os resultados são discutidos no próximo item.



a



b

Figura 2.12- Microscopia eletrônica de varredura (fotos superiores) e de transmissão (fotos inferiores) de blendas de PPI/EPDM preparadas a partir de matrizes contendo inicialmente 33 % de CuCl_2 com granulometria (a) 250-149 e (b) <105 μm . 72 h de polimerização. A barra representa a escala em μm .

2.3.2.2) Matrizes contendo CuCl_2 reticuladas com peróxido de dicumila

A Figura 2.13 mostra a variação observada no torque com o tempo de cura, a $180\text{ }^\circ\text{C}$, para amostras de EPDM contendo 0,8 ou 3,8 % de peróxido de dicumila. A temperatura de cura e as quantidades de peróxido de dicumila foram determinadas previamente por Guzzo²⁴. Inicialmente o polímero amolece e o torque diminui a um valor mínimo. À medida que ocorre a reticulação o torque aumenta atingindo um patamar. O tempo de cura é determinado multiplicando-se por dois o "t₉₀", que é o tempo onde a curva do torque atinge o patamar. Desta forma, concluiu-se que a reticulação estaria suficientemente completa em 10 minutos. A amostra contendo maior quantidade de peróxido apresentou valores de torque maiores. O aumento da concentração de peróxido causa um aumento da densidade de reticulação do polímero e conseqüentemente da força elástica do material.

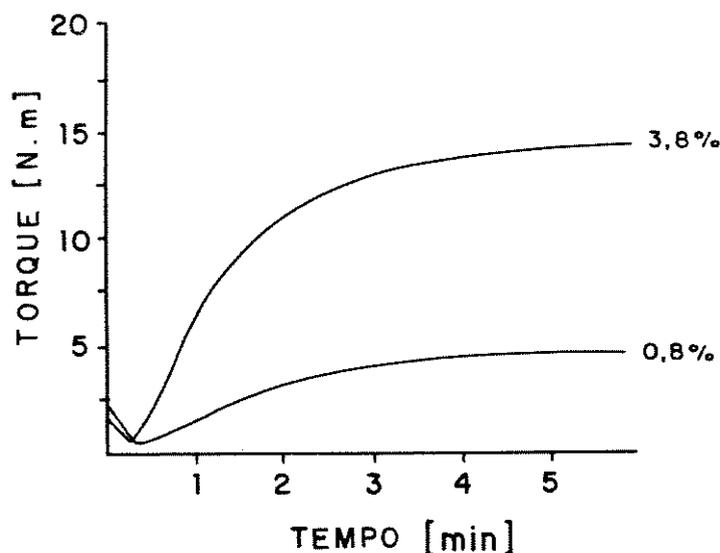


Figura 2.13- Curvas reométricas de EPDM contendo 0,8 ou 3,8 % de peróxido de dicumila, a $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 2.14 é mostrada X_{pp_i} em função do tempo de polimerização em matrizes de EPDM contendo 9 ou 33 % de CuCl_2 (granulometria $<105\text{ }\mu\text{m}$) não reticuladas e reticuladas com 0,8 ou 3,8 % de peróxido de dicumila. Os materiais obtidos a partir de matrizes reticuladas serão denominados aqui semi-IPN. O PPI (cadeia linear) forma-se no interior da matriz reticulada, semelhante às semi-redes-interpenetrantes.

Independentemente do tempo de polimerização, X_{ppi} é menor nas matrizes reticuladas com 3,8 % de peróxido de dicumila. Tal comportamento pode ser atribuído ao intumescimento limitado em matrizes reticuladas.

A condutividade dos semi-IPN preparados a partir de matrizes contendo 9 ou 33 % de $CuCl_2$ (<105 μm) e 0,8 ou 3,8 % de peróxido de dicumila independe do tempo de polimerização e é da ordem de 10^{-10} S.cm⁻¹. O efeito da reticulação das matrizes é melhor visualizado comparando-se os valores de condutividade das blendas e semi-IPN obtidos após 24 h de polimerização, Tabela 2.3.

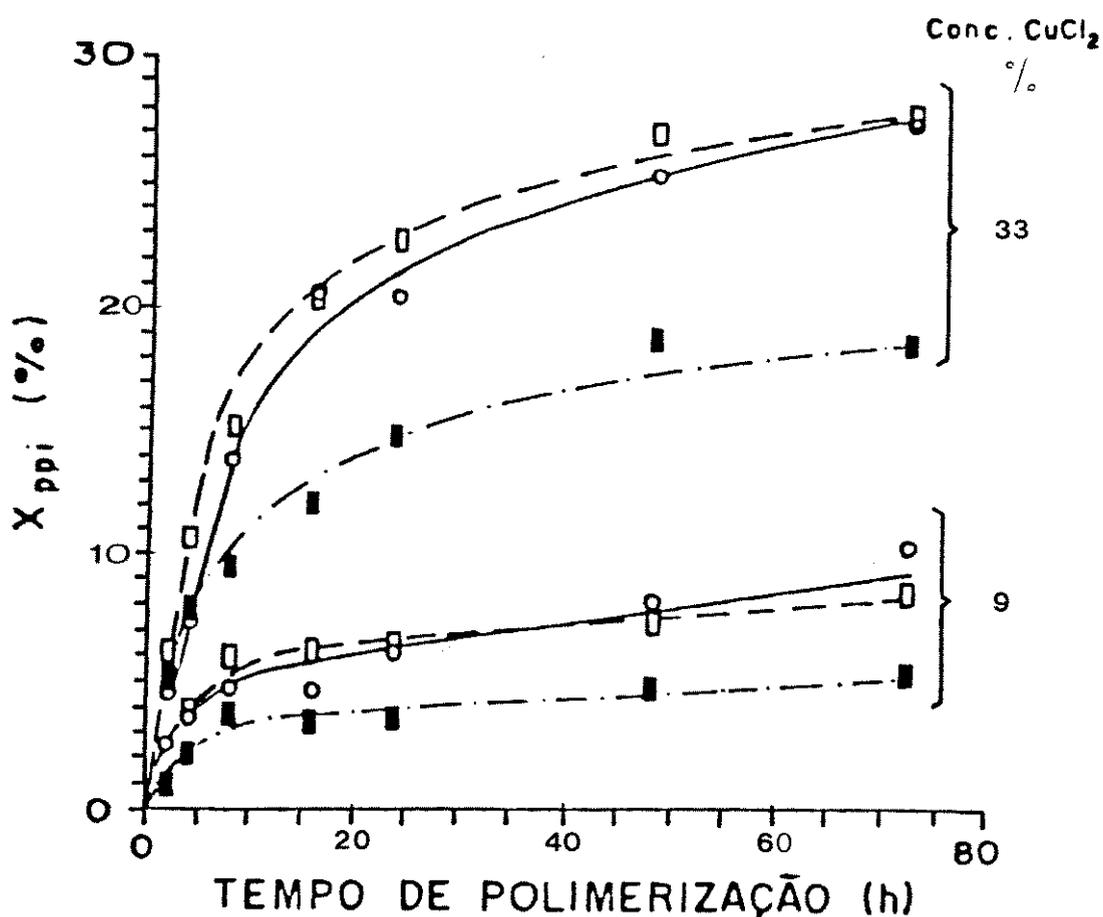


Figura 2.14- Fração em massa de PPI em blendas e semi-IPN de PPI/EPDM em função do tempo de polimerização. Matrizes contendo inicialmente 9 ou 33 % de $CuCl_2$ (<105 μm) e zero (—), 0,8 (----) ou 3,8 % (-.-) de peróxido de dicumila.

Tabela 2.3- Condutividade elétrica de blendas e semi-IPN de PPI/EPDM em função da concentração de CuCl_2 e de peróxido de dicumila. 24 h de polimerização.

Teor de CuCl_2 < 105 μm (%)	Teor de Peróxido (%)	σ (S.cm^{-1})	X_{PPI} (%)
9	zero	4×10^{-10}	$5,6 \pm 0,4$
9	0,8	5×10^{-10}	5,8
9	3,8	5×10^{-10}	3,4
33	zero	2×10^{-7}	$16,9 \pm 0,3$
33	0,8	3×10^{-10}	18,4
33	3,8	1×10^{-10}	12,8

Para os semi-IPN preparados a partir de 9 % de CuCl_2 a condutividade é da mesma ordem de grandeza das blendas ($10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$). Para os semi-IPN preparados a partir de 33 % de CuCl_2 , apesar de X_{PPI} nas blendas e nos semi-IPN obtidos a partir de matrizes reticuladas com 0,8 % de peróxido ser praticamente a mesma, a condutividade do semi-IPN é três ordens de grandeza mais baixa. A condutividade elétrica é uma propriedade que não depende apenas da quantidade de polímero condutor presente na matriz. Analisando-se os semi-IPN por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 2.15, é nítida a presença de poros. Conforme visto no item 2.3.2, com o aquecimento da matriz para promover sua reticulação, mesmo aplicando-se uma pressão, é provável que a água presente no oxidante sofra evaporação originando os poros visualizados na Figura 2.15. Pode-se observar ainda que as bordas dos poros são escuras. Em alguns casos existem partículas escuras no interior dos poros. Foi visto anteriormente que a borracha e o polipirrol são imiscíveis. É coerente imaginar que os poros presentes na matriz possam induzir uma polimerização preferencial do pirrol ao redor dos mesmos. Nestas condições, o contato entre os aglomerados de polipirrol seria prejudicado inibindo a percolação. A distribuição do polímero condutor, e consequentemente a condutividade, seriam comprometidas.

Em termos de propriedades mecânicas, dentro do erro experimental, o módulo de elasticidade dos semi-IPN contendo 9 ou 33 % de CuCl_2 e 0,8 ou 3,8 % de peróxido, comportou-se da mesma maneira que as respectivas blendas. O efeito da reticulação das matrizes é mais pronunciado no caso da tenacidade dos materiais, Figura 2.16.



Figura 2.15- Microscopia eletrônica de transmissão de semi-IPN de PPI/EPDM preparados a partir de matrizes contendo inicialmente 33 % de CuCl_2 ($< 105 \mu\text{m}$) e 0,8 % de peróxido de dicumila. 24 h de polimerização. A barra representa a escala em μm .

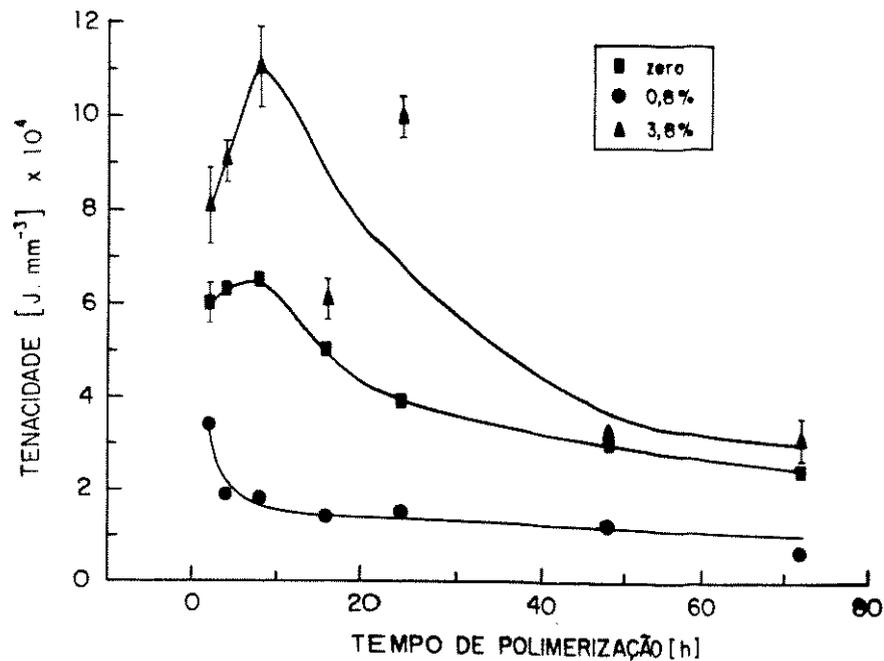


Figura 2.16- Tenacidade de blendas e semi-IPN de PPI/EPDM em função do tempo de polimerização. Matrizes contendo inicialmente 33 % de CuCl_2 ($< 105 \mu\text{m}$) e zero, 0,8 ou 3,8 % de peróxido de dicumila.

Para os materiais contendo 9 % de CuCl_2 o comportamento é idêntico ao mostrado na Figura 2.16. Os semi-IPN preparados a partir de matrizes reticuladas com 3,8 % peróxido de dicumila são mais tenazes que as blendas até 48 h de polimerização. Depois deste tempo, sua tenacidade é praticamente igual a das blendas. Nestas condições de síntese, a reticulação favoreceu as propriedades mecânicas. Contudo, a condutividade elétrica foi prejudicada. É interessante notar que as blendas e os semi-IPN (3,8 % de peróxido de dicumila) apresentam um máximo de tenacidade em 8 h de polimerização. Este comportamento pode estar relacionado à presença de oligômeros de polipirrol nos estágios iniciais da polimerização. Estes atuam como plastificante, tornando o material mais tenaz.

Os semi-IPN obtidos a partir de matrizes reticuladas com 0,8 % de peróxido de dicumila são menos tenazes que as blendas, independentemente do tempo de polimerização. Nos estágios iniciais da polimerização a tenacidade diminui e depois tende a um patamar. Este comportamento é esperado uma vez que o polipirrol incorporado torna o material mais frágil. No entanto, esperar-se-ia que matrizes reticuladas, independentemente da quantidade de peróxido usada, originassem semi-IPN com tenacidade igual ou superior a das blendas, mas não menor, como observado. Desta forma, supôs-se que a concentração de radicais livres originados para promover a reticulação da matriz é inferior a de O_2 presente na mesma, podendo ocorrer degradação termo-oxidativa ao invés de reticulação. Para tentar verificar a ocorrência de degradação, matrizes contendo 9 % de CuCl_2 ($< 105 \mu\text{m}$) e 0,8 ou 3,8 % de peróxido de dicumila foram reticuladas por diferentes tempos a 180°C . Estas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, Figura 2.17.

O espectro do EPDM contendo CuCl_2 e peróxido de dicumila antes da reticulação, Figura 2.17a, mostra bandas características da borracha na região de 2900 cm^{-1} , em 1458 , 1375 e 721 cm^{-1} já atribuídas no item 2.3.1, e também bandas em 1153 , 872 769 e 702 cm^{-1} referentes ao Dicumil 40. Há uma banda larga na região de 3300 e um alargamento da banda em 1458 cm^{-1} , que poderiam ser atribuídos tanto a presença do CuCl_2 como do Dicumil 40, uma vez que nos espectros destes compostos (Figuras 2.17c e d) aparecem bandas intensas nestas regiões.

Após o aquecimento por 10 minutos, Figura 2.17b, aparece uma banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} , e a banda na região de 3300 cm^{-1} torna-se mais intensa. Estas absorções podem ser atribuídas a grupos $-\text{OH}$ originários da decomposição térmica do peróxido, segundo as reações que serão apresentadas no Capítulo 3.

Independentemente do tempo de aquecimento usado para promover a reticulação (10, 20 ou 30 minutos), da quantidade de peróxido adicionada (0,8 ou 3,8 %) e da presença ou não do CuCl_2 , verificou-se que as mudanças nos espectros de infravermelho são as mesmas, ou seja, com o aquecimento aparece a banda em 1600

cm^{-1} e a intensidade da banda em 3300 cm^{-1} aumenta. Estes resultados indicam que a probabilidade de ocorrer algum processo de degradação térmica ou oxidativa é pequena, ou sua intensidade não é perceptível pela técnica de infravermelho.

EPDM contendo 9 % de CuCl_2 ($<105 \mu\text{m}$) e 0,8 ou 3,8 % de peróxido de dicumila, reticuladas por 10, 20 ou 30 minutos a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, foram submetidas a ensaios de tensão-elongação. Para as amostras contendo 0,8 % de peróxido de dicumila a tenacidade foi praticamente constante (em torno de $1,5 \pm 0,4 \times 10^{-4} \text{ J.mm}^{-3}$) independentemente do tempo de cura. Já para as amostras contendo 3,8 % de peróxido de dicumila, a tenacidade aumentou de $2,3 \pm 0,4 \times 10^{-3}$ para $5 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ J.mm}^{-3}$ com o aumento do tempo de cura de 10 para 30 minutos. Estes resultados são bastante interessantes porque revelam que com 10 minutos de aquecimento a reticulação ainda não se completou, embora as curvas reométricas mostradas anteriormente indicassem o contrário. Pode-se atingir valores ótimos com respeito às propriedades mecânicas quando tempos de cura maiores são empregados, como será visto no Capítulo 3.

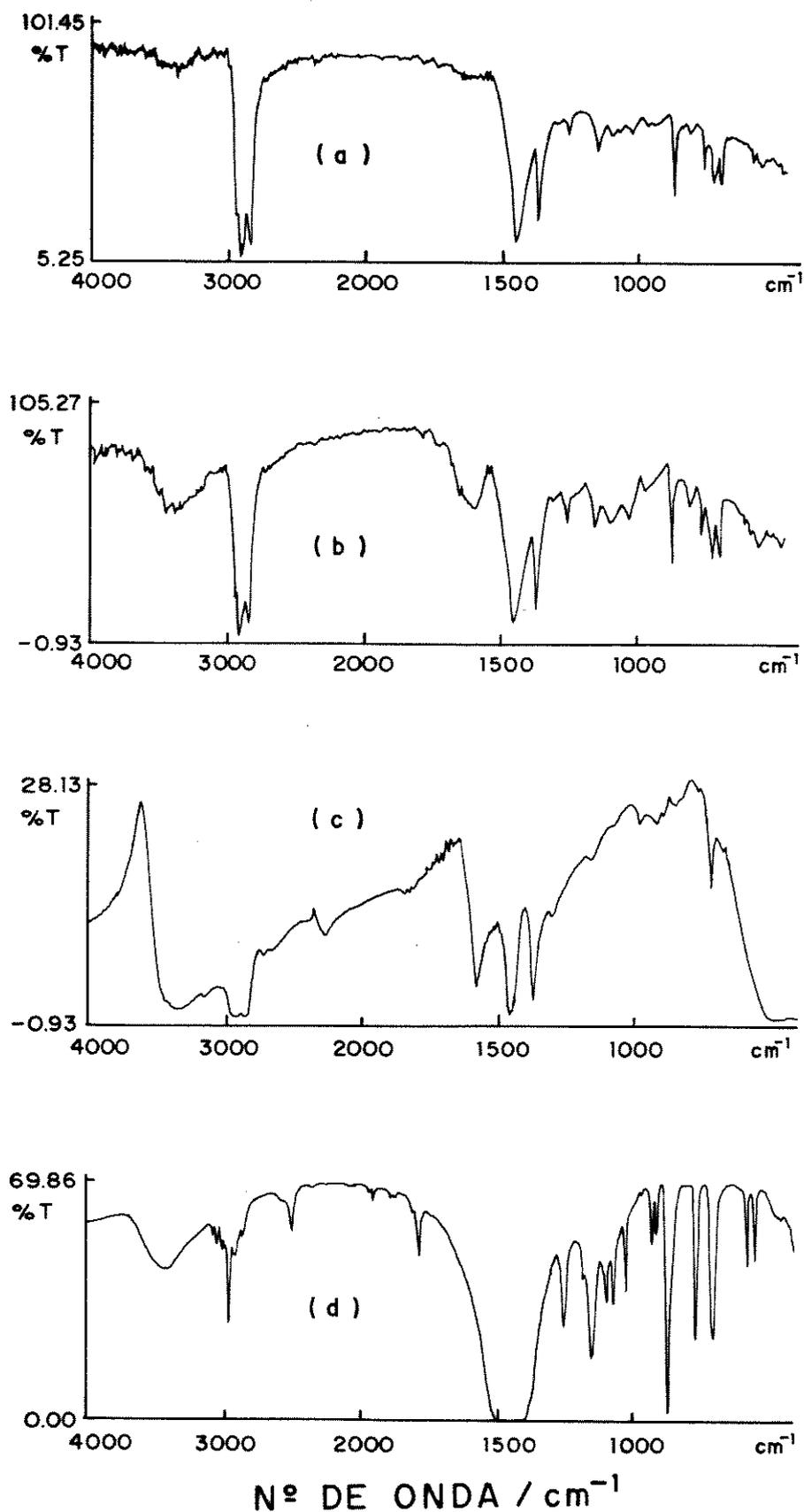


Figura 2.17- Espectros de infravermelho de EPDM contendo 9 % de CuCl_2 ($< 105 \mu\text{m}$) e 3,8 % de peróxido de dicumila (Dicup 40) antes da reticulação (a) e após reticulação por 10 minutos (b) obtidos usando-se um acessório ATR. Idem para CuCl_2 em Nujol (c) e Dicup 40 (d) na forma de pastilha de KBr.

2.4) CONCLUSÕES

A síntese de blendas de PPI/EPDM a partir da mistura de soluções do agente oxidante e do EPDM é de difícil reprodutibilidade devido à imiscibilidade entre os componentes. Esta limitação levou ao desenvolvimento de uma nova metodologia de preparação. Esta consistiu em incorporar mecanicamente o agente oxidante na forma de pó ao elastômero, seguida da exposição aos vapores de pirrol. A condutividade elétrica, composição e propriedades mecânicas das blendas são dependentes da concentração e do tamanho de partícula do oxidante incorporado. Condutividades da ordem de 10^{-7} S.cm⁻¹ foram obtidas. O método é interessante pois possibilita a síntese do material em larga escala.

A utilização de matrizes contendo agente oxidante e reticuladas com peróxido de dicumila originou semi-IPN com condutividade elétrica mais baixa (10^{-10} S.cm⁻¹). Este efeito está relacionado à presença de microporos nas matrizes. Durante a reticulação, apesar das matrizes serem submetidas à pressão, o aquecimento favorece a saída de água presente no oxidante, originando matrizes porosas. Polipirrol forma-se preferencialmente ao redor destes poros prejudicando a percolação entre os aglomerados do polímero condutor. Este problema talvez pudesse ser contornado com o uso de oxidantes anidros, em um trabalho futuro, ou como será visto no Capítulo 3.

2.5) BIBLIOGRAFIA

- ¹ L.B. Coleman; Rev. Sci. Instrum., **46**, (1975), 1125.
- ² J. Haslam, H.A. Willis, D.C.M. Squirrel; "Identification and Analysis of Plastics", Heyden, 2^a ed., Londres, 1981.
- ³ D.O. Hummel; "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", **2**, Part a/I, Carl Hanser Verlag, 2^a ed., VCH Verlagsgesellschaft, 1978.
- ⁴ V. Mano, M.I. Felisberti, M.-A. De Paoli; Anais da 16^a Reunião Anual da SBQ, Caxambu, QM-34.
- ⁵ M.C. Quintas, M.I. Felisberti, M.-A. De Paoli, Anais da 15^a Reunião Anual da SBQ, Caxambu, IC-57.
- ⁶ R. Yosomiya, M. Hirata, Y. Haga, H. An, M. Seki; Makromol. Chem., Rapid Commun., **7**, (1986), 697.
- ⁷ M. Narisawa, K. Ono, K. Murakami; Polymer, **30**, (1989), 1540.
- ⁸ O. Sumita, A. Fukuda, E. Kuze; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **18**, (1980), 877.
- ⁹ M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz, J.Bargon; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **23**, (1985), 1687.
- ¹⁰ C.A. Ferreira, S. Aeiyaeh, M. Delamar, P.C. Lacaze; J. Electroanal. Chem., **284**, (1990), 351.
- ¹¹ A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant; J. Chem. Phys., **83**, (1985), 5923.
- ¹² A. Mohammadi, I. Lundstrom, O. Ingnas, W.R. Salaneck; Polymer, **31**, (1990), 395.
- ¹³ A. Mohammadi, I. Lundstrom, O. Ingnas; Synth. Met., **41-43**, (1991), 381.
- ¹⁴ M. Arca, E. Arca, A. Yildiz, O. Guven; J. Mater. Sci. Lett., **6**, (1987), 1013.
- ¹⁵ B. Sun, J.J. Jones, R.P. Buford, M. Skyllas-Kazacos; J. Mater. Sci., **24**, (1989), 4024.
- ¹⁶ A. O Patil, S. Datta, R.D. Lundberg; Polym. Prepr., **31**, (1990), 456.
- ¹⁷ H.S.O. Chan, T.S.A. Hor, P.K.H. Ho, K.L. Tan, B.T.G. Tan; J. Macromol. Sci.-Chem., **A27**, (1990), 1081.
- ¹⁸ S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch; Synth. Met., **31**, (1989), 311.
- ¹⁹ Y.E. Whang, J.H. Han, T. Motobe, T. Watanabe, S. Miyata; Synth. Met., **45**, (1991), 151.
- ²⁰ T.H. Chao, J. March; J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **26**, (1988), 743.
- ²¹ Y. Chen, R. Qian, G. Li, Y. Li; Polym. Commun., **32**, (1991), 189.
- ²² X. Bi, Q. Pei; Synth. Met., **22**, (1987), 145.
- ²³ O. Niwa, M. Kakuchi, T. Tamamura; Polym. J., **19**, (1987), 1293.
- ²⁴ M. Guzzo; "Degradação Foto-Oxidativa da Borracha de EPDM Vulcanizada", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, 1990, Campinas, SP.

CAPÍTULO 3

SEMI-IPN DE POLIPIRROL/EPDM PREPARADOS A PARTIR DO INTUMESCIMENTO DE EPDM RETICULADO EM SOLUÇÃO DO OXIDANTE OU NO MONÔMERO

3.1) INTRODUÇÃO

No Capítulo 2 semi-IPN de PPI/EPDM foram preparados a partir da incorporação mecânica do oxidante e do agente de cura à borracha. Promoveu-se a reticulação da borracha, que posteriormente foi tratada com pirrol. Os semi-IPN (preparados a partir de EPDM reticulados com 3,8 % de peróxido de dicumila) apresentaram propriedades mecânicas similares às das blendas preparadas nas mesmas condições (matrizes sem agente de cura), mas a condutividade elétrica foi três ordens de grandeza mais baixa.

Outra metodologia de síntese passou a ser investigada. Conforme será visto nos itens seguintes, semi-IPN foram preparados a partir do intumescimento de matrizes de EPDM reticuladas em solução do oxidante (ou monômero) seguida da exposição aos vapores do monômero (ou contato com solução do oxidante). Esta metodologia permitiu a incorporação de sílica e caolim, e ainda de agentes estabilizantes nas matrizes. O efeito da adição destas cargas sobre a condutividade elétrica e propriedades mecânicas foi estudado empregando-se um planejamento quimiométrico. O efeito da adição de estabilizantes foi investigado por análise térmica e medidas de condutividade elétrica em função do tempo de envelhecimento das amostras a 80 °C.

3.2) PARTE EXPERIMENTAL

Reticulação da borracha de EPDM

Matrizes de EPDM contendo 2,9; 4,8 ou 6,5 % (m/m) de peróxido de dicumila (Dicup 40) foram preparadas em um misturador de dois rolos mantido a 50°C. As velocidades de rotação dos rolos foram 19 e 23 r.p.m., respectivamente. Estas foram reticuladas por 10, 20 ou 30 min.. A densidade de reticulação das amostras foi determinada por ensaios de intumescimento em cicloexano. Amostras com massa ~0,35g foram cobertas com cicloexano em frascos tampados. De duas em duas horas estas foram removidas, secas em papel de filtro e rapidamente pesadas. Após oito horas as amostras atingiram massa constante. Estas foram secas a vácuo e pesadas para determinação das frações sol e gel.

Intumescimento de EPDM reticulado em THF contendo FeCl₃

EPDM contendo 2,9; 4,8 ou 6,5 % (m/m) de peróxido de dicumila reticulado por 20 min. foram imersas em soluções de FeCl₃ em THF (0,67; 1,64; 3,22; 4,76 e 9,09 % m/m). Acompanhou-se gravimetricamente a cinética de intumescimento das amostras. Após 6 h as matrizes atingiram massa constante. Estas foram secas em papel de filtro e pesadas rapidamente para determinação da razão de intumescimento. As amostras

foram secas a vácuo e a quantidade de FeCl_3 incorporada foi determinada por fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDXRF Spectrace 5000 Tracor XRay). Padrões foram preparados por incorporação mecânica, em misturador de rolos a 50°C , de quantidades exatamente conhecidas de FeCl_3 em matrizes contendo 2,9; 4,8 ou 6,5% de peróxido de dicumila.

Semi-IPN de PPI/EPDM

EPDM contendo 2,9; 4,8 ou 6,5 % de peróxido de dicumila e reticulado por 20 min. foi imerso em solução de FeCl_3 em THF (1,64; 3,22 ou 4,76 % m/m) por 24 h. As amostras intumescidas foram expostas aos vapores de pirrol por 26 h, a temperatura ambiente.

Semi-IPN contendo sílica e caolim

De acordo com a Tabela 3.1, amostras de EPDM contendo peróxido de dicumila, sílica e caolim foram preparadas em misturador de rolos a 50°C e reticuladas por 20 min.. Estas foram imersas em solução 4,76 % (m/m) de FeCl_3 em THF por 24 h. As amostras intumescidas foram expostas aos vapores de pirrol por 26 h a temperatura ambiente.

Sílica (Rhodia) e caolim (Satintone SP-33) foram usados tal qual.

Semi-IPN preparados por intumescimento inicial da matriz em monômero

EPDM contendo 2,9; 4,8 ou 6,5 % de peróxido de dicumila e reticulado por 20 min. foi intumescido com pirrol por 24 h a temperatura ambiente. Estes foram imersos em solução aquosa 4 M de FeCl_3 por 4 h. Os semi-IPN foram lavados exaustivamente com água destilada e secos com papel absorvente. O mesmo procedimento foi seguido para EPDM reticulado com 3,5 % de peróxido de dicumila e contendo 14 % (m/m) de sílica e 14 % (m/m) de caolim.

Pirrol (Aldrich) foi destilado a vácuo.

Semi-IPN contendo agentes estabilizantes

EPDM contendo 3,5 % de peróxido de dicumila, 14 % de sílica, 14 % de caolim, 0,07 % de Irganox 1076®, octadecil-3(3',5'-diterbutil-4'-hidroxifenil) propionato, e 0,55 % de Tinuvin 327®, 2(2'-hidroxi-3',5'-diterbutilfenil)-5-clorobenzotriazol, foi preparado em misturador de rolos a 50°C e reticulado por 20 min.. Os estabilizantes foram fornecidos pela Ciba Geigy. Este foi imerso em solução 4,76 % de FeCl_3 em THF por 24 h. As matrizes intumescidas foram expostas aos vapores de pirrol por 26 h a temperatura ambiente. Semi-IPN contendo ou não os estabilizantes foram envelhecidos termicamente a $80\pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h num forno

(Miniforno Super Chef Arno) sob atmosfera ambiente. Medidas de condutividade foram feitas em intervalos de 1 h para as primeiras 8 h.

Tabela 3.1- Valores das variáveis usadas no planejamento quimiométrico com os respectivos níveis* xP' , xS' e xC' , e as quantidades de peróxido de dicumila, P, sílica, S, e caolim, C.

* As quantidades P, S e C foram calculadas a partir das equações:

$xP' = (P-3,5)/0,7$; $xS' = (S-14)/6$; $xC' = (C-14)/6$, estipulando-se que as quantidades mínimas e máximas de cada variável seriam: $2,0 < P < 6,5$; $0 < S < 25$ e $0 < C < 25$.

Nº do Ensaio	P (%)	S (%)	C (%)	xP'	xS'	xC'
1	4,2	20	20	+1	+1	+1
2	2,8	20	20	-1	+1	+1
3	4,2	8	20	+1	-1	+1
4	2,8	8	20	-1	-1	+1
5	4,2	20	8	+1	+1	-1
6	2,8	20	8	-1	+1	-1
7	4,2	8	8	+1	-1	-1
8	2,8	8	8	-1	-1	-1
9	3,5	14	14	0	0	0
10	3,5	14	14	0	0	0
11	3,5	14	14	0	0	0
12	3,5	14	14	0	0	0
13	3,5	14	14	0	0	0
14	4,7	14	14	1,732	0	0
15	2,3	14	14	-1,732	0	0
16	3,5	24	14	0	1,732	0
17	3,5	3,6	14	0	-1,732	0
18	3,5	14	24	0	0	1,732
19	3,5	14	3,6	0	0	-1,732

Procedimentos e Equipamentos Gerais

A condutividade elétrica foi medida conforme o método de Coleman previamente descrito no Capítulo 2. Ensaios de tensão-elongação foram feitos conforme descrito no Capítulo 2, porém a velocidade de deslocamento do travessão foi $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

A reticulação das amostras foi feita em uma prensa hidráulica e um sistema de aquecimento Jasco HP-3 a 180°C, usando uma pressão de ~ 9 MPa.

Os semi-IPN foram secos a vácuo, por no mínimo 48 h, antes de serem caracterizados.

X_{PPi} foi determinada por análise elementar feita em um analisador elementar Perkin Elmer CHN 2400. Espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer 1600 com acessório ATR-6 Jasco. Espectros de difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro XD-3A Shimadzu com radiação do cobre K α em 30 KV e 20 mA, e ângulos de 5 a 50°. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram feitas em microscópios eletrônicos Jeol JS-T300 e Zeiss CEM 902, respectivamente. Para microscopia eletrônica de transmissão, as amostras foram cortadas em um ultramicrótomo Leica Reichert & Jung FC4E, sob N₂ líquido, para obter filmes de 60 nm de espessura. Para microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram metalizadas com Au em evaporador Hitachi HUS-4GB. Análise termogravimétrica foi feita em um analisador térmico Du Pont 990 usando argônio ou ar sintético como gases de purga. Determinações gravimétricas foram feitas em uma balança analítica Mettler H54AR de precisão $\pm 0,00002$ g.

3.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

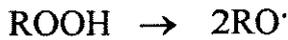
3.3.1) Reticulação do EPDM

Um dos primeiros materiais a ser reticulado com peróxido foi a borracha natural em 1915. A partir de 1950 estes agentes de reticulação começaram a ser mais utilizados na indústria devido à possibilidade de curar borrachas como EPM (copolímeros de etileno-propileno), EPDM, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), borracha natural, silicone, e além disso termoplásticos como polietileno e poli(cloreto de vinila)¹.

Embora uma grande variedade de peróxidos orgânicos seja conhecida, somente são usados como agentes reticulantes aqueles capazes de formar radicais livres que possam abstrair átomos de hidrogênio de uma ligação C-H. Eles podem ser agrupados de acordo com sua estrutura básica em quatro classes: peróxidos de dialquila, peróxi-cetais, peróxi-ésteres e peróxidos de diacila. Em geral, peróxidos de dialquila produzem melhores estados de cura e conferem melhores propriedades físicas ao material final. Desta classe, o peróxido de dicumila é o mais usado¹.

O mecanismo proposto na reticulação de elastômeros de etileno-propileno por peróxidos considera que o processo é iniciado pela decomposição térmica do peróxido, gerando radicais que abstraem átomos de hidrogênio da cadeia polimérica, de acordo com as reações²:

a) Decomposição térmica do peróxido:



b) Formação do radical polimérico:



c) Reticulação:

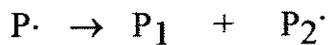


d) Terminação:

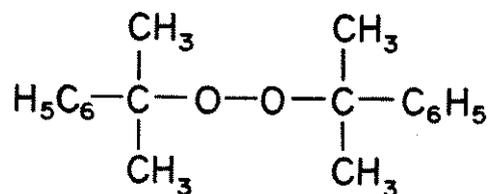
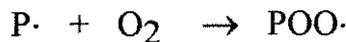
d.1) Recombinação:



d.2) Cisão β :



Os radicais $\text{P}\cdot$ também podem ser suprimidos pela reação com O_2 gerando radicais hidroperoxílicos:



Peróxido de dicumila

A reticulação se completa quando radicais poliméricos combinam entre si (reação c). Idealmente o peróxido se decompõe em dois fragmentos. Para um polímero saturado espera-se uma reticulação para cada molécula de peróxido. No entanto, é possível que estes radicais se combinem sem gerar uma reticulação ou reduzam a eficiência da reticulação através de cisões β (reações d) ou pela formação de reticulações trifuncionais. No EPDM existem dois sítios sujeitos a abstração de hidrogênio por peróxido: hidrogênios de carbonos terciários (no propileno) e hidrogênios alílicos (na olefina). Tipo e quantidade de dieno, razão entre os

monômeros e a própria distribuição da massa molecular têm influência sobre a eficiência da reticulação².

A Figura 3.1 mostra o comportamento da deformação e da tensão de ruptura para matrizes de EPDM reticuladas com 2,9; 4,8 ou 6,5 % de peróxido de dicumila em função do tempo de cura. A quantidade de peróxido foi estipulada considerando-se os resultados obtidos previamente por Guzzo². Nestes casos o comportamento do módulo de elasticidade é praticamente constante com a variação do tempo de cura, apresentando os seguintes valores: $E = 0,68 \pm 0,09$; $1,0 \pm 0,1$ e $1,3 \pm 0,3$ MPa para matrizes reticuladas com 2,9; 4,8 e 6,5 % de peróxido de dicumila, respectivamente. Ao contrário, analisando-se a Figura 3.1, nota-se que a deformação e a tensão de ruptura das amostras reticuladas com 2,9 % de peróxido aumentam quando o tempo de cura varia de 10 para 20 min.. Com a variação do tempo de cura de 20 para 30 min., estas grandezas permanecem praticamente constantes. No caso das amostras reticuladas com 4,8 % de peróxido a deformação e a tensão de ruptura alcançam valores máximos no tempo de cura igual a 20 min.. Para amostras reticuladas com 6,5 % de peróxido de dicumila observa-se um comportamento inverso daquele apresentado pelas amostras contendo 2,9 % de peróxido. A deformação e a tensão de ruptura se mantêm praticamente constantes com a variação do tempo de cura de 10 para 20 min., e depois há uma queda quando este aumenta de 20 para 30 min..

A partir destes resultados concluiu-se que o melhor tempo de cura é 20 min. e que a faixa de concentração adequada de peróxido de dicumila deve estar entre 2,9 e 6,5 % para que sejam obtidas matrizes com propriedades mecânicas otimizadas.

É interessante observar ainda o comportamento da tensão e da deformação de ruptura para as amostras reticuladas por 20 min. em função da concentração de peróxido de dicumila, Figura 3.2. Estes resultados apresentam uma concordância muito boa com os encontrados na literatura^{3,4,5,6,7,8,9}. A deformação de ruptura de elastômeros diminui com o aumento do grau de reticulação. Já a tensão de ruptura atinge valores máximos a baixos graus de reticulação e então diminui rapidamente com o aumento deste. Os efeitos indesejáveis verificados com o aumento do grau de reticulação são, em parte, devido à heterogeneidade em M_x (massa molecular média numérica entre os nós do reticulado) ou ao pequeno espaçamento entre os nós, que atuam como pontos de tensão na cadeia. Estas cadeias altamente tensionadas rompem primeiro originando defeitos que aceleram a ruptura do material³.

A densidade de reticulação das amostras de EPDM contendo 2,9; 4,8 ou 6,5 % de peróxido de dicumila e reticuladas por 10, 20 ou 30 min. foi determinada a partir de ensaios de intumescimento em cicloexano.

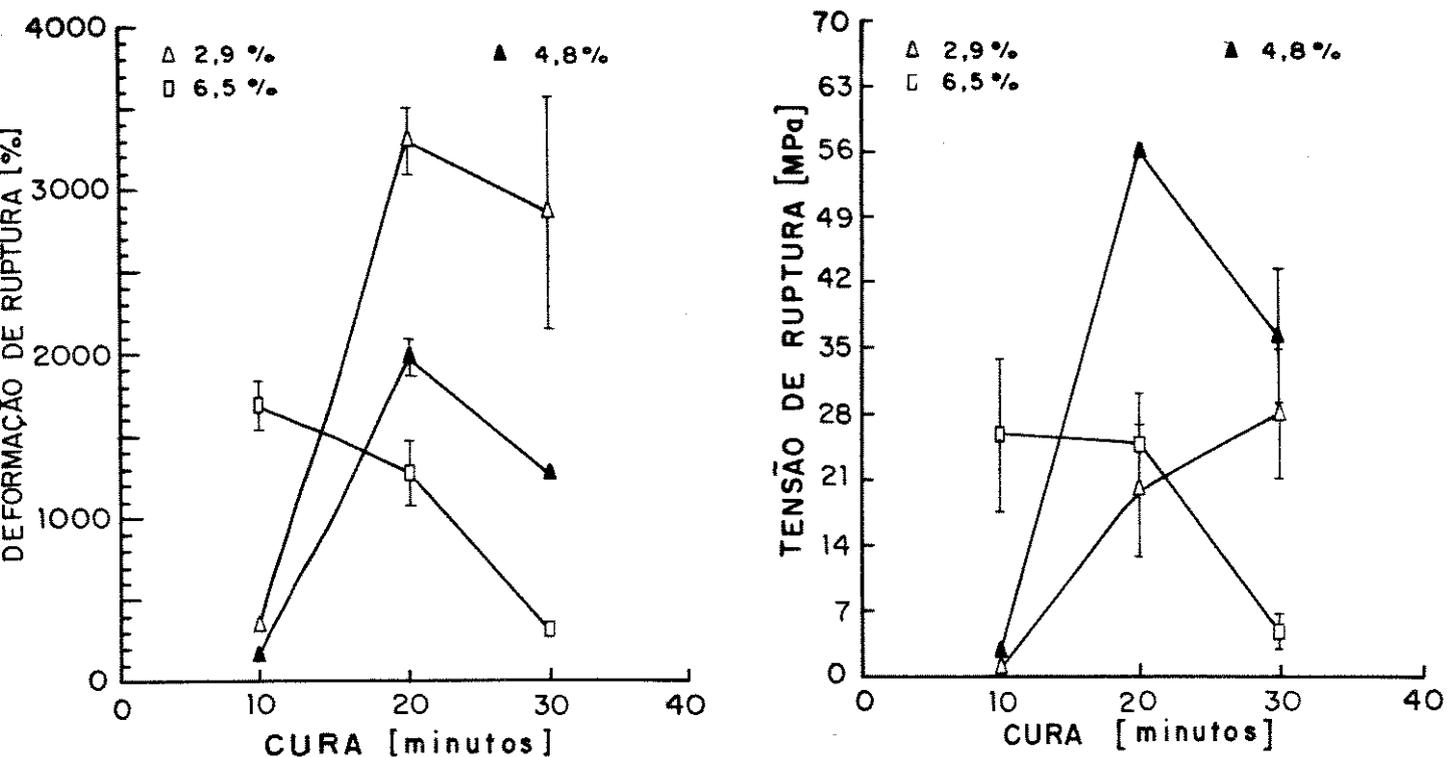


Figura 3.1- Propriedades mecânicas de matrizes de EPDM contendo 2,9; 4,8 ou 6,5 % de peróxido de dicumila em função do tempo de cura.

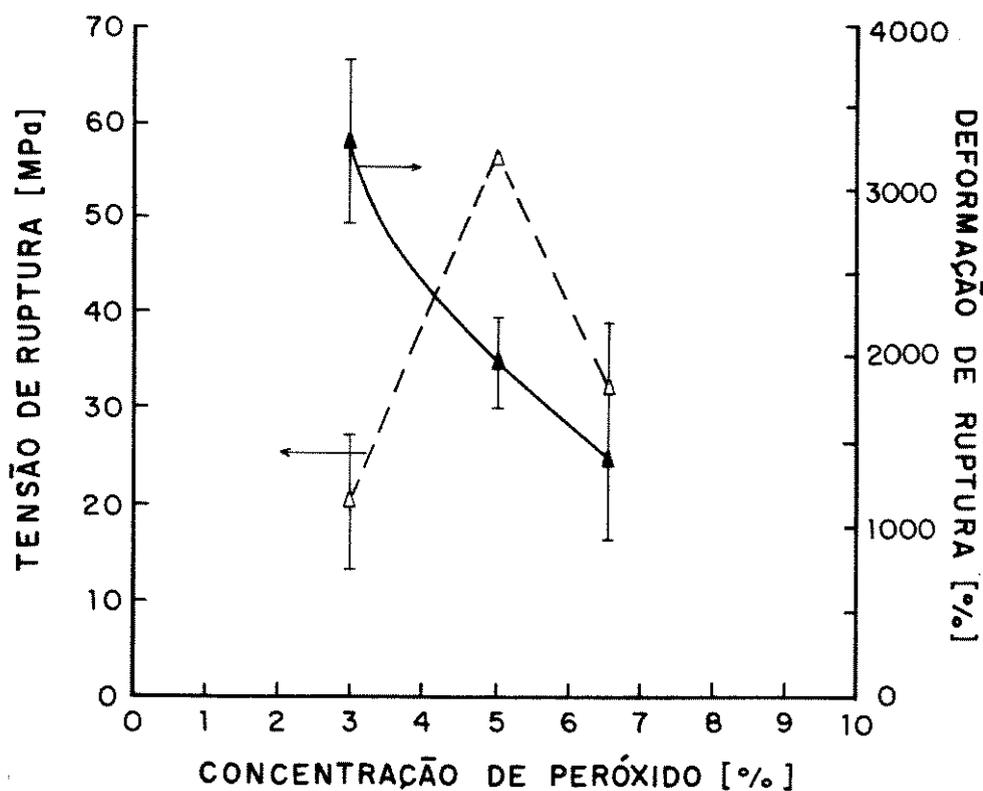


Figura 3.2- Comportamento da tensão e da deformação de ruptura para matrizes de EPDM reticuladas por 20 min. em função da concentração de agente reticulante.

O primeiro passo na dissolução de um polímero é o intumescimento. No caso de materiais reticulados é um passo único, uma vez que as cadeias não podem ser separadas devido às reticulações. Intumescimento é acompanhado por um aumento no volume do polímero. De acordo com a teoria de Flory-Huggins da termodinâmica de polímeros em solução, assume-se que a mistura ocorre sem trocas no volume total do sistema. Através desta afirmação, pode-se escrever a equação 3.1 para o volume total do polímero intumescido, V_s , em termos da massa original do polímero, W_0 , da massa do polímero intumescido, W_s , e da densidade do polímero, ρ_2 , e do solvente, ρ_1 ¹⁰.

$$V_s = W_0/\rho_2 + (W_s - W_0)/\rho_1 \quad (3.1)$$

Considerando a termodinâmica do sistema em equilíbrio, pode-se dizer que o potencial químico do sistema diminui pela mistura solvente/polímero. Entretanto, as cadeias são forçadas a adquirir conformações não favoráveis como consequência do intumescimento, e uma reação elástica aumenta o potencial químico. No equilíbrio, a resultante é zero e a situação é definida pela concentração do polímero no equilíbrio. Esta concentração, descrita por Flory, é representada pela equação 3.2, onde V_1 é o volume molar do solvente, κ_1 é o parâmetro de interação polímero/solvente e v é a densidade de reticulação. v é igual a ρ_2/M_x onde M_x é a massa molecular média numérica entre nós do reticulado¹⁰.

$$-\ln(1-c) + c + \kappa_1 c^2 = (V_1 v) (c^{1/3} - c/2) \quad (3.2)$$

A concentração no equilíbrio é dada pela equação 3.3:

$$c = W_0/\rho_2 V_s \quad (3.3)$$

A cinética de intumescimento foi acompanhada gravimetricamente, pesando-se as amostras após 2, 4, 6 e 24 h de contato com o solvente. Em todos os casos verificou-se que após 6 h as massas permaneceram praticamente constantes, indicando o equilíbrio. Calculou-se M_x e v , mostradas na Tabela 3.2, considerando-se $\kappa_1 = 0,35$ e $\rho_2 = 0,865 \text{ g.cm}^{-3}$ ^{1,11}.

Com o aumento do tempo de cura a densidade de reticulação das amostras aumenta, independentemente da quantidade de peróxido adicionada. Nota-se ainda que, para o tempo de cura de 10 min. a densidade de reticulação passa de $(0,11 \pm 0,01) \times 10^{-4}$ para $(0,22 \pm 0,01) \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ quando a concentração de peróxido de dicumila aumenta de 2,9 para 6,5 %. Este comportamento foi observado por Crespi e col. havendo uma boa concordância dos resultados¹². Para amostras reticuladas por 20 e

30min. a densidade de reticulação apresenta valores máximos para as amostras contendo 4,8% de peróxido. Este comportamento mostra que concentrações de peróxido muito abaixo ou muito acima de 4,8 % não são adequadas e podem promover uma reticulação ineficiente. No caso das amostras contendo 2,9% de peróxido a quantidade de agente reticulante pode ser insuficiente para promover uma reticulação eficiente e no caso das amostras contendo 6,5% de peróxido pode ocorrer cisão de cadeias paralelamente à reticulação. Esta proposição parece ser coerente quando se analisa a fração gel das amostras, Tabela 3.3.

Para os tempos de cura de 20 e 30 min. a fração gel das amostras contendo 4,8 % de peróxido é maior que a das amostras contendo 2,9 ou 6,5 %. Isto mostra que nestas amostras (com 2,9 ou 6,5 % de peróxido) existe um maior número de cadeias de polímero que são dissolvidas pelo cicloexano durante o intumescimento. Estas cadeias são originárias de uma reticulação ineficiente (caso de amostras com 2,9 % de peróxido) e de cisões (amostras com 6,5 % de peróxido).

Tabela 3.2- Densidade de reticulação ($\text{mol.cm}^{-3} \times 10^4$), v , e massa molecular média numérica entre nós do reticulado ($\text{g.mol}^{-1} \times 10^{-4}$), M_x , de amostras de EPDM em função da quantidade de peróxido de dicumila e do tempo de cura.

Propriedade	t cura = 10 min.	t cura = 20 min.	t cura = 30 min.	Teor de Peróxido (%)
v	$0,11 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,03$	2,9
v	$0,07 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,7$	$1,0 \pm 0,1$	4,8
v	$0,22 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,1$	$0,59 \pm 0,08$	6,5
M_x	8 ± 1	$8,3 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,2$	2,9
M_x	13 ± 4	$1,4 \pm 0,9$	$0,9 \pm 0,1$	4,8
M_x	$4,0 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,2$	6,5

Tabela 3.3- Fração gel de amostras de EPDM reticuladas em função do tempo de cura e da quantidade de peróxido de dicumila.

t cura = 10 min.	t cura = 20 min.	t cura = 30 min.	Teor de Peróxido (%)
$0,59 \pm 0,05$	$0,81 \pm 0,09$	$0,82 \pm 0,02$	2,9
$0,67 \pm 0,06$	$0,94 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,05$	4,8
$0,87 \pm 0,02$	$0,875 \pm 0,005$	$0,83 \pm 0,02$	6,5

3.3.2) Intumescimento de matrizes de EPDM reticuladas com THF contendo FeCl₃

A Figura 3.3 mostra a razão de intumescimento, no equilíbrio, de amostras de EPDM contendo 2,9; 4,8 ou 6,5 % de peróxido de dicumila em função da concentração da solução de FeCl₃/THF. A razão de intumescimento foi calculada usando-se a equação 3.4, onde q é a razão de intumescimento e c é a concentração no equilíbrio, mostrada anteriormente e dada pela equação 3.3 ¹³.

$$q = 1/c \quad (3.4)$$

O intervalo de concentrações das soluções de FeCl₃/THF foi estipulado considerando-se a necessidade de polimerização do monômero na matriz e a saturação da solução. Com concentrações abaixo de 0,67% não há a formação de PPI, como será visto no item 3.3.3. Concentrações acima de 9,09% fornecem soluções supersaturadas.

Nota-se que, independentemente da quantidade de peróxido presente nas amostras, a razão de intumescimento diminui com o aumento da concentração de FeCl₃ e depois atinge um valor constante. Este comportamento é esperado, uma vez que a presença do FeCl₃ atua no sentido de reduzir a solubilidade do EPDM em THF.

A Figura 3.4 mostra a curva de calibração obtida a partir de fluorescência de raios-X de energia dispersiva para amostras de EPDM contendo quantidades conhecidas de FeCl₃. A partir desta curva determinou-se a concentração de FeCl₃ nas amostras submetidas ao intumescimento, Tabela 3.4. A quantidade de FeCl₃ incorporada aumenta com o aumento da concentração da solução de 0,67 para 1,64% de FeCl₃ em THF, independentemente da quantidade de peróxido de dicumila usada na reticulação da borracha. Para concentrações maiores ou igual a 1,64%, a quantidade de FeCl₃ incorporada é dependente do grau de reticulação do EPDM. Para amostras reticuladas com 2,9% de peróxido de dicumila, a quantidade de FeCl₃ é praticamente constante (~7%). Para amostras reticuladas com 4,8% de peróxido de dicumila, a quantidade de FeCl₃ incorporada aumenta quando a concentração da solução passa de 3,22 para 4,76%, e depois torna-se praticamente constante. Para as amostras reticuladas com 6,5% de peróxido, há um ligeiro aumento da quantidade de FeCl₃ incorporada quando a concentração da solução de FeCl₃/THF passa de 1,64 para 3,22%. Neste caso, observa-se um outro aumento quando a concentração da solução varia de 4,76 para 9,09%.

É interessante notar que, no caso das soluções mais diluídas (0,67; 1,64 e 3,22%) a concentração de FeCl₃ é maior para as amostras reticuladas com 2,9 % de peróxido de dicumila.

Este comportamento bastante aleatório é difícil de ser explicado apenas considerando-se as diferenças de razão de intumescimento.

Tabela 3.4- Porcentagem de FeCl_3 incorporada em amostras de EPDM reticuladas após intumescimento em soluções de FeCl_3/THF em função do teor de peróxido de dicumila usado na reticulação.

Peróxido = 2,9 %	Peróxido = 4,8 %	Peróxido = 6,5 %	Conc. solução de FeCl_3/THF (%)
$3,8 \pm 0,6$	1,1	0,92	0,67
7,1	$3,2 \pm 0,8$	$2,1 \pm 0,1$	1,64
7,4	$4,0 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,6$	3,22
6,1	$6,8 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,3$	4,76
7,5	6 ± 1	7 ± 1	9,09

Observa-se ainda que a quantidade de FeCl_3 presente nas matrizes é pequena, se comparada às quantidades que podem ser incorporadas por mistura mecânica.

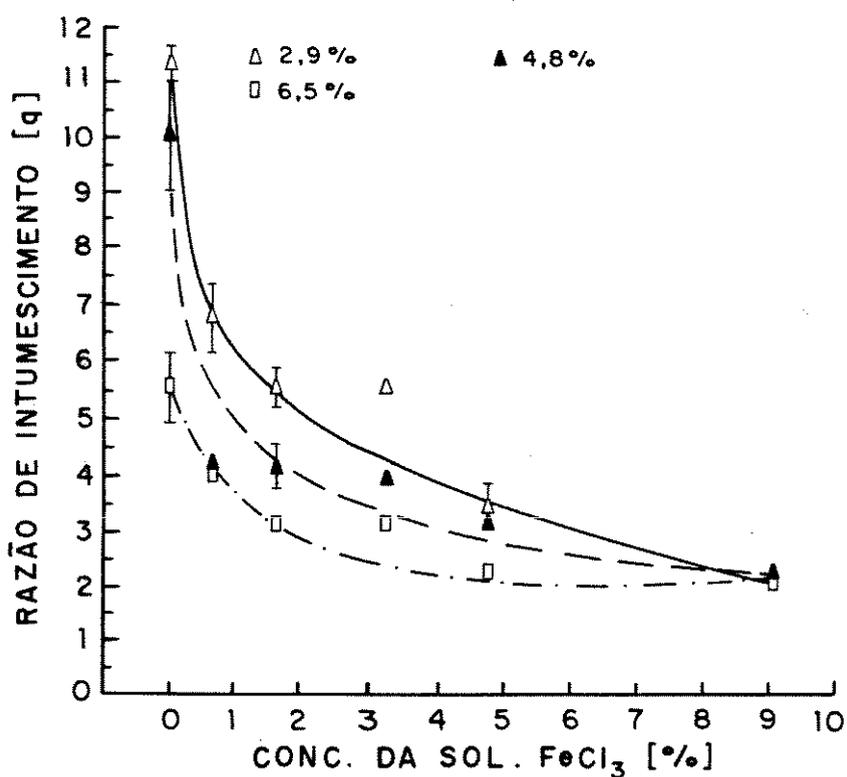


Figura 3.3- Razão de intumescimento de matrizes de EPDM com diferentes densidades de reticulação em função da concentração da solução de FeCl_3/THF usada para o intumescimento.

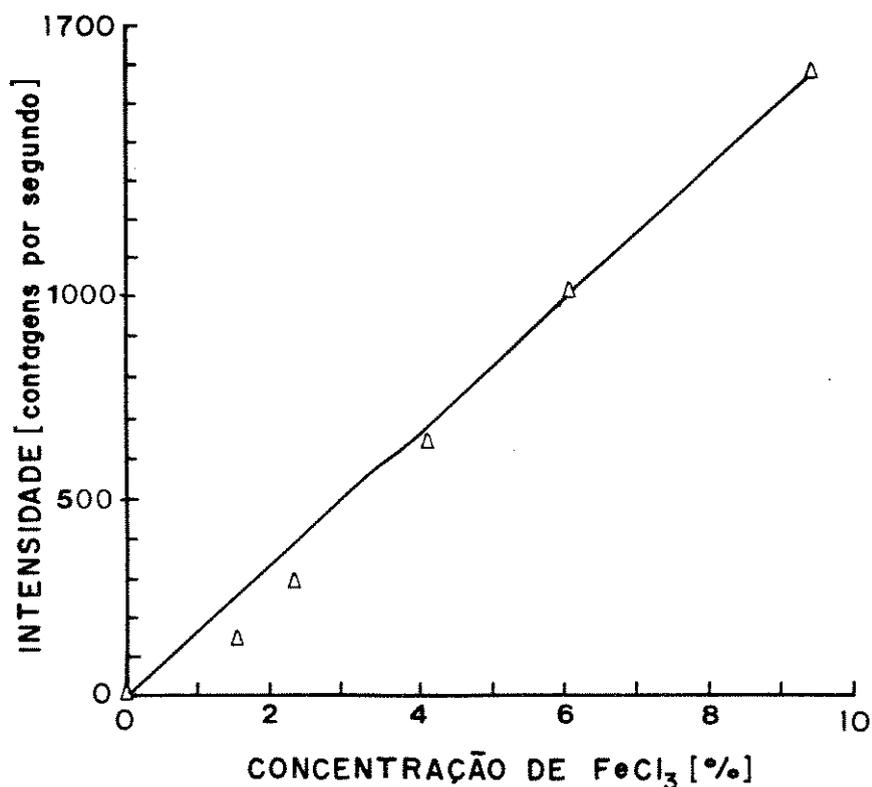


Figura 3.4- Curva de calibração para FeCl₃ em matrizes de EPDM, obtida a partir de fluorescência de raios-X de energia dispersiva.

3.3.3) Preparação de Semi-IPN de PPI/EPDM

Conforme descrito no Capítulo 2, a metodologia usada para obter semi-IPN a partir da incorporação mecânica de CuCl₂ e peróxido de dicumila, seguida de reticulação, origina materiais com baixa condutividade. Para contornar este problema uma metodologia diferente passou a ser investigada. Matrizes reticuladas com peróxido de dicumila foram inicialmente imersas em solução de FeCl₃ ou CuCl₂ em THF (4,76 % m/m) por 24 h. As amostras intumescidas foram expostas aos vapores de pirrol a temperatura ambiente. A polimerização do pirrol ocorreu muito lentamente (aproximadamente uma semana) e de forma não uniforme nas matrizes imersas em solução de CuCl₂/THF. Usando-se FeCl₃ foram obtidos semi-IPN mais homogêneos macroscopicamente e num período de 20 a 26 h. Sak-Bosnar e cols. verificaram que a polimerização do pirrol em meio aquoso usando Cu (II) é mais lenta comparada ao Fe (III)¹⁴. Após 12 h de polimerização o rendimento da reação com Cu (II) foi de 34,7 %. Para Fe (III) foi obtido um rendimento de 98,5 % após 6 h. No entanto, isto não influenciou as propriedades físico-químicas do polipirrol.

No caso da polimerização em THF e em matrizes de EPDM, verificou-se também que para ocorrer uma polimerização uniforme (mesmo com FeCl₃) as matrizes

não podem estar secas, ou seja, isentas de THF. Por outro lado, um excesso deste solvente inibe a polimerização. Com Fe (III) foi possível controlar as condições experimentais para evitar a interferência do solvente e garantir resultados reprodutíveis. Desta forma, sempre se manteve uma grande quantidade de pirrol dentro do frasco de polimerização para que os vapores de THF interferissem de modo pouco significativo. O mesmo procedimento foi adotado para as amostras intumescidas com solução de CuCl_2/THF , mas a polimerização ocorreu de forma não uniforme. Optou-se por utilizar soluções de FeCl_3/THF .

Verificou-se também que, independentemente da quantidade de peróxido presente, a polimerização não é efetiva quando as matrizes são intumescidas em soluções de concentração menor ou igual a 1,64 % em massa de FeCl_3 em THF. Nestes casos a polimerização não é uniforme e os semi-IPN apresentam partes claras e escuras.

As soluções 9,09% de FeCl_3 em THF tornaram-se viscosas após aproximadamente 20 dias de uso. Isto foi observado por outros pesquisadores, e foi atribuído à polimerização do THF pelo FeCl_3 ^{15,16}. Optou-se por investigar a síntese de semi-IPN de PPI/EPDM usando-se as soluções 3,22 e 4,76% de FeCl_3 em THF.

Na Tabela 3.5 são mostrados os valores de condutividade elétrica, fração em massa de PPI (obtida por análise elementar) e propriedades mecânicas dos semi-IPN. Estes foram preparados a partir da imersão de matrizes de EPDM reticuladas com 2,9, 4,8 ou 6,5 % de peróxido de dicumila em soluções 3,22 e 4,76 % de FeCl_3 em THF. Considerando-se os erros experimentais, observa-se que a condutividade elétrica e as propriedades mecânicas dos semi-IPN são praticamente independentes da quantidade de peróxido de dicumila e da concentração da solução de FeCl_3 utilizadas. No caso da composição, verifica-se que X_{PPI} é ligeiramente maior nos semi-IPN obtidos a partir de matrizes contendo inicialmente 2,9 e 4,8 % de peróxido de dicumila e que foram imersas na solução de concentração 4,76 %. No entanto, a condutividade elétrica nestes casos é praticamente igual a dos semi-IPN preparados em outras condições.

Na Tabela 3.6 são mostrados os valores do módulo de elasticidade, tensão e deformação de ruptura e tenacidade dos semi-IPN e das borrachas reticuladas nas mesmas condições. Os valores mostrados para os semi-IPN são referentes aos resultados dos materiais que foram preparados a partir da imersão do EPDM reticulado em solução 3,22 % de FeCl_3/THF . Os semi-IPN são menos tenazes, rompendo a valores de tensão e deformação de ruptura significativamente menores que os da borracha. Os valores obtidos para o módulo de elasticidade dos semi-IPN são ligeiramente maiores que os das borrachas reticuladas nas mesmas condições. Estes resultados têm sido observados em outros sistemas constituídos de polímeros condutores e polímeros isolantes, nos quais o polímero condutor atua no sentido de tornar o material mais duro e quebradiço, conforme discutido no Capítulo 2 ^{17,18}.

Tabela 3.5- Composição e propriedades de semi-IPN obtidos a partir de EPDM reticulado.

Peróxido (%)	FeCl ₃ (%)	σ (S.cm ⁻¹) x10 ⁵	ϵ (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Deform. Ruptura (MPa)	Tenacid. (J.mm ⁻³) x10 ³	X _{ppi} (%)
2,9	3,22	1	1,6±0,4	4,9±0,9	270±40	2,4±0,6	3,2±0,4
2,9	4,76	0,7	1,7±0,1	5±1	310±90	2,5±0,7	5±1
4,8	3,22	5	1,2±0,4	5±1	240±30	2,2±0,4	2,5±0,1
4,8	4,76	3	1,7±0,5	5±2	260±20	2,6±0,8	5,0±0,5
6,5	3,22	0,1	1,6±0,7	6±2	300±100	3±1	3,0±0,1
6,5	4,76	0,1	1,2±0,3	7±4	300±100	3±1	2,4±0,3

Tabela 3.6- Propriedades mecânicas de semi-IPN de PPI/EPDM e de EPDM reticulado com peróxido de dicumila.

Material	Teor de Peróxido (%)	ϵ (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Deform. Ruptura (%)	Tenacidade (J.mm ⁻³) x10 ³
Semi-IPN	2,9	1,6±0,4	4,9±0,9	270±40	2,4±0,6
Semi-IPN	4,8	1,2±0,4	5±1	240±30	2,2±0,4
Semi-IPN	6,5	1,6±0,7	6±2	300±100	3±1
EPDM	2,9	0,59±0,03	20±7	3300±200	14±3
EPDM	4,8	0,79±0,06	56±1	2000±100	21±2
EPDM	6,5	0,92±0,04	25±5	1300±200	13±3

3.3.4) Semi-IPN preparados com matrizes contendo sílica e caolim

Para melhorar as propriedades mecânicas dos semi-IPN obtidos conforme o item 3.3.3, cargas de reforço foram incorporadas à matriz. As quantidades incorporadas foram determinadas seguindo-se um planejamento quimiométrico. Métodos matemáticos e estatísticos têm sido cada vez mais utilizados em Química. Tem-se basicamente duas finalidades: definir ou selecionar as condições ótimas para se realizar um número mínimo de medidas e/ou experimentos e obter um número máximo de informações a partir da análise dos resultados^{19,20,21}.

Semi-IPN de PPI/EPDM foram preparados segundo um Planejamento Fatorial sugerido por Bruns²⁰ para verificar como a condutividade elétrica, a composição e as

propriedades mecânicas são afetadas pela presença de sílica e caolim nas matrizes. Na Tabela 3.7 são mostrados os valores de condutividade elétrica, módulo de elasticidade, tenacidade e X_{pp_i} dos semi-IPN obtidos a partir dos ensaios de número 1 a 19, conforme a Tabela 3.1.

A correlação entre as três variáveis (quantidade de peróxido, P, sílica, S, e caolim, C) e as respostas (condutividade elétrica, módulo de elasticidade, tenacidade e composição) foram obtidas usando-se os programas Fatorial e Modreg desenvolvidos no Instituto de Química da UNICAMP²².

As equações obtidas usando-se tanto o Fatorial como o Modreg mostraram que o módulo de elasticidade dos semi-IPN varia linearmente com a quantidade de sílica adicionada. Considerando-se o erro experimental determinado a partir das replicatas (ensaios de 9 a 13), a condutividade elétrica, a tenacidade e a composição praticamente não são afetadas pela quantidade de sílica, caolim ou peróxido de dicumila. É importante ressaltar que estas considerações são válidas apenas dentro da faixa de quantidades estipuladas na parte experimental.

Segundo a análise obtida a partir do programa Modreg, o módulo de elasticidade dos semi-IPN depende da quantidade de sílica de acordo com a equação 3.5. A regressão é significativa a um grau de confiança de 99,5 % e é possível afirmar que efeitos secundários e terciários de interação entre P, S e C podem ser desprezados. Neste caso, xS' está relacionado à S por $xS' = (S-14)/6$, como descrito na Parte Experimental.

$$\text{Módulo} = 3,9(\pm 0,6) + 1,4(\pm 0,6)xS' \quad (3.5)$$

Da mesma forma que para os semi-IPN, as equações obtidas no caso das matrizes de EPDM mostraram que o módulo de elasticidade é afetado pela variável S. O módulo de elasticidade varia linearmente com a quantidade de sílica presente nas matrizes. Isto é válido considerando-se o erro experimental determinado a partir das replicatas (ensaios de 9 a 13) e a faixa de quantidades P, S e C estipuladas na parte experimental.

De acordo com a análise feita usando-se o programa Modreg, o módulo de elasticidade das matrizes de EPDM reticuladas e contendo sílica e caolim pode ser representado pela equação 3.6. Esta regressão é significativa a um grau de confiança de 99 %, sendo possível afirmar que efeitos de interação secundários e terciários entre as variáveis P, S e C não são significativos.

$$\text{Módulo} = 2,2(\pm 0,6) + 0,8(\pm 0,6)xS' \quad (3.6)$$

Tabela 3.7- Composição e propriedades de semi-IPN de PPI/EPDM preparados a partir de matrizes contendo sílica e caolim.

Nº do Ensaio	σ (S.cm ⁻¹)x10 ⁵	ϵ (MPa)	Tenacidade (J.mm ⁻³)x10 ³	X _{PPI} (%)
1	4	4,2±0,8	6,4±0,8	1,91±0,09
2	2	4,1±0,8	6±4	3,4±0,4
3	3	3,6±0,3	10,2±0,7	2,3±0,1
4	4	3,2±0,5	9±5	3,0±0,2
5	2	4±2	13±6	2,14±0,04
6	2	6,3±0,6	9±1	3,2±0,2
7	0,7	1,5±0,2	30±10	1,1±0,2
8	0,2	2,7±0,6	2,3±0,3	3,30±0,05
9	4	4,1±0,6	11±5	2,62±0,07
10	5	3,3±0,7	7±4	3,9±0,7
11	1	3,9±0,3	9±1	3,1±0,4
12	3	4,2±0,6	8±4	2,6±0,2
13	2	4,1±0,4	13±1	2,5±0,2
14	3	5,0±0,3	8±1	2,4±0,2
15	0,3	3,4±0,3	15±3	3,0±0,2
16	1	8±1	4±3	3,5±0,4
17	0,01	1,2±0,6	3±2	3,9±0,2
18	2	4,1±0,5	5±1	3,4±0,2
19	0,7	2,3±0,4	10±5	1,4±0,1

Na Tabela 3.8 são mostrados os valores do módulo de elasticidade e da tenacidade dos semi-IPN de PPI/EPDM e das matrizes de EPDM reticuladas nas mesmas condições. Nota-se que os valores para o módulo de elasticidade dos semi-IPN são, de um modo geral, aproximadamente o dobro daqueles apresentados pela borracha, exceto para os ensaios de número 1, 5, 10 a 12, 17 e 19. Com respeito à tenacidade, dentro do erro experimental, os valores obtidos para os semi-IPN são bem próximos daqueles do EPDM, exceto para os ensaios de número 2, 6, 8, e 15 a 19, onde a tenacidade da borracha é maior que a dos semi-IPN.

Este comportamento difere daquele observado na Tabela 3.6 para os semi-IPN e para o EPDM sem cargas. Os resultados mostrados na Tabela 3.8 indicam que a utilização de determinadas quantidades de sílica, caolim e peróxido de dicumila possibilita a obtenção de semi-IPN de PPI/EPDM com tenacidades similares àquelas do

EPDM, com módulos de elasticidade maiores que os do EPDM e com condutividade elétrica da ordem de 10^{-5} S.cm⁻¹.

Tabela 3.8- Módulo de elasticidade e tenacidade de semi-IPN de PPI/EPDM e de EPDM reticulado e contendo cargas.

* Valores para os semi-IPN.

Nº do Ensaio	ϵ^* (MPa)	ϵ (MPa)	Tenacidade* (J.mm ⁻³)x10 ³	Tenacidade (J.mm ⁻³)x10 ³
1	4,2±0,8	3,7±0,1	6,4±0,8	7,3±0,6
2	4,1±0,8	1,9±0,3	6±4	17±8
3	3,6±0,3	2,3±0,4	10,2±0,7	13±4
4	3,2±0,5	1,6±0,2	9±5	10±4
5	4±2	2,9±0,6	13±6	10,5±0,6
6	6,3±0,6	3,9±0,3	9±1	13±3
7	1,5±0,2	0,71±0,04	30±10	9±3
8	2,7±0,6	0,8±0,1	2,3±0,3	4±1
9	4,1±0,6	2,1±0,2	11±5	8±3
10	3,3±0,7	2,5±0,3	7±4	10±2
11	3,9±0,3	2,90±0,02	9±1	10±3
12	4,2±0,6	2,9±0,5	8±4	9±4
13	4,1±0,4	1,4±0,4	13±1	13±5
14	5,0±0,3	3,0±0,7	8±1	8±2
15	3,4±0,3	1,5±0,2	15±3	21±7
16	8±1	3,3±0,3	4±3	21±5
17	1,2±0,6	1,3±0,2	3±2	10±6
18	4,1±0,5	1,4±0,2	5±1	12±6
19	2,3±0,4	1,7±0,2	10±5	22±5

A morfologia dos semi-IPN é mostrada na Figura 3.5. Independentemente da matriz usada na preparação (item 3.3.3 e este item) observa-se nitidamente uma separação de fases.

À esquerda da micrografia eletrônica de varredura observa-se uma região com morfologia mais compacta referente ao interior do semi-IPN. À direita a morfologia é globular e porosa (característica de polipirróis obtidos quimicamente) e é a região próxima da superfície do semi-IPN. Por microscopia eletrônica de transmissão nota-se que os semi-IPN são significativamente mais homogêneos que as blendas preparadas a

partir da incorporação mecânica de CuCl_2 (33 % m/m; granulometria $< 105 \mu\text{m}$) à matriz, Figura 2.12. Nas blendas Xpp_i foi $16,9 \pm 0,3$ % e sua condutividade foi $2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. Nos semi-IPN Xpp_i não ultrapassa 5 % e sua condutividade, na maioria dos ensaios, é da ordem de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Estas diferenças certamente estão relacionadas à morfologia dos materiais. No método de preparação dos semi-IPN a partir do intumescimento da matriz reticulada, o oxidante encontra-se distribuído como se estivesse dissolvido na matriz e não na forma de aglomerados de partículas. O monômero reage com o oxidante proporcionando uma distribuição muito mais uniforme do PPI, que pode também chegar a formar uma fase contínua na matriz. Então, com menores quantidades de polímero condutor é possível obter materiais com condutividades maiores.

Além das diferenças morfológicas, é importante ressaltar que as condições de preparação das blendas e semi-IPN são também diferentes. Nas blendas o oxidante usado foi CuCl_2 e a polimerização ocorre sem a presença de um solvente. Nos semi-IPN o oxidante foi FeCl_3 e o monômero reage em meio THF. O potencial de oxidação do meio de polimerização deve ser diferente, originando polipirróis com propriedades distintas, como será visto no item 3.3.5.

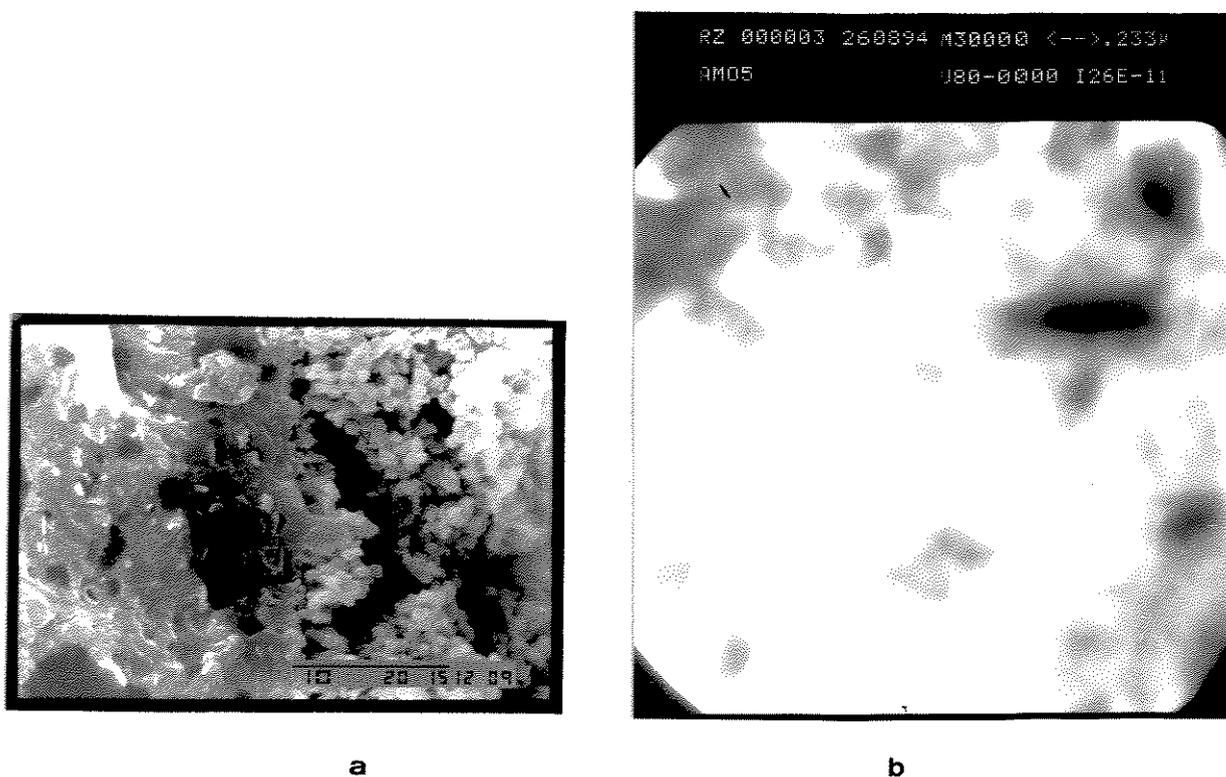


Figura 3.5- Microscopia eletrônica de varredura (a) e de transmissão (b) de semi-IPN preparados a partir de matrizes reticuladas com 3,5 % de peróxido de dicumila, contendo 14 % de sílica e 14 % de caolim. A barra representa a escala em μm .

3.3.5) Semi-IPN preparados a partir do intumescimento inicial das matrizes no monômero

Para tentar melhorar a condutividade elétrica dos semi-IPN de PPI/EPDM e torná-los mais eficientes na blindagem contra interferência eletromagnética ou proteção antiestática, foram feitas algumas modificações na metodologia de preparação. Intumesciu-se inicialmente a matriz reticulada com o monômero puro e em seguida esta foi imersa em solução aquosa de FeCl_3 .

Na Tabela 3.9 são mostrados os valores de condutividade elétrica, fração em massa de PPI e propriedades mecânicas dos semi-IPN preparados a partir da metodologia modificada.

Tabela 3.9- Composição e propriedades de semi-IPN de PPI/EPDM obtidos a partir do intumescimento inicial das matrizes em pirrol.

*Matrizes contendo 14 % de sílica e 14 % de caolim.

Peróxido (%)	σ (S.cm^{-1}) $\times 10^3$	X _{PPI} (%)	ϵ (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Deform. Ruptura (%)	Tenacid. (J.mm^{-3}) $\times 10^3$
2,9	8±4	8±1	1,6±0,5	2,1±0,6	173±50	1,1±0,5
4,8	1,0±0,7	7±1	1,6±0,5	2,2±0,7	149±40	1,0±0,5
6,5	6±3	6±1	2±1	0,8±0,1	63±20	0,3±0,1
3,5*	9±3	7,7±0,8	2,2±0,8	6±3	203±60	3±1

Considerando-se os desvios experimentais, a condutividade elétrica é praticamente a mesma em todos os casos, sendo da ordem de 10^{-2} - 10^{-3} S.cm^{-1} . O mesmo ocorre com a fração em massa de PPI nos semi-IPN, sendo da ordem de 7 %. Com relação às propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade não sofre variações significativas com o aumento do grau de reticulação das matrizes, ou com a presença ou não de sílica e caolim. No caso da tenacidade, comparando-se as amostras que não contém sílica e caolim, as matrizes com maior grau de reticulação (6,5 % de peróxido de dicumila) são menos tenazes. Observa-se também que a adição de sílica e caolim nas matrizes provoca um aumento na tenacidade sem queda na condutividade elétrica.

Na Tabela 3.10 são comparadas as propriedades dos semi-IPN obtidos a partir da metodologia modificada, dos semi-IPN preparados conforme os itens 3.3.3 e 3.3.4, e da borracha vulcanizada.

Tabela 3.10- Comparação das propriedades dos semi-IPN preparados por duas metodologias diferentes e da borracha vulcanizada.

*Matrizes contendo 14 % de sílica e 14 % de caolim.

**Semi-IPN preparados conforme os itens 3.3.3 e 3.3.4.

***Semi-IPN preparados conforme a metodologia modificada.

Material	Peróxido (%)	σ (S.cm ⁻¹)	X _{ppi} (%)	ϵ (MPa)	Tenac. x10 ³ (J.mm ⁻³)
EPDM	2,9	< 1x10 ⁻¹⁰	zero	0,59±0,03	14±3
EPDM	4,8	< 1x10 ⁻¹⁰	zero	0,79±0,06	21±2
EPDM	6,5	< 1x10 ⁻¹⁰	zero	0,92±0,04	13±3
EPDM	3,5*	< 1x10 ⁻¹⁰	zero	2,3±0,6	10±3
S-IPN**	2,9	0,7x10 ⁻⁵	5±1	1,7±0,1	2,5±0,7
S-IPN**	4,8	3x10 ⁻⁵	5,0±0,5	1,7±0,5	2,6±0,8
S-IPN**	6,5	0,1x10 ⁻⁵	2,4±0,3	1,2±0,3	3±1
S-IPN**	3,5*	(3±2)x10 ⁻⁵	2,9±0,7	3,9±0,6	9±3
S-IPN***	2,9	(8±4)x10 ⁻³	8±1	1,6±0,5	1,1±0,5
S-IPN***	4,8	(1,0±0,7)x10 ⁻³	7±1	1,6±0,5	1,0±0,5
S-IPN***	6,5	(6±3)x10 ⁻³	6±1	2±1	0,3±0,1
S-IPN***	3,5*	(9±3)x10 ⁻³	7,7±0,8	2,2±0,8	3±1

Os semi-IPN que foram preparados de acordo com a metodologia descrita nos itens 3.3.3 e 3.3.4 apresentam valores de condutividade elétrica da ordem de 10⁻⁵ S.cm⁻¹. Estes são menos tenazes quando comparados à borracha vulcanizada (caso dos semi-IPN cujas matrizes não contém cargas). Neste caso ainda, a adição de sílica e caolim à matriz fornece semi-IPN com condutividade elétrica da ordem de 10⁻⁵ S.cm⁻¹, com módulo de elasticidade maior e tenacidade similar à borracha vulcanizada contendo a mesma quantidade de cargas.

Para os semi-IPN preparados a partir da metodologia modificada, a condutividade elétrica é da ordem de 10⁻³ S.cm⁻¹ (duas ordens de grandeza maior) e é praticamente independente do grau de reticulação e da presença ou não de sílica e caolim nas matrizes. No entanto, as amostras são menos tenazes que os semi-IPN preparados conforme o método descrito nos itens 3.3.3 e 3.3.4.

Os resultados obtidos para a condutividade dos semi-IPN na Tabela 3.10 concordam com os descritos por Miyata e cols.^{23,24}. Eles prepararam polipirrol por oxidação química com FeCl₃ usando vários solventes. A condutividade do polipirrol

obtido com metanol foi de 190 S.cm^{-1} . Conforme descrito no Capítulo 2, item 2.3.2.1, verificaram que o potencial da solução afeta fortemente o processo de polimerização e a condutividade. Obtiveram valores mais altos de condutividade para as polimerizações feitas em solventes próticos contendo grupos -OH, como água e álcoois. Obtiveram valores mais baixos de condutividade elétrica com THF, acetona e acetonitrila. Esta dependência do potencial de oxidação com o solvente ainda não foi elucidada. Os autores consideraram que o solvente coordena com o FeCl_3 para formar complexos moleculares. Mas as estruturas destes complexos e o processo associado à condutividade elétrica do polipirrol ainda estão sendo investigados.

As diferenças nas propriedades mecânicas observadas na Tabela 3.10 podem estar associadas ao diferente conteúdo de PPI nos semi-IPN. X_{PPI} é aproximadamente 7 % nos semi-IPN preparados pelo método modificado. Um maior conteúdo de PPI pode originar materiais menos tenazes. Um outro fator importante que deve ser considerado e que poderia alterar as propriedades mecânicas é a morfologia dos semi-IPN.

Os semi-IPN preparados pelo método modificado apresentam morfologia semelhante à mostrada na Figura 3.5a onde o PPI forma-se preferencialmente na superfície. Mas no caso da metodologia modificada, os semi-IPN são heterogêneos a nível macroscópico. Eles possuem uma camada superficial preta, bastante quebradiça, e o interior branco, que correspondem ao PPI puro e a borracha, respectivamente. Estas características são facilmente observadas quando o material é estirado ou fraturado, e são presentes independentemente da matriz utilizada na preparação. Ao contrário, os semi-IPN preparados conforme os itens 3.3.3 e 3.3.4, apesar de apresentarem a separação de fases ilustrada na Figura 3.5, são homogêneos a nível macroscópico e são pretos em toda a sua extensão.

Dados obtidos a partir da análise qualitativa por microsonda acoplada à microscopia eletrônica de varredura, confirmaram as observações descritas anteriormente. Na Figura 3.6 são mostrados os espectros das regiões central e lateral da fratura de semi-IPN preparados pelos diferentes métodos, que correspondem ao interior e a superfície do material, respectivamente.

Na amostra preparada conforme os itens 3.3.3 e 3.3.4 o pico referente ao ferro encontra-se presente em ambos os espectros (do centro e da lateral da fratura), indicando a presença de PPI por toda a extensão da amostra. No caso do semi-IPN obtido pela metodologia modificada, o pico referente ao ferro está presente apenas no espectro da região lateral da fratura. Os outros elementos observados nos espectros são provenientes provavelmente do caolim adicionado, da metalização com Au e do suporte de latão onde a amostra é colada. Ouro e cobre são esperados, e alumínio e cálcio podem ser impurezas originárias do caolim.

Estes resultados são esperados porque no método modificado a matriz intumescida com monômero é imersa numa solução oxidante polar que não é capaz de difundir na borracha. No método descrito nos itens 3.3.3 e 3.3.4, o pirrol é capaz de difundir na matriz e promover a polimerização no interior desta.

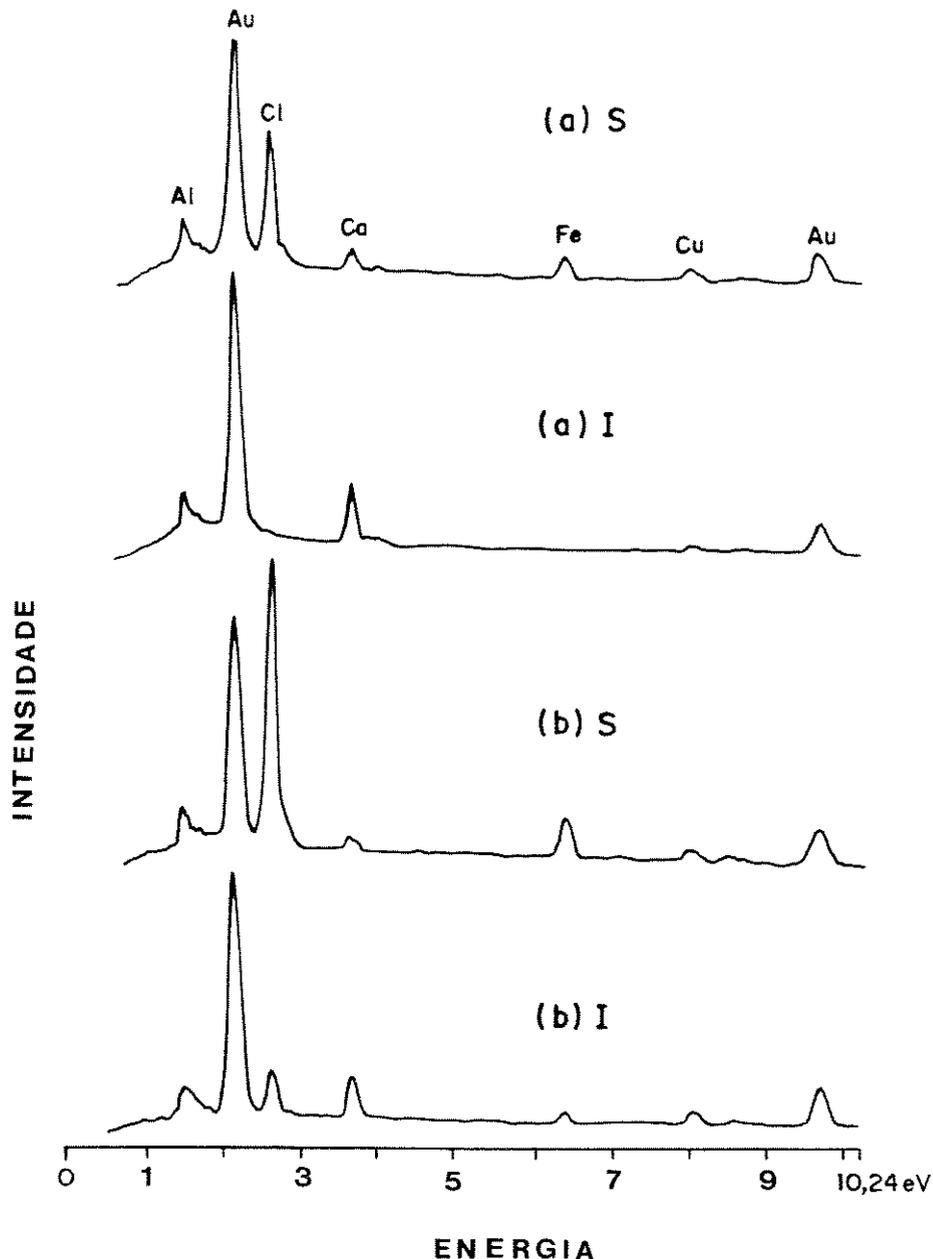


Figura 3.6- Espectros resultantes da análise por microsonda de raios-X de semi-IPN preparados conforme a metodologia modificada (a) e segundo a metodologia descrita nos itens 3.3.3 e 3.3.4 (b). I = região central da fratura, S = região lateral da fratura.

3.3.6) Envelhecimento de semi-IPN contendo agentes estabilizantes: 1ª Proposta de Estudo Futuro

A síntese química do polipirrol em matrizes isolantes apresenta uma desvantagem: a necessidade de um oxidante. Nos métodos usados neste trabalho a matriz foi impregnada primeiramente com o oxidante, exceto no item 3.3.5. Uma preocupação sempre presente foi saber até que ponto a presença do agente oxidante no material pode alterar sua estabilidade. Espectroscopia Mossbauer foi feita no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas no Rio de Janeiro. Os resultados indicaram a presença de Fe_2O_3 em semi-IPN de PPI/EPDM e nas matrizes reticuladas que foram intumescidas com solução de FeCl_3/THF (posteriormente secas a vácuo). A análise foi feita depois de um mês da preparação das amostras. Óxido de ferro pode atuar como catalisador da degradação de elastômeros²⁵. Armes e col. sugeriram que a presença de ferro pode promover também a decomposição química de polipirróis preparados quimicamente²⁶. Um estudo bastante preliminar envolvendo ensaios de envelhecimento térmico de semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não agentes estabilizantes foi feito para avaliar sua estabilidade.

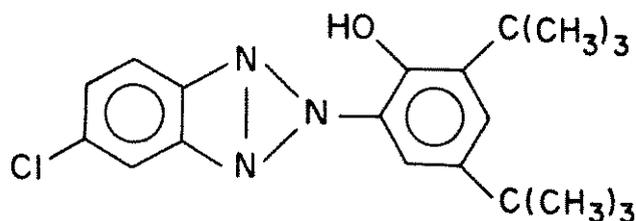
Guzzo estudou detalhadamente a degradação foto-oxidativa da borracha de EPDM. Utilizou um sistema multicomponente com combinação de um foto-estabilizante (Tinuvin 327) e um antioxidante (Irganox 1076), Figura 3.7^{27,28}.

Tinuvin 327 pertence ao grupo dos benzotriazóis substituídos que protegem contra irradiação ultra-violeta. Sua eficiência tem sido atribuída a um decaimento rápido e não radiativo do estado excitado para o estado fundamental, além de agir como supressor de estados excitados, de grupos cromóforos e de radicais livres. Irganox 1076 é um antioxidante fenólico estericamente impedido, usado como estabilizante para poliolefinas, elastômeros e fibras. Ele reage com radicais propagadores (principalmente peroxílicos) formados nas etapas iniciais do processo foto ou termo-oxidativo².

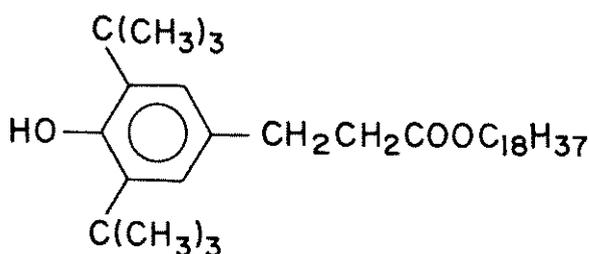
Semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não estabilizantes foram envelhecidos a 80°C. As quantidades de Tinuvin e Irganox usadas correspondem a teores ótimos para estabilizar a borracha, determinados por Guzzo.

A condutividade elétrica de semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não agentes estabilizantes diminui bruscamente (aproximadamente 1 ordem de grandeza) nos estágios iniciais (1-2 h) do envelhecimento a 80°C sob ar ambiente. Após 6 h, o decaimento da condutividade tende a atingir um patamar. Samuelson e col. expressaram a variação da condutividade de filmes de PPI em termos de $\log(R_t/R_0)$, onde R_0 é a resistência inicial e R_t é a resistência no tempo t ²⁹. Observaram que o $\log(R_t/R_0)$ é uma função linear do tempo de aquecimento e sugeriram que o decaimento da condutividade ao ar obedece uma cinética de primeira ordem. Truong

estudou a estabilidade térmica de PPI obtido eletroquimicamente e expressou seus resultados em termos de $\ln(\sigma/\sigma_0)$ versus t , onde σ é a condutividade no tempo t e σ_0 é a condutividade inicial^{30,31}. Ao contrário de Samuelson e col, Truong observou uma relação linear entre $\ln(\sigma/\sigma_0)$ e t para as primeiras horas (1-2 h) de envelhecimento.



TINUVIN 327 (fotoestabilizante)



IRGANOX 1076 (antioxidante)

Figura 3.7- Estruturas do Tinuvin 327 e Irganox 1076.

A Figura 3.8 mostra $\ln(\sigma/\sigma_0)$ para semi-IPN de PPI/EPDM em função do tempo de envelhecimento. Como observado por Truong, $\ln(\sigma/\sigma_0)$ varia linearmente com t apenas nos estágios iniciais do envelhecimento.

A degradação ao ar do polipirrol é geralmente associada à oxidação por O_2 ou H_2O , que pode ser limitada pela difusão do oxigênio no material.

O decaimento da condutividade, $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, pode ser expresso em função de $t^{1/2}$, Figura 3.9. Curvas lineares até $\Delta\sigma/\sigma_0 = 0,5$, foram obtidas por Truong e Thiéblemont e cols³². Estes autores propuseram que a diminuição da condutividade é proporcional a quantidade de O_2 absorvida no filme e relacionaram as curvas de $\Delta\sigma/\sigma_0$ versus $t^{1/2}$ com uma curva do tipo M_t/M_∞ versus $t^{1/2}$. M_t é a massa absorvida no tempo t e M_∞ é a massa absorvida no equilíbrio. Então, $\Delta\sigma = cM_t$, onde c é uma

constante e M_t é a massa de O_2 absorvida no filme no tempo t . No equilíbrio é válida a expressão:

$$\sigma_0 - \sigma_\infty = cM_\infty. \quad (3.7)$$

Considerando que $\sigma_0 \gg \sigma_\infty$, a equação 3.7 torna-se:

$$\sigma_0 \approx cM_\infty \quad (3.8)$$

Então,

$$\Delta\sigma/\sigma_0 \approx M_t/M_\infty = \alpha(Dt)^{1/2}, \quad (3.9)$$

onde $\alpha = 4/\sqrt{\pi}$, com l igual a espessura do filme e D igual ao coeficiente de difusão do O_2 no filme³³.

Usando $t_{0,5}$, tempo necessário para reduzir a condutividade a metade do seu valor inicial, ou seja, $\Delta\sigma/\sigma_0 = 0,5$, D pode ser estimado pela equação 3.10:

$$D = 0,04919 \ l^2/t_{0,5} \quad (3.10)$$

Valores de coeficiente de difusão de O_2 foram calculados para os semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não agentes estabilizantes. Obtiveram-se valores de $(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-7}$ e $(1,8 \pm 0,7) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para as amostras com e sem estabilizante, respectivamente. Estes valores são comparáveis a coeficientes de difusão padrão de O_2 em polímeros isolantes ($10^{-9} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 25°C ³⁴). Apesar dos valores de D serem praticamente os mesmos, é interessante notar que $t_{0,5}$ para as amostras contendo estabilizante é maior (0,90 h) que para as amostras sem estabilizante ($t_{0,5} = 0,56$ h). Um efeito semelhante foi observado em compósitos de polipirrol e poliestireno reticulado tratados com estabilizantes do tipo acetamida, ácido 3-hidrobencóico e ácido ftálico³⁵.

Os valores de $t_{0,5}$ dos semi-IPN de PPI/EPDM são muito baixos comparados aos obtidos para têxteis recobertos com PPI obtido quimicamente com FeCl_3 . Nestes casos $t_{0,5}$ a 80°C é maior ou igual a 100 h, dependendo do tipo de matriz (poliésteres, PVC ou fibra de vidro). Para PPI-p-toluenosulfonato obtido eletroquimicamente, $t_{0,5}$ a 80°C varia com a espessura do filme, mas é maior ou igual a 70 h. A maior estabilidade destes materiais tem sido atribuída a presença de dopantes orgânicos, como p-toluenosulfonato (e arilsulfonato no caso dos têxteis recobertos com PPI).

Tansley e col. verificaram que o decaimento da condutividade de polipirróis preparados eletroquimicamente e com 100 μm de espessura, ocorre de acordo com dois regimes diferentes. Para as primeiras duas horas de envelhecimento, o decaimento da condutividade segue uma cinética de primeira ordem e é típico de um mecanismo de adsorção de espécies reativas sobre a superfície da amostra. Depois de duas horas, a superfície encontra-se saturada com espécies reativas e o decaimento da condutividade é típico de uma difusão das espécies para o interior do polímero³⁶. Truong também verificou a presença de dois mecanismos para a degradação da condutividade, dependentes da temperatura de envelhecimento e da espessura do filme de polipirrol (também obtido eletroquimicamente)^{30,31}. Para filmes finos (12 μm) ou espessos (68 μm) a altas temperaturas de envelhecimento (120-150 $^{\circ}\text{C}$), o decaimento da condutividade é controlado por um processo de difusão. Para filmes espessos a baixas temperaturas de envelhecimento (70-90 $^{\circ}\text{C}$), o decaimento da condutividade parece seguir uma cinética de primeira ordem. Ao contrário de Tansley e col. que atribuíram este processo à cinética de adsorção de espécies reativas, Truong atribuiu o processo à cinética de reação química de oxidação. Esta reação envolveria a combinação de íons carbonium deslocalizados na cadeia de polipirrol com O_2 e/ou H_2O do ar. Thièblemont e cols. verificaram que o decaimento da condutividade em têxteis cobertos com PPI preparado por oxidação com FeCl_3 , é determinado por um mecanismo de difusão único numa faixa de temperaturas de 60 a 140 $^{\circ}\text{C}$ ³². Observaram que a energia de ativação ($\sim 20 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) deste processo de degradação controlado por difusão, é mais característica de interações químicas fortes entre oxigênio e polímero que interações do tipo Van der Waals ($\sim 1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) ou pontes de hidrogênio ($\sim 5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). Concluíram então, que o decaimento da condutividade do polipirrol pode ser interpretado como resultado da oxidação do material, que ocorre na estrutura densa e ordenada do polímero, e que é limitado por difusão muito lenta do oxigênio.

Para os semi-IPN de PPI/EPDM são necessários estudos futuros mais detalhados como a variação da temperatura de envelhecimento e acompanhamento do decaimento da condutividade em períodos mais curtos de tempo para confirmar a ocorrência de difusão do O_2 nas matrizes e verificar se o mecanismo de degradação da condutividade envolve um ou mais processos.

De Paoli e cols. observaram que o decaimento da condutividade do PPI (obtido eletroquimicamente) está associado a mudanças estruturais na cadeia polimérica³⁷. Espectroscopia de infravermelho mostrou que, após o aquecimento, a ligação $\text{C}=\text{C}$ (atribuída a absorção de anéis pirrólicos) foi deslocada de 1555 para 1547 cm^{-1} com uma diminuição da intensidade relativa de 25 %. Os autores relacionaram estas mudanças a uma provável reticulação ou formação de ligações $\text{C}-\text{O}$. Difractogramas de

raios-X do PPI mostraram um aumento do halo amorfo após o envelhecimento, confirmando um rearranjo da cadeia polimérica.

Os resultados obtidos por difração de raios-X mostraram que os semi-IPN de PPI/EPDM são completamente amorfos, como esperado. Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras contendo ou não estabilizantes e envelhecidas ou não, não mostraram variações significativas. Cabe ressaltar que a condutividade elétrica de semi-IPN contendo ou não estabilizantes, mas que não foram envelhecidos, permaneceu constante por mais de nove meses após sua preparação.

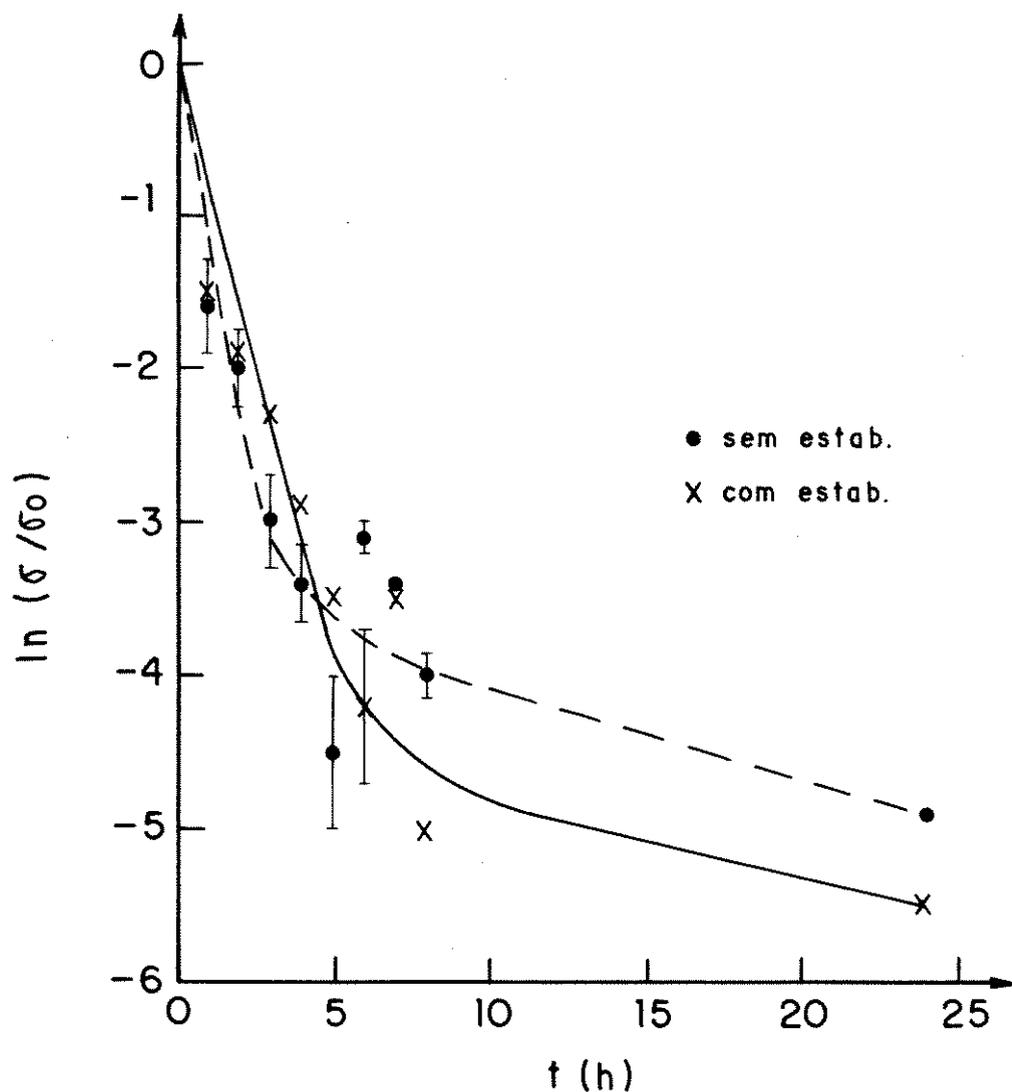


Figura 3.8- Logaritmo neperiano da razão entre a condutividade inicial e no tempo t para semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não estabilizantes em função do tempo de envelhecimento ao ar a 80°C .

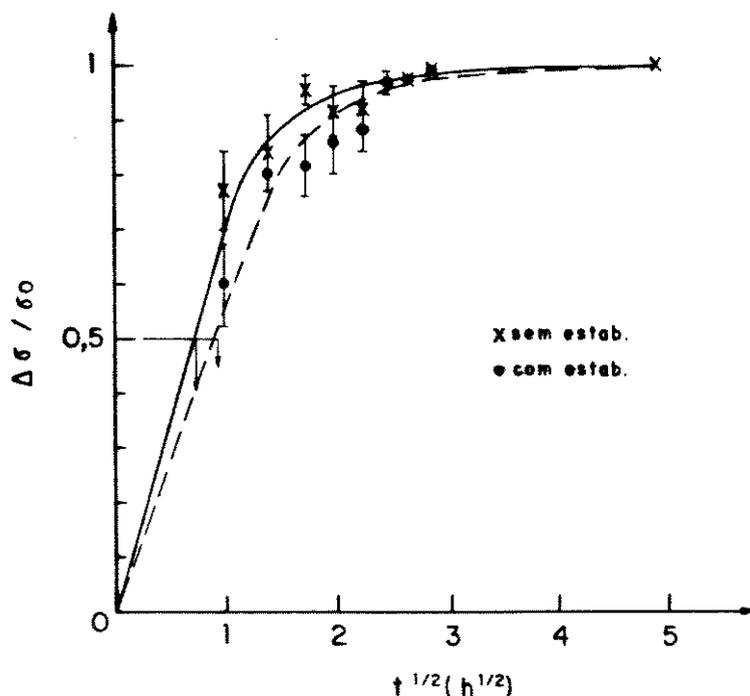


Figura 3.9- Decaimento da condutividade elétrica de semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não estabilizantes em função do tempo de envelhecimento ao ar a 80°C.

Tabela 3.11- Propriedades mecânicas de semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não estabilizantes e envelhecidas ou não ao ar a 80°C.

* Amostras aquecidas a 80 °C por 24 h.

PPI/EPDM	Módulo(MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura(MPa)	Tenacidade (J.mm ⁻³)x10 ²
Sem estab.	3,3±0,6	33±4	480±60	1,5±0,4
Sem estab.*	5±1	26±3	320±40	1,1±0,2
Com estab.	4±1	38±7	560±100	1,8±0,6
Com estab.*	5,5±0,7	36±7	420±90	1,7±0,5

A Tabela 3.11 mostra os valores obtidos para o módulo de elasticidade, tensão e deformação de ruptura e tenacidade para os semi-IPN contendo ou não estabilizantes e envelhecidos ou não por 24 h a 80°C. Com o aquecimento o módulo de elasticidade das amostras contendo ou não estabilizantes aumenta ligeiramente. No entanto, após o aquecimento a 80°C, as amostras sem estabilizante tornaram-se ligeiramente menos tenazes que aquelas que contem estabilizante. Esta queda de tenacidade pode indicar

uma fragilização do material que não contem Tinuvin e Irganox. Esta fragilização parece concondar com os resultados da análise termogravimétrica.

Na Figura 3.10 são mostrados os termogramas do PPI (obtido quimicamente com FeCl_3), EPDM e semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não agentes estabilizantes e aquecidos ou não a 80 °C por 24 h. Estes termogramas foram feitos sob fluxo de argônio. O PPI apresenta vários estágios de perda de massa que ocorrem continuamente durante o aquecimento, restando um resíduo de ~ 25 % em 800 °C. A borracha de EPDM, como visto no Capítulo 2, apresenta um único estágio de perda de massa máxima em 470 °C sem deixar resíduos. Para os semi-IPN os termogramas são muito semelhantes ao do EPDM puro, diferindo no resíduo à 800 °C e na etapa inicial do aquecimento (100 a 300 °C). Independentemente da presença ou não de estabilizantes e das amostras terem sido envelhecidas ou não, observa-se um estágio de perda de massa principal e resíduos de ~ 30 %. A porcentagem de resíduo é coerente com a quantidade de sílica e caolim incorporados nas matrizes. A temperatura em que ocorre perda de massa máxima é praticamente independente da presença dos estabilizantes, mas é dependente do envelhecimento. Para os semi-IPN não envelhecidos esta temperatura é próxima de 470 °C (466 e 470 °C para semi-IPN sem e com estabilizantes, respectivamente). Para os semi-IPN envelhecidos a temperatura de perda de massa máxima é próxima de 450 °C (454 e 452 °C para semi-IPN sem e com estabilizantes, respectivamente). Nestes casos, a perda de massa que ocorre entre 200 e 300 °C pode ser atribuída à decomposição térmica do polipirrol. Análise termogravimétrica feita sob fluxo de argônio mostra que a presença ou não de estabilizantes tem pouquíssima influência sobre a estabilização da borracha, mas o envelhecimento térmico origina semi-IPN menos estáveis termicamente.

Analisando-se os mesmos materiais sob fluxo de ar sintético, Figura 3.11, percebe-se que a estabilidade das amostras contendo Tinuvin e Irganox é melhorada. PPI e EPDM decompõem-se a temperaturas mais baixas comparados aos termogramas feitos sob argônio. A perda de massa máxima ocorre em 378 °C para o EPDM e 423 °C para o PPI. Nestes casos, o EPDM não deixa resíduos e o PPI deixa um resíduo de ~10%. Sob fluxo de argônio, a temperatura de perda de massa máxima para o PPI foi 466 °C. Sob fluxo de ar sintético, todos os semi-IPN deixaram um resíduo de ~ 30 %, coerente com o teor de sílica e caolim presente nas matrizes. É bastante nítida a ocorrência dos processos de degradação do PPI e da borracha. Para os semi-IPN não envelhecidos, a temperatura em que ocorre perda de massa máxima foi 370 e 383 °C para amostras sem e com estabilizantes, respectivamente. Para os semi-IPN envelhecidos, esta temperatura foi 326 e 332 °C para amostras sem e com estabilizantes, respectivamente. Estes resultados mostram que a presença de Tinuvin e Irganox pode melhorar a estabilidade térmica da matriz.

Nas amostras não envelhecidas e sem estabilizantes, tanto sob fluxo de argônio como de ar sintético, verifica-se que a presença de PPI (ou indiretamente, o tratamento da matriz com oxidante) causa uma pequena diminuição da temperatura onde ocorre perda de massa máxima do EPDM. Sob argônio, esta temperatura foi 466 e 470 °C para o semi-IPN e para o EPDM, respectivamente. Sob ar sintético, obteve-se 370 e 378 °C para o semi-IPN e para o EPDM, respectivamente. Isto parece ter sido evitado no caso das amostras contendo estabilizantes e não envelhecidas. Nestes casos, a temperatura de perda de massa máxima é praticamente a mesma para o EPDM e para o semi-IPN (fluxo de argônio = 470 °C para EPDM e para semi-IPN; fluxo de ar sintético = 378 e 383 °C para EPDM e para semi-IPN, respectivamente).

Análise termogravimétrica de semi-IPN contendo ou não estabilizantes, feita sob argônio ou ar sintético, revelou que o envelhecimento térmico a 80 °C por 24 h origina materiais menos estáveis termicamente. De modo geral, a temperatura onde ocorre perda de massa máxima diminui ~ 20 °C sob fluxo de argônio e ~ 50 °C sob fluxo de ar sintético.

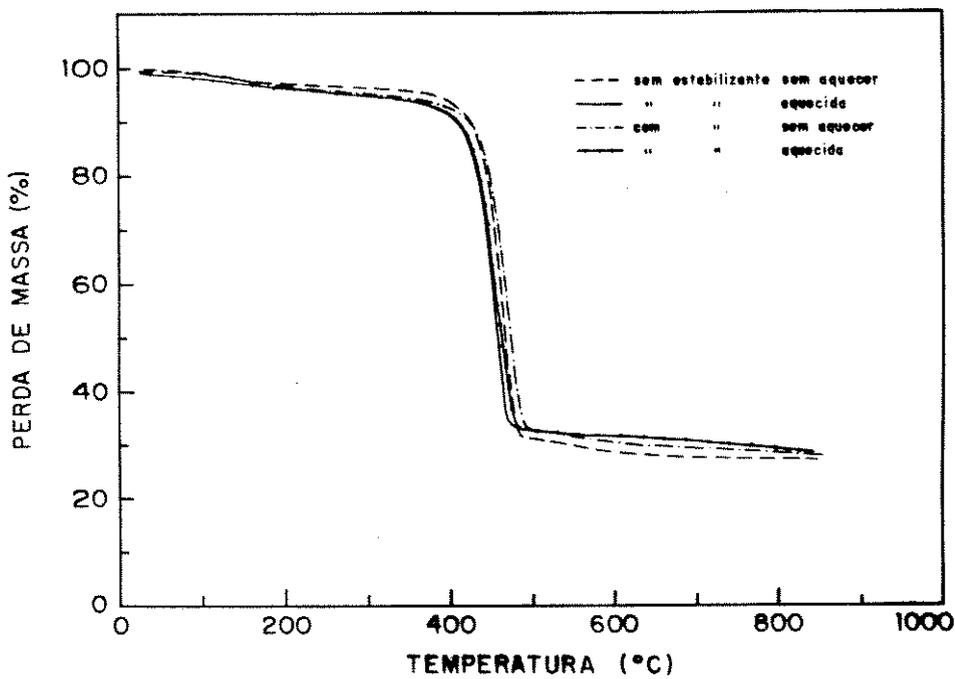
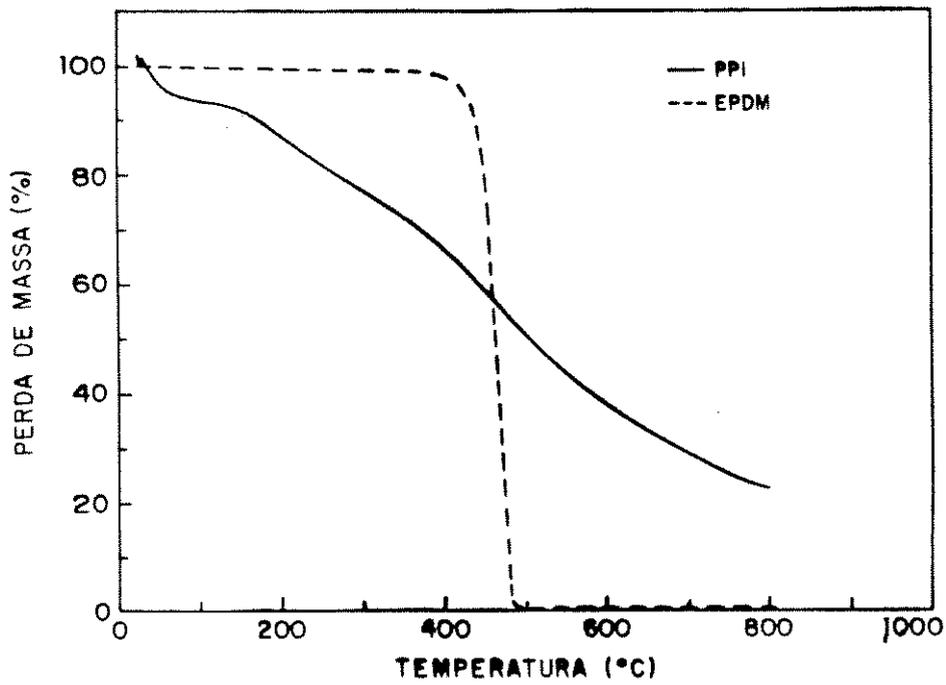


Figura 3.10- Termogramas para PPI, EPDM e semi-IPN contendo ou não estabilizantes e envelhecidos ou não a 80 °C por 24 h. Fluxo de argônio.

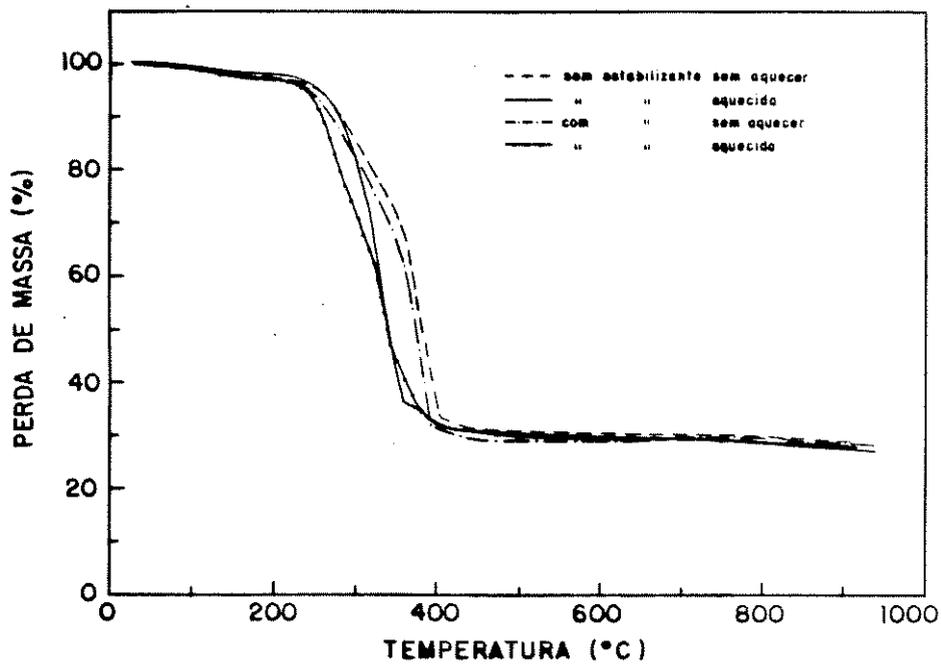
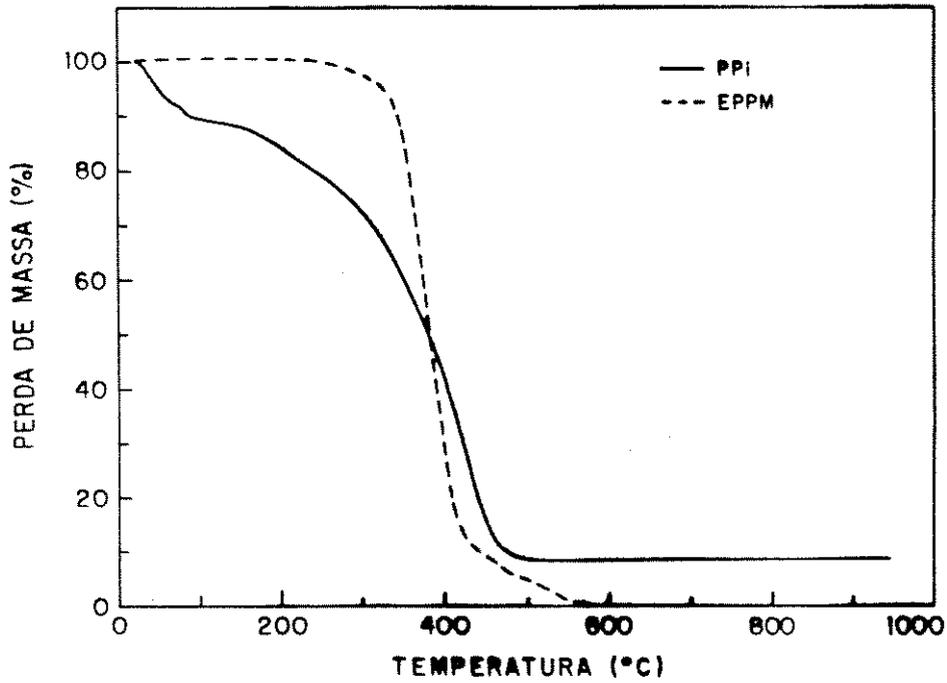


Figura 3.11- Termogramas para PPI, EPDM e semi-IPN contendo ou não estabilizantes e envelhecidos ou não a 80 °C por 24 h. Fluxo de ar sintético.

3.4) CONCLUSÕES

Semi-IPN de PPI/EPDM foram obtidos a partir do intumescimento de matrizes de EPDM, previamente reticuladas, em solução de FeCl_3 em THF, seguida da exposição aos vapores de pirrol. Esta metodologia permitiu variações na formulação da matriz como a incorporação de cargas de reforço mecânico e enchimento, e ainda de agentes antioxidantes. As cargas de reforço e enchimento têm a finalidade principal de melhorar as propriedades mecânicas e baratear o produto final. Foi possível obter semi-IPN com condutividade elétrica da ordem de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, com módulos de elasticidade maiores que os da borracha vulcanizada e com tenacidade similar a da borracha vulcanizada.

Ensaio preliminares de envelhecimento térmico de semi-IPN mostraram que é possível melhorar a estabilidade térmica da matriz pela incorporação de antioxidantes. Estes resultados abriram propostas para estudos futuros envolvendo o uso de outros sistemas multicomponentes de estabilização, introdução de arilsulfonatos ou p-toluenosulfonatos (dopantes orgânicos) ao meio reacional e proposição de mecanismos de degradação da condutividade elétrica.

3.5) BIBLIOGRAFIA

- 1 a) G.V. Strate in; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz, eds., John Wiley & Sons, 2ª ed., Nova Iorque, 1987, vol. 6, p. 522. b) A.Y. Coran in; *Ibid*, vol. 17, p. 666.
- 2 M. Guzzo; "Degradação Foto-Oxidativa da Borracha de EPDM Vulcanizada", Tese de Mestrado, agosto de 1990, IQ-UNICAMP, Campinas, SP.
- 3 L.E. Nielsen; "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 1974, vol. 2, p.275.
- 4 T.L. Smith, W.H. Chu; J. Polym. Sci., A2, 11, (1972), 133. *Apud* ref. 3.
- 5 P.J. Flory, N. Rabjohn, M.C. Schaffer; J. Polym. Sci., 4, (1949), 435. *Apud* ref. 3.
- 6 G.R. Taylor, S.R. Darin; J. Polym. Sci., 17, (1955), 511. *Apud* ref. 3.
- 7 F.B. Hill, C.A. Young, J.A. Nelson, R.G. Arnold; Ind. Eng. Chem., 48, (1956), 927. *Apud* ref. 3.
- 8 T.L. Smith, A.B. Magnusson; J. Polym. Sci., 42, (1960), 391. *Apud* ref. 3.
- 9 T.J. Dudek, F. Bueche; J. Appl. Polym. Sci., 8, (1964), 555. *Apud* ref. 3.
- 10 E.A. Collins, J. Bares, F.W. Billmeyer Jr.; "Experiments in Polymer Science", John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1973, p. 305.
- 11 J. Brandrup, E.H. Immergut; "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, 2ª ed., Nova Iorque, 1975.
- 12 G. Crespi, M. Bruzzone; Chim. Ind., 8, (1959), 741.
- 13 P.J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, 13ª ed., Nova Iorque, 1986, p. 576.
- 14 M. Sak-Bosnar, M.V. Budimir, S. Kovac, D. Kukulj, L. Duic; J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 30, (1992), 1609.
- 15 V. Mano; Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, SP, em andamento.
- 16 E.M. Genies; Comunicação Pessoal.
- 17 O. Niwa, M. Kakuchi, T. Tamamura; Macromolecules, 20, (1987), 749.
- 18 R.A. Zoppi, M.-A. De Paoli; Polymer, 33, (1992), 4611.
- 19 R.E. Bruns, J.F.G. Faigle; Química Nova, 8, (1985), 84.
- 20 Apostila do Curso de Planejamento Experimental e Tratamento de Dados Químicos, oferecido pelo IQ-UNICAMP, 2º Semestre de 1992, ministrado pelo Prof. R.E. Bruns.
- 21 G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter; "Statistics for Experimenters: an Introduction to Design, Data Analysis and Model Building", Wiley, Nova Iorque, 1978.
- 22 Os programas FATORIAL E MODREG podem ser obtidos no IQ da UNICAMP, com o Prof. R.E. Bruns do Departamento de Físico-Química.
- 23 S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch; Synth. Met., 31, (1989), 311.
- 24 Y.E. Whang, J.H. Han, T. Motobe, T. Watanabe, S. Miyata; Synth. Met., 45, (1991), 151.
- 25 M.G. Chan in;"Oxidation Inhibition in Organic Materials", J. Pospíšil, P.P. Klemchuk ed., CRC Press Inc., Florida, 1990, vol. 1, p. 225.
- 26 S.P. Armes, M. Aldissi; Synth. Met., 37, (1990), 137.
- 27 M. Guzzo, M.-A. De Paoli; Polym. Deg. & Stab., 36, (1992), 169.
- 28 M. Guzzo, M.-A. De Paoli; Polym. Deg. & Stab., 38, (1992), 41.
- 29 L.A. Samuelson, M.A. Druy; Macromolecules, 19, (1986), 824.
- 30 V.-T. Truong; Synth. Met., 52, (1992), 33.

-
- 31 B.C. Ennis, V.-T. Truong; *Synth. Met.*, **59**, (1993), 387.
- 32 J.C. Thièblemont, M.F. Planche, C. Pétrescu, J.M. Bouvier, G. Bidan; *Polym. Deg. & Stab.*, **43**, (1994), 293.
- 33 J. Crank; "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 2^a ed., 1975. *Apud* ref. 30,31.
- 34 V. Stannett in; "Diffusion in Polymers", J. Crank, G.S. Park eds., Academic Press, Flórida, 1968. *Apud* ref. 32.
- 35 J.S. Park, E. Ruckenstein; *J. Electron. Mater.*, **21**, (1992), 205.
- 36 T.L. Tansley, D.S. Maddison; *J. Appl. Phys.*, **69**, (1991), 7711.
- 37 W.A. Gazotti Jr., V.F. Juliano, M.-A. De Paoli; **42**, (1993), 317.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE POLIPIRROL E BLENDA DE POLIPIRROL/EPDM

4.1) INTRODUÇÃO

Conforme visto na Introdução Geral, o número de publicações na área de PCIs cresceu intensamente nos últimos 10 anos. Analisando-se os trabalhos publicados percebe-se que a caracterização eletroquímica por diferentes técnicas é sempre presente quando o material é sintetizado por *via* eletroquímica. A síntese química oferece a vantagem de fornecer grandes quantidades de material. No entanto, os polímeros são obtidos geralmente na forma de pó. Isto dificulta sua caracterização eletroquímica. Normalmente outras propriedades de interesse são investigadas, e pouquíssima ênfase tem sido dada as propriedades eletroquímicas e electrocrômicas de PCIs obtidos por oxidação química. Alguns trabalhos pioneiros são encontrados na literatura. Estes incluem a caracterização eletroquímica de complexos de PPI-halogêneos^{1,2}, polipirrol obtido quimicamente em água com FeCl_3 ou CuCl_2 como oxidantes³ e o estudo das propriedades electrocrômicas de polianilina obtida como hidrocloreto na forma esmeraldina⁴. Alguns trabalhos mostram resultados referentes a voltametria cíclica de PPI obtido por oxidação química em matrizes isolantes constituídas de Nafion⁵, poli(óxido de etileno)⁶, poli(tereftalato de etileno)⁷ e poliéster, poliéter e polieteréster⁸. Recentemente, Mano e cols. estudaram o comportamento eletroquímico de blendas de PPI/PVC por espectroscopia de impedância⁹.

Neste Capítulo será abordada a caracterização eletroquímica de PPI e de blendas de PPI/EPDM pelas técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância. Resultados preliminares das propriedades espectro- e foto-eletroquímicas destes materiais são apresentados no final do Capítulo.

4.2) PARTE EXPERIMENTAL

Caracterização por Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância

Polipirrol foi sintetizado como segue: 100 μl de uma solução de FeCl_3 em THF (4,76 ou 9,09 % m/m) foi depositada sobre um eletrodo de Pt (0,5 cm^2). O eletrodo foi exposto aos vapores de pirrol por diferentes tempos (1 a 2, 10 ou 20 min.) a temperatura ambiente. O eletrodo foi lavado exaustivamente com água destilada. Blendas de PPI/EPDM foram obtidas usando o mesmo procedimento, porém sobre eletrodos de Pt (0,5 cm^2) cobertos com filmes de EPDM de diferentes espessuras (100, 200 ou 400 μm). Os filmes de borracha foram obtidos por evaporação de uma solução 40 g.l^{-1} de EPDM em CHCl_3 . Como contra-eletrodo usou-se uma placa de Pt (0,5 cm^2) e como referência um eletrodo de Calomelano Saturado. O eletrólito usado foi uma solução aquosa de KCl 1M deaerado com Ar. Durante todos os experimentos a célula eletroquímica foi mantida sob fluxo de Ar. Voltametria cíclica foi feita em um

potenciostato PAR EGG 273 A acoplado a um registrador XY Sefran, na faixa de -0,75 a 0,60 V. Espectroscopia de impedância foi feita em um analisador Solartron 1255 H acoplado ao potenciostato PAR EGG 273 A, e interfaceado a um microcomputador Victor V386 CX. Medidas de impedância foram feitas entre 10^{-2} a 10^4 Hz, a potenciais fixos, correspondendo a diferentes estados de oxidação dos materiais (0,40; 0,20; 0; -0,20 e -0,40 V). Uma perturbação senoidal de $\pm 0,010$ V foi aplicada após a estabilização da corrente na célula. Para comparação dos resultados, eletrodos de Pt (1cm^2) foram cobertos com filmes de EPDM (200 μm de espessura) obtidos por evaporação da solução de borracha. Nestes casos usou-se uma placa de Pt (5cm^2) como contra-eletródo. Experimentos de impedância foram feitos a 0 V, na mesma faixa de frequências, em soluções aquosas 0,05; 0,5 ou 1 M de KCl, deaeradas com N_2 .

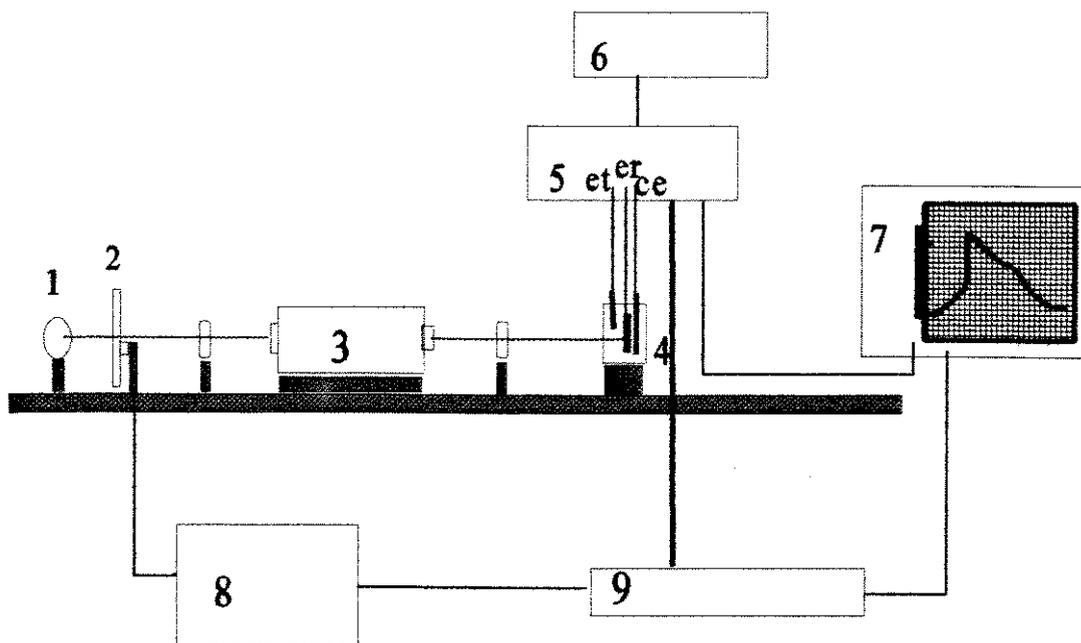
Análise elementar das blendas de PPI/EPDM foi feita em um analisador elementar Perkin Elmer CHN 2400. Microscopia eletrônica de varredura foi feita em um microscópio eletrônico Jeol T-300, com aceleração de voltagem de 20 kV. As blendas de PPI/EPDM foram metalizadas com Au em evaporador Hitachi HUS-4GB.

Caracterização Espectroeletróquímica

Polipirrol foi preparado sobre eletrodos de ITO (eletrodo opticamente transparente de vidro coberto com óxido de estanho dopado com índio). Uma área de 3cm^2 do eletrodo foi imersa em solução 1,64 % (m/m) de FeCl_3 em THF. O lado não condutor do eletrodo foi limpo com papel absorvente. O eletrodo umedecido com a solução de oxidante foi exposto aos vapores de pirrol, por poucos segundos, a temperatura ambiente, até coloração verde escuro. Blendas de PPI/EPDM foram preparadas usando o mesmo procedimento e eletrodos de ITO cobertos com um filme de borracha obtido por evaporação de solução 40g.l^{-1} de EPDM em CHCl_3 . Os eletrodos foram lavados exaustivamente com água destilada para extrair o FeCl_3 em excesso.

As espessuras dos filmes foram medidas num rugosímetro Alpha-Step 200, Tencor Instruments, e resultaram em 2 μm para os filmes de PPI e 4 μm para as blendas de PPI/EPDM. Utilizou-se Pt como contra-eletródo (placa de 5cm^2 nos experimentos de voltametria cíclica e um fio espiral para a cronoamperometria). Como referência usou-se um eletrodo de Calomelano Saturado. O eletrólito foi KCl aquoso 1 M deaerado com Ar. Foram realizadas varreduras de potencial de -0,90 a 0,80 V numa velocidade de 10mV.s^{-1} . A célula eletróquímica foi acoplada a um potenciostato Omnimetra PG 05 interfaceado a um microcomputador PC/AT e espectros na faixa de 470 a 1100 nm foram registrados simultaneamente à varredura de potencial em um espectrofotômetro Hewlett Packard HP 8452A acoplado a um microcomputador HP Vectra 386. Foram feitos experimentos de cronoamperometria com pulsos de potencial

de 0,60 a -0,80 V com tempos de pulso de 45 s para a oxidação e 30 s para a redução. Monitorou-se a resposta em corrente e a variação da transmitância a 800 nm. A célula eletroquímica foi instalada em um espectrofotômetro Micronal B-280 para acompanhar a variação da transmitância. Os pulsos de potencial foram aplicados usando-se um potenciostato FAC 200 A e a corrente e a transmitância foram registradas simultaneamente em um registrador de rolos HP 7100 BM. Usou-se uma rampa EGG PAR C175 para controlar o potenciostato.



1-Fonte de luz, 2-"chopper", 3-monocromador, 4-célula eletroquímica, 5-potenciostato, 6-gerador de rampa, 7-registrador XY, 8-controlador de frequência do "chopper", 9-amplificador "lock-in".

Figura 4.1- Esquema do sistema óptico usado na caracterização fotoeletroquímica.

Caracterização Fotoeletroquímica

Polipirrol e blendas de PPI/EPDM foram preparadas usando-se o mesmo procedimento e as condições descritas anteriormente para a caracterização espectroeletroquímica, porém sobre eletrodos de Pt (2 cm^2). Utilizou-se uma placa de Pt (5 cm^2) como contra-eletródo e um eletródo de Ag/AgCl como referência. Estes foram imersos em uma solução aquosa de KCl 1 M deaerada com N_2 . A célula eletroquímica foi instalada no sistema óptico esquematizado na Figura 4.1, onde foram feitas as medidas fotoeletroquímicas. O eletródo de trabalho foi irradiado com um feixe de luz de 1 cm^2 . O potencial do eletródo de trabalho foi variado de -0,80 a 0,60 V a

uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . No sistema óptico usou-se uma fonte de luz Princeton Applied Research com lâmpada de arco de Xe 150 W Oriel Corporation 6144, um "chopper" com frequência de luz controlada Princeton Applied Research 192, um monocromador Jarrell Ash 82-410, um potenciostato FAC 200 A, um gerador de rampa FAC 201 B, um registrador XY RB-400 ECB, um controlador de frequência do "chopper" Princeton Applied Research 192 e um amplificador "lock-in" Princeton Applied Research 5210.

4.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1) Caracterização por Voltametria Cíclica

A escolha das condições de síntese do PPI puro sobre os eletrodos de Pt foi determinada a partir de uma série de experimentos prévios que incluíram a variação da concentração da solução de FeCl_3 em THF (4,76 e 9,09 % m/m) e a variação do tempo de polimerização (1 a 2, 10 e 20 min.).

A Figura 4.2 mostra os voltamogramas cíclicos para o PPI puro obtido a partir da solução 4,76 % de FeCl_3 em THF em função do tempo de exposição aos vapores de pirrol.

Observa-se que com o aumento do tempo de polimerização os voltamogramas cíclicos mostram picos de oxidação e redução mais definidos. Conforme a Tabela 4.1, verifica-se que as correntes de pico anódica e catódica alcançam valores que tendem a estabilizar para o tempo de 20 min.. Observa-se um deslocamento dos potenciais de pico anódico e catódico para valores mais negativos a medida que o tempo de polimerização aumenta de 1 a 2 para 20 min..

A Figura 4.3 mostra os voltamogramas cíclicos para o PPI puro obtido a partir da oxidação do pirrol com solução 9,09 % de FeCl_3 em THF em função do tempo de polimerização. Como no caso do PPI obtido a partir da solução 4,76 % de FeCl_3/THF , com o aumento do tempo de polimerização os voltamogramas apresentam picos redox mais definidos e as correntes de pico anódica e catódica aumentam. Considerando-se os desvios experimentais, E_{pa} não sofre variações significativas. Contudo, E_{pc} atinge valores menos negativos para o tempo de 20 min., Tabela 4.1. É interessante notar que os valores de E_{pa} e E_{pc} para os polipirróis obtidos a partir da solução 9,09 % de FeCl_3 em THF são significativamente mais anódicos que os observados para os polímeros obtidos com a solução 4,76 %. As correntes de pico anódica e catódica, para 20 min., são praticamente independentes da concentração da solução de FeCl_3 usada na síntese. Considerando-se ainda 20 min. de polimerização, as cargas de oxidação e redução são ligeiramente maiores para os polipirróis obtidos a partir da solução 9,09% de

FeCl₃/THF. Este resultado é esperado já que com soluções mais concentradas de oxidante esperar-se-ia a formação de uma maior quantidade de PPI sobre os eletrodos. Outros pesquisadores^{10,11} observaram que soluções de FeCl₃/THF tornam-se viscosas com o passar do tempo e que o próprio THF polimeriza na presença de FeCl₃. Assumindo que na solução mais concentrada de FeCl₃/THF isto possa ter ocorrido, sobre o eletrodo formar-se-ia polipirrol contendo produtos da polimerização do THF, o que influenciaria diretamente o comportamento eletroquímico e a eletroatividade do material. Kang e cols. prepararam compósitos de PPI e poli(tetraidrofurano), poli(THF), por *via* eletroquímica¹². Eles verificaram que o compósito apresenta um comportamento redox idêntico ao do PPI puro. No caso do PPI obtido a partir da solução de FeCl₃/THF, seria necessário um estudo mais detalhado para evidenciar a presença do poli(THF) e sua influência sobre o comportamento eletroquímico do material.

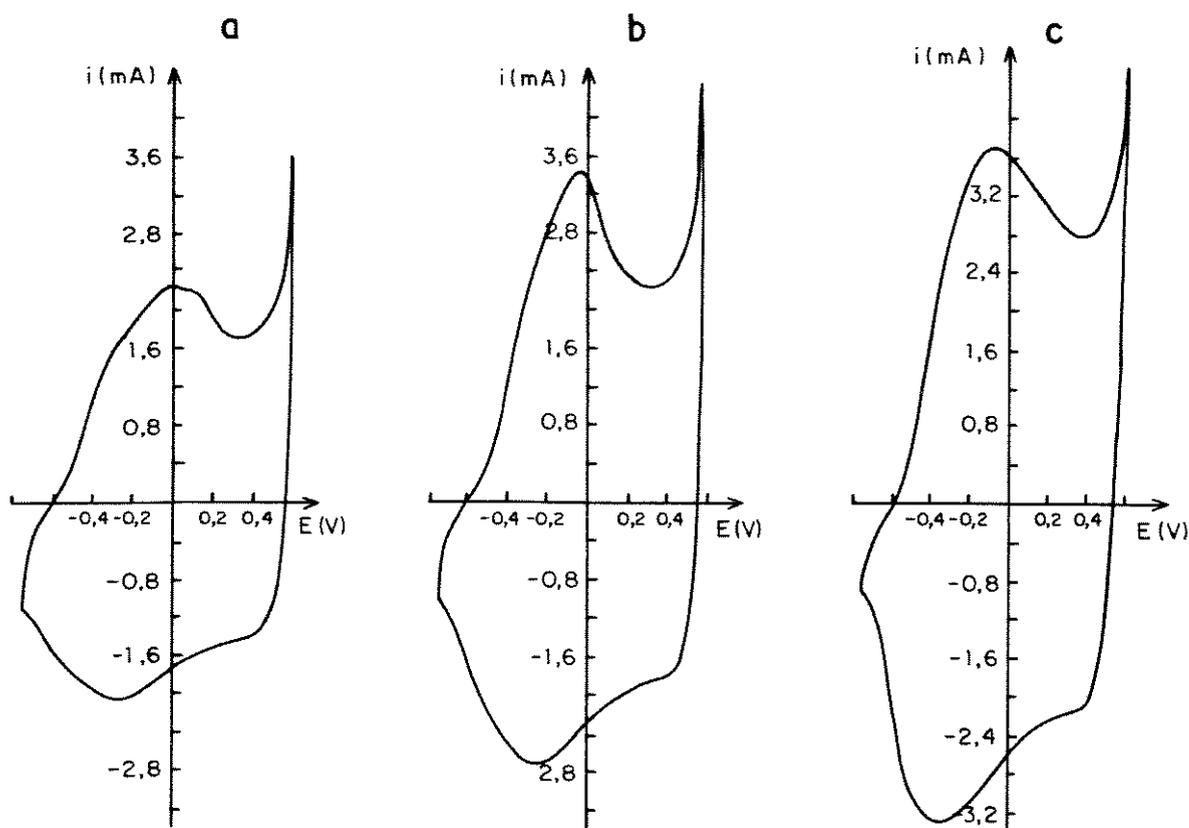


Figura 4.2- Voltamogramas cíclicos do PPI puro obtido após 1 a 2 (a), 10 (b) e 20 (c) min. de polimerização. 4,76% de FeCl₃/THF. $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 10^o ciclo. KCl 1M.

Baseando-se nos resultados anteriores, determinou-se que o tempo de polimerização de 20 min. seria o mais adequado uma vez que as grandezas medidas alcançam valores que tendem a estabilizar. Os desvios experimentais são, de um modo

geral, menores para o tempo de 20 min., indicando maior reprodutibilidade. Desta forma, blendas de PPI/EPDM foram preparadas utilizando-se as soluções de concentração 4,76 e 9,09 % em massa de FeCl₃ em THF e um tempo de polimerização de 20 min..

Na Figura 4.4 são mostrados os voltamogramas cíclicos para as blendas preparadas a partir de soluções de FeCl₃/THF de concentração 4,76 e 9,09% (m/m). As blendas preparadas a partir da solução mais concentrada em FeCl₃ apresentam voltamogramas com menores valores de corrente de pico e carga de oxidação e redução, Tabela 4.2. Além disso, ΔE_p é aproximadamente igual a 690 mV, significativamente maior que no caso das blendas preparadas a partir da solução 4,76% de FeCl₃/THF ($\Delta E_p = 560$ mV), indicando menor reversibilidade do processo redox.

Tabela 4.1- Valores de ipa, ipc, Epa, Epc, Qox e Qred para o PPI puro em função do tempo de polimerização e da concentração da solução de FeCl₃/THF. Velocidade de varredura = 50 mV.s⁻¹.

* Picos de oxidação e redução mal definidos. Não foi possível determinar ipa, ipc, Epa e Epc. a- referente às curvas da Figura 4.2. b- referente às curvas da Figura 4.3.

FeCl ₃ /THF (%)	t polim. (min.)	ipa (mA)	ipc (mA)	Epa (mV)	Epc (mV)	Qox (mC)	Qred (mC)
4,76	1 a 2 a	2,0±0,6	-1,7±0,5	30±70	-250±30	77±8	-80±8
4,76	10 a	4±1	-3±1	-60±50	-320±70	103±10	-101±10
4,76	20 a	3,4±0,3	-3,2±0,2	-80±50	-355±10	127±13	-120±11
9,09	1 a 2 b	*	*	*	*	23±3	-22±2
9,09	10 b	2,6±0,2	-1,8±0,1	150±80	-160±90	73±7	-73±8
9,09	20 b	4,2±0,8	-2,6±0,6	200±20	-100±20	135±14	-134±13

Tabela 4.2- Valores de ipa, ipc, Epa, Epc, Qox e Qred para blendas de PPI/EPDM (espessura do filme de EPDM = 100 μm) em função da concentração da solução de FeCl₃ usada na síntese. Tempo de polimerização de 20 min.. v=50 mV.s⁻¹.

Conc. FeCl ₃ em THF (%)	ipa (mA)	ipc (mA)	Epa (mV)	Epc (mV)	Qox (mC)	Qred (mC)
4,76	2,2±0,8	-1,8±0,6	300±80	-260±70	67±6	-68±7
9,09	0,6±0,2	-0,5±0,2	390±30	-300±40	11±1	-14±2

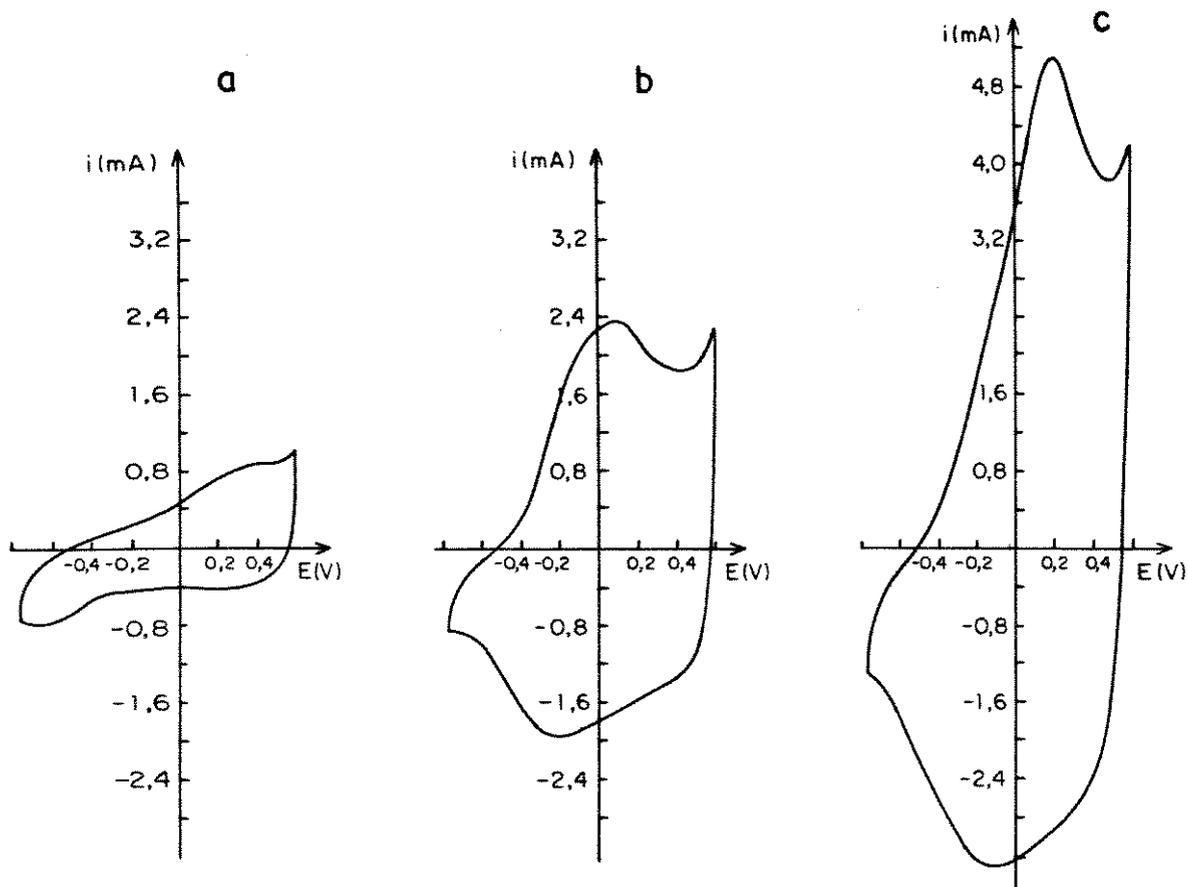


Figura 4.3- Voltamogramas cíclicos para o PPI puro obtido após (a) 1 a 2, (b) 10 e (c) 20 min. de polimerização. 9,09% de FeCl_3/THF . $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. KCl 1M. 60^o ciclo.

Como no caso do PPI puro, esperar-se-ia que as blendas obtidas com a solução mais concentrada de FeCl_3/THF apresentassem maiores valores de Q_{ox} e Q_{red} , uma vez que a quantidade de PPI formada esperada seria maior. Análise elementar das blendas confirmou que X_{pp_i} é menor ($7\pm 1\%$) nas blendas preparadas com a solução 9,09 % de FeCl_3/THF . Para as blendas preparadas com a solução 4,76 % de FeCl_3/THF , X_{pp_i} foi $13\pm 2\%$. Em termos de morfologia, as blendas preparadas a partir de filmes de borracha de 100 μm de espessura, apresentaram a mesma estrutura porosa (Figura 4.7a), independentemente da concentração da solução de FeCl_3/THF . Também nestes casos, seriam necessários estudos mais detalhados para evidenciar a formação de poli(THF) e sua influência sobre o comportamento eletroquímico do material.

Com base nestes resultados, determinou-se que os materiais deveriam ser preparados a partir da solução 4,76 % de FeCl_3 em THF e durante um tempo de polimerização de 20 min., uma vez que os voltamogramas cíclicos são mais reprodutíveis, apresentam picos redox mais definidos e maiores valores de carga de oxidação e redução.

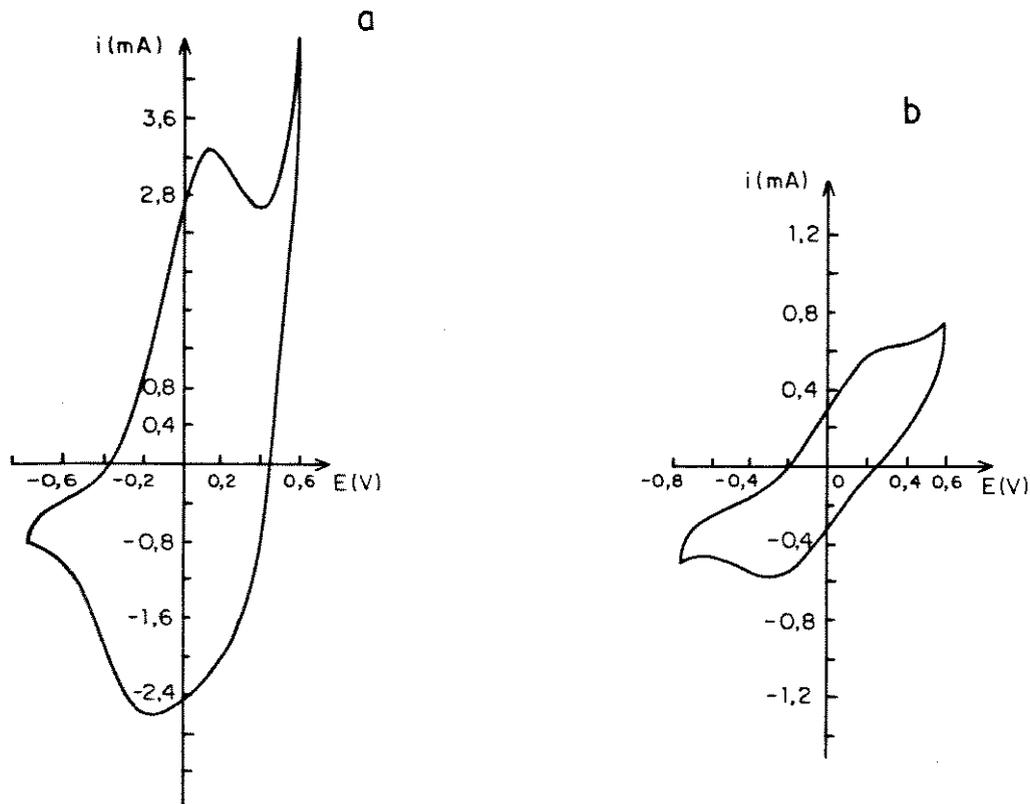


Figura 4.4- Voltamogramas cíclicos para blendas de PPI/EPDM obtidas a partir de soluções de FeCl_3/THF 4,76 (a) e 9,09% (b). 20 min. de polimerização. $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. KCl 1M. 10^{o} ciclo.

A Figura 4.5 mostra os voltamogramas cíclicos para a blenda de PPI/EPDM (espessura do filme de EPDM = $100 \mu\text{m}$) e para o PPI puro em diferentes velocidades de varredura. O comportamento da blenda é similar ao do PPI puro. Os picos de oxidação deslocam para potenciais mais anódicos e as correntes de pico anódica e catódica aumentam com o aumento da velocidade de varredura.

O mesmo comportamento foi observado para blendas mais espessas (espessura do filme de EPDM igual a 200 e $400 \mu\text{m}$). A expressão para a corrente de pico anódica, i_{pa} , como uma função da velocidade de varredura, v , mostrou uma relação do tipo $i_{pa} = Bv^x$, onde B é uma constante de proporcionalidade. Conforme mostrado na Figura 4.6, o expoente x assumiu valores próximos de 0,5 no caso das blendas independentemente da espessura do filme de EPDM, e $(0,96 \pm 0,05)$ no caso do PPI puro. Estes resultados mostram que para as blendas o comportamento cinético do eletrodo é controlado por difusão planar semi-infinita e no caso do PPI puro o transporte de massa é denominado transporte de massa temporal ou difusão em camada fina¹³.

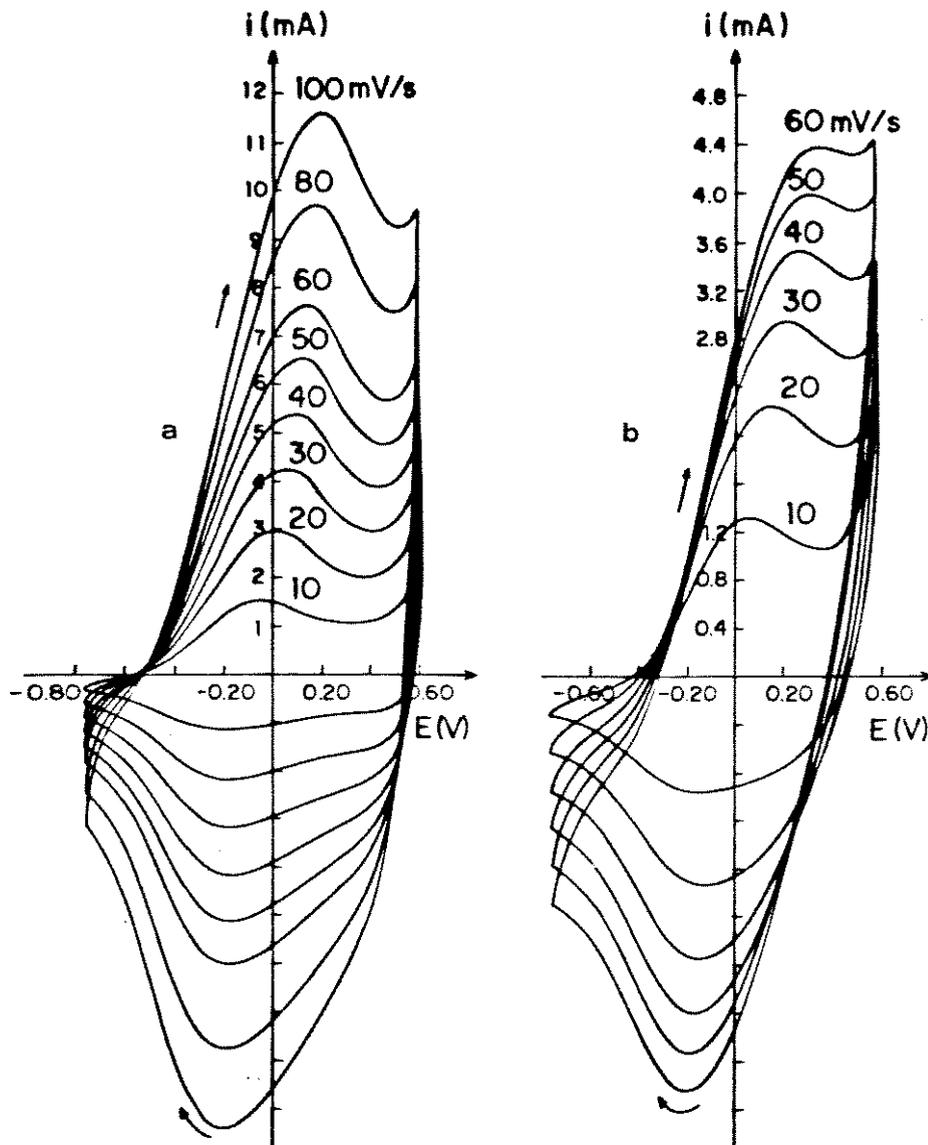


Figura 4.5- Voltamogramas cíclicos (a) do PPI puro e (b) da blenda de PPI/EPDM (espessura = 100 μm) em diferentes velocidades de varredura. KCl 1 M. Solução 4,76 % de FeCl_3/THF . 20 min. de polimerização.

Na Tabela 4.3 são mostrados os valores de i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , Q_{ox} , Q_{red} e X_{ppi} para as blendas de PPI/EPDM com diferentes espessuras do filme de borracha. Considerando-se os desvios experimentais, o aumento da espessura do filme de EPDM praticamente não afeta i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} e E_{pc} . Q_{ox} e Q_{red} para as blendas com espessura do filme de borracha = 400 μm são ligeiramente menores que das blendas com espessura 100 ou 200 μm .

A fração em massa de PPI na blenda diminui com o aumento da espessura do filme de borracha, mas este fato é esperado uma vez que o volume da solução (e portanto a massa de oxidante) de FeCl_3/THF depositado sobre o eletrodo é sempre o mesmo. Desta forma, a quantidade de PPI formado seria a mesma, mas sua fração em massa na blenda seria menor no caso dos filmes de EPDM mais espessos.

Considerando-se os desvios experimentais, isto é indicado pela constância em i_{pa} e i_{pc} e em Q_{ox} e Q_{red} .

Tabela 4.3- Valores de i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , Q_{ox} , Q_{red} e X_{pp_i} para blendas de $PP_i/EPDM$ em função da espessura do filme de EPDM. Solução 4,76 % de $FeCl_3/THF$. KCl 1 M. Tempo de polimerização = 20 min.. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Espessura do EPDM (μm)	i_{pa} (mA)	i_{pc} (mA)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	X_{pp_i} (%)	Q_{ox} (mC)	Q_{red} (mC)
100	$2,2\pm 0,8$	$-1,8\pm 0,6$	300 ± 80	-260 ± 70	13 ± 2	67 ± 6	-68 ± 7
200	$3,6\pm 0,7$	$-2,7\pm 0,4$	250 ± 50	-180 ± 30	10 ± 3	68 ± 7	-68 ± 8
400	$2,4\pm 0,4$	$-1,9\pm 0,3$	320 ± 50	-240 ± 60	6 ± 1	54 ± 5	-55 ± 6

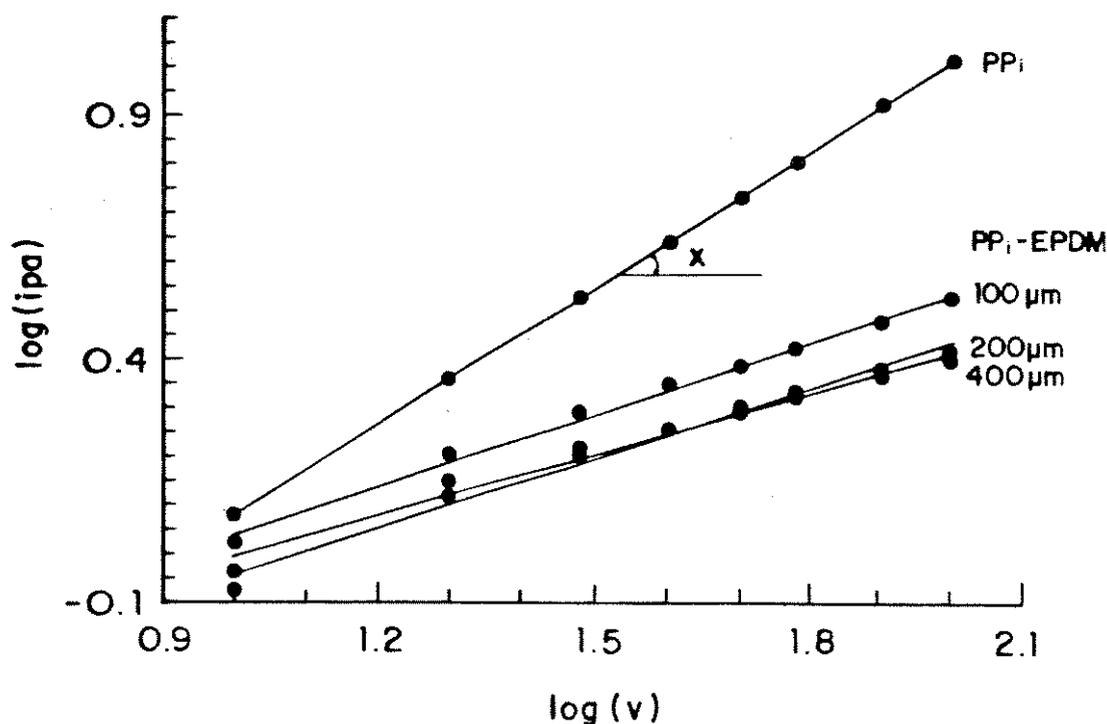


Figura 4.6- Logarítmo da corrente de pico anódica *versus* logarítmo da velocidade de varredura para o PP_i puro e para as blendas de $PP_i/EPDM$ com diferentes espessuras do filme de borracha.

A morfologia da superfície de fratura das blendas, determinada por microscopia eletrônica de varredura, passa de uma estrutura porosa em quase toda a extensão da fratura, para uma estrutura mais compacta e lisa quando a espessura do filme de EPDM passa de 100 para 400 μm , Figura 4.7. Apesar de X_{pp_i} e da morfologia das blendas

variarem com o aumento da espessura do filme de borracha, os dados mostrados na Tabela 4.3 indicam que, pela técnica de voltametria cíclica, este fator tem pouca influência sobre o comportamento redox das blendas.

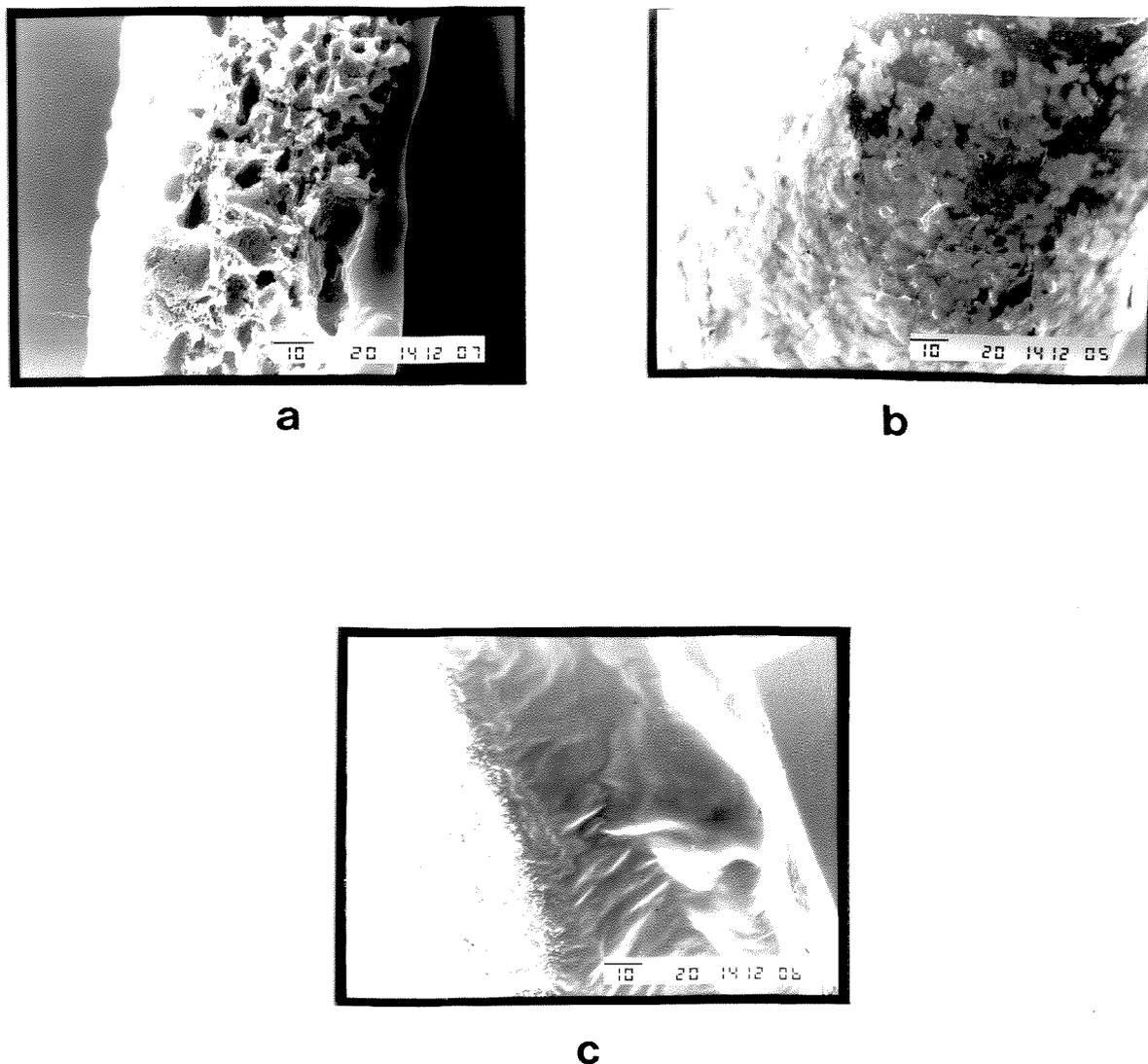


Figura 4.7- Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das blendas de PPI/EPDM preparadas com solução 4,76 % de FeCl_3/THF com (a) 100, (b) 200 e (c) 400 μm de espessura do filme de EPDM. A barra representa a escala em μm .

4.3.2) Caracterização por Espectroscopia de Impedância

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância são apresentados na forma de um diagrama de Nyquist (parte imaginária em função da parte real da impedância). Os experimentos foram feitos com as blendas (diferentes espessuras do filme de EPDM) e com o PPI puro em diferentes estados de oxidação. Todos os

materiais foram preparados a partir da solução 4,76 % de FeCl_3/THF , com um tempo de polimerização de 20 min. A Figura 4.8 mostra os diagramas de impedância para o PPI puro em diferentes estados de oxidação.

Para verificar se o comportamento elétrico do filme é dependente de sua "história" anterior, as medidas foram feitas sucessivamente nos potenciais considerados em dois sentidos. No sentido da varredura de 0,40 a -0,40 V o polímero passa do estado oxidado (condutor) ao reduzido (isolante). No sentido da varredura de -0,40 a 0,40 V o polímero passa do estado reduzido ao oxidado. Comparando-se os diagramas de impedância das Figuras 4.8a e 4.8b, nota-se que há uma dependência do comportamento elétrico do filme em função do seu estado anterior à medida. Este fenômeno de histerese é observado em todos os casos estudados e no caso dos polímeros condutores é atribuído a mudanças conformacionais na cadeia durante o processo de dopagem e desdopagem¹⁴, movimentos do solvente e do eletrólito no interior do filme¹⁵ e variação da condutividade do polímero entre os estados reduzido e oxidado¹⁶.

Considerando-se a Figura 4.8a, a 0,40 V, o diagrama de Nyquist apresenta um semi-círculo que é característico de uma resistência de alta frequência, R_a , em paralelo com a capacitância da dupla camada do eletrodo, C_{dl} . O ponto de intersecção do semi-círculo com o eixo real é deslocado de aproximadamente 40ohm.cm^2 . Este ponto fornece os valores da resistência do eletrólito, R_o . R_a é dada pela distância entre os dois pontos de intersecção do semi-círculo com o eixo real. C_{dl} pode ser calculada a partir da frequência no ponto máximo do semi-círculo. A região de baixas frequências dos diagramas, caracterizadas por uma linha quase vertical, revela a existência de uma capacitância limite, C_1 , característica dos PCIs. C_1 tem sido associada à força com que os íons dopantes estão ligados ao polímero. A existência de íons fortemente ligados e íons fracamente ligados ao polímero originariam a C_1 ¹⁷. Na Figura 4.8a, quando o PPI é reduzido (diminuição do potencial), o diâmetro do semi-círculo aumenta. Este comportamento é explicado pelo aumento da resistência de alta frequência. Com a diminuição do potencial, ocorre redução do polímero, a corrente de troca da reação diminui e R_a aumenta, como mostrado na Tabela 4.4.

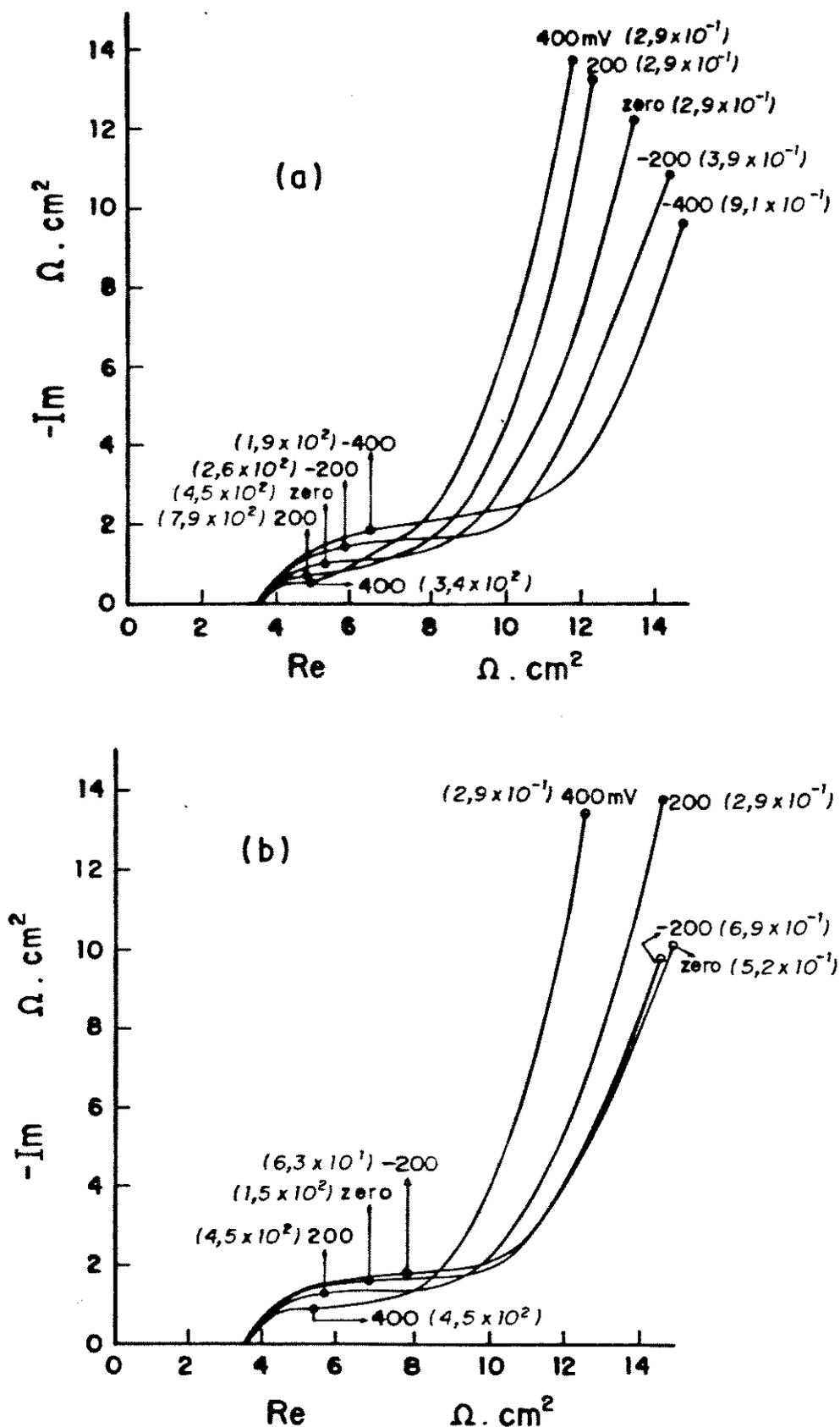


Figura 4.8- Diagramas de impedância para o PPI puro obtidos a diferentes potenciais. (a) Sentido da varredura de 0,40 a -0,40 V. (b) Sentido da varredura de -0,40 a 0,40 V. 10^{-2} a 10^4 Hz. Os números entre parêntesis são as frequências (Hz) nos respectivos pontos.

Tabela 4.4- Valores de Ra para PPI em função do potencial aplicado ao polímero.

Sentido da Varredura	Ra (ohm.cm ²)	Potencial (V)
Direta	1,5±0,5	0,40
Direta	1,8±0,5	0,20
Direta	2,2±0,6	zero
Direta	2,8±0,8	-0,20
Direta	3,5±0,9	-0,40
Inversa	3,2±0,8	-0,20
Inversa	2,8±0,6	zero
Inversa	2,3±0,9	0,20
Inversa	2,0±0,8	0,40

Para blendas com espessura do filme de EPDM = 100 μm o comportamento dos diagramas de impedância é similar ao do PPI puro, mas o diâmetro do semi-círculo é maior. Com o aumento da espessura do filme de borracha para 200 ou 400 μm , o comportamento dos diagramas de impedância mostra uma tendência a apresentar dois semi-círculos, Figura 4.9. Este comportamento pode estar associado às diferenças morfológicas que estes materiais apresentam, Figura 4.7. No caso das blendas com EPDM de 400 μm de espessura, é nítida uma segregação de fase.

A Tabela 4.5 mostra os diferentes parâmetros obtidos para o PPI puro e para as blendas com diferentes espessuras do filme de EPDM, a 0,20 V. A magnitude da resistência ôhmica não compensada é praticamente a mesma em todas as blendas. R_o do PPI é ligeiramente menor. Isto mostra que o filme de EPDM tem pequena influência sobre R_o . Ra aumenta com o aumento da espessura do filme de borracha, mostrando que a transferência eletrônica é mais fraca e que blendas mais espessas são menos eletroativas. Cdl em todos os casos está na faixa de 100 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ e concorda com valores de Cdl observados por outros autores¹⁸. Os valores de C_1 diminuem ligeiramente com o aumento da espessura do filme de EPDM. Estes resultados concordam com a análise elementar das blendas. X_{PPI} nas blendas mais espessas é menor concordando com valores de C_1 menores.

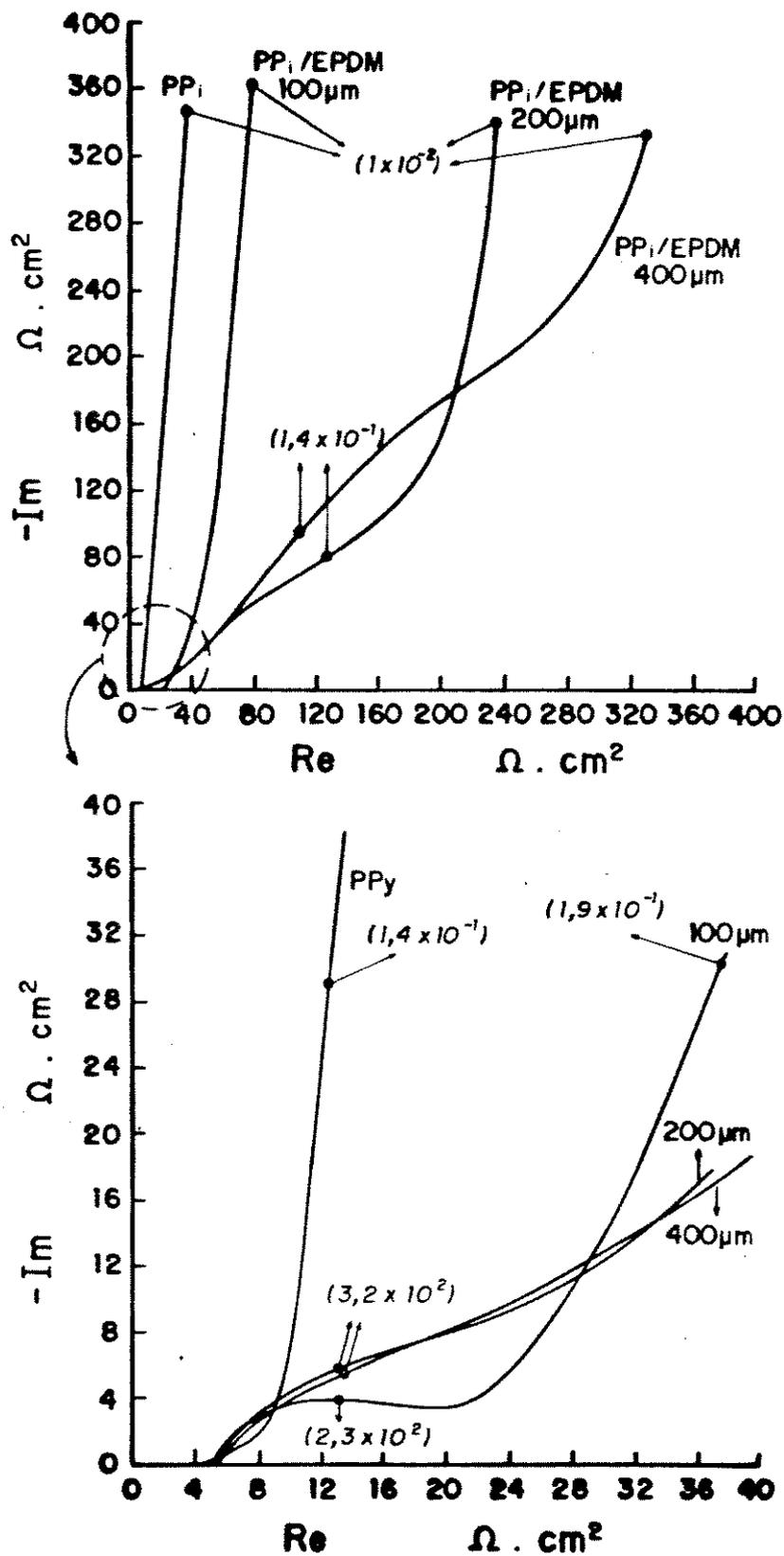


Figura 4.9- Diagramas de impedância do PPI puro e de blendas de PPI/EPDM com diferentes espessuras do filme de EPDM, a 0,20 V. Os diagramas abaixo representam uma ampliação da região de altas frequências. Os números em parêntesis são as frequências (Hz) nos respectivos pontos.

Tabela 4.5- Valores dos parâmetros elétricos para PPI puro e para blendas de PPI/EPDM com diferentes espessuras do filme de EPDM, a 0,20 V (vs calomelano saturado).

* Os parâmetros R_o , R_a , e C_{dl} foram obtidos considerando-se o primeiro semi-círculo a frequências mais altas.

** Os valores de C_l foram obtidos considerando-se a frequência, f , de 10^{-2} Hz, e a equação $-Im = 1/(2\pi f C_l)$.

Parâmetro	PPI puro	PPI/EPDM 100 μm	PPI/EPDM 200 μm	PPI/EPDM 400 μm
R_o ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$3,9 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,8$	$5,1 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,6$
R_a ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	4 ± 1	16 ± 3	80 ± 20	80 ± 40
C_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) $\times 10^4$	$1,6 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,6$	$1,0 \pm 0,3$
C_l ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) $\times 10^2$	$4,8 \pm 0,4$	$5,4 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,4$

Eletrodos cobertos com filmes de EPDM puro de 200 μm de espessura foram estudados para tentar interpretar os resultados observados no caso das blendas de PPI/EPDM com espessura do filme de borracha de 200 e 400 μm . Os experimentos foram feitos a 0 V para garantir a inerticidade química do eletrólito. O diagrama de Nyquist dos eletrodos cobertos com EPDM consiste de um semi-círculo que abrange praticamente toda a faixa de frequências estudada, Figura 4.10a. O ponto de intersecção do semi-círculo com o eixo real é deslocado de alguns $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ (não visível nesta escala) e fornece o valor da resistência do eletrólito, R_o . Conforme esperado, o aumento da concentração do eletrólito provoca uma diminuição no valor de R_o , Tabela 4.6.

O semi-círculo observado no diagrama de Nyquist é característico de uma resistência, R , em paralelo com uma capacitância, C . R é dada pela distância entre os dois pontos de intersecção do semi-círculo com o eixo real. C pode ser calculada a partir da frequência no ponto máximo do semi-círculo, $f_{\text{máx}}$, conforme a equação: $C = 1/(2\pi f_{\text{máx}} R)$.

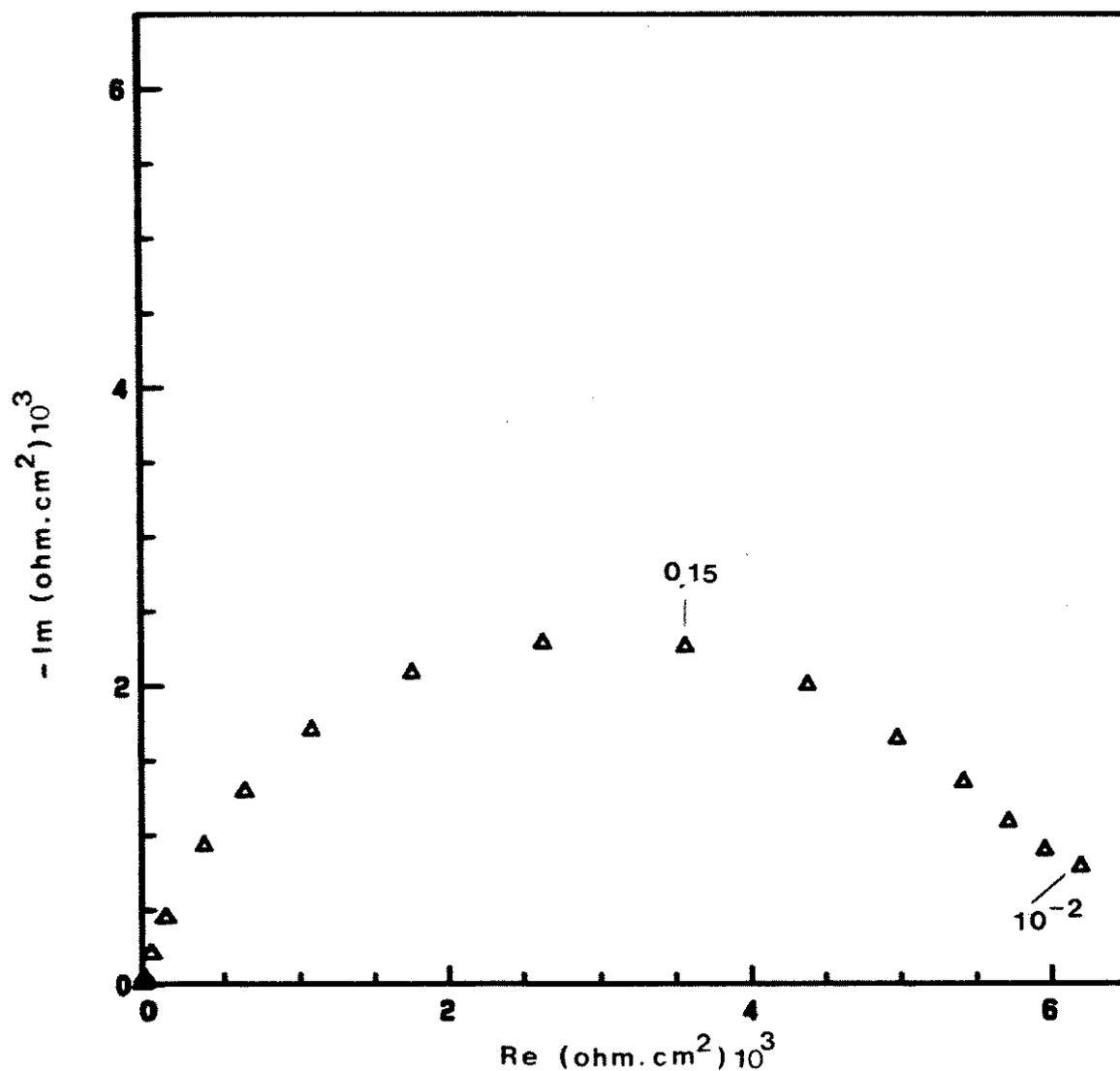


Figura 4.10a- Diagrama de impedância para EPDM puro (200 μm) a 0 V (vs Ag/AgCl). Os números na curva são as frequências (Hz) nos respectivos pontos.

Tabela 4.6- Valores dos parâmetros elétricos obtidos para EPDM puro (200 μm) a 0 V (vs Ag/AgCl) em função da concentração do eletrólito em mol.l^{-1} .

Parâmetro	0,05 M	0,5 M	1,0 M
$R_0 (\Omega.\text{cm}^2)$	28 ± 2	$3,7 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,3$
$R (\Omega.\text{cm}^2) \times 10^3$	$5,3 \pm 0,3$	6 ± 1	$6,8 \pm 0,9$
$C (\text{F}.\text{cm}^{-2}) \times 10^4$	$1,4 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,3$

A magnitude dos valores mostrados na Tabela 4.6 permite associar o semi-círculo com a interface borracha/eletrólito e concorda com os valores de C e R obtidos por outros autores para eletrodos cobertos com PVC¹⁹. R sofre um pequeno aumento quando a concentração do eletrólito aumenta e C diminui ligeiramente.

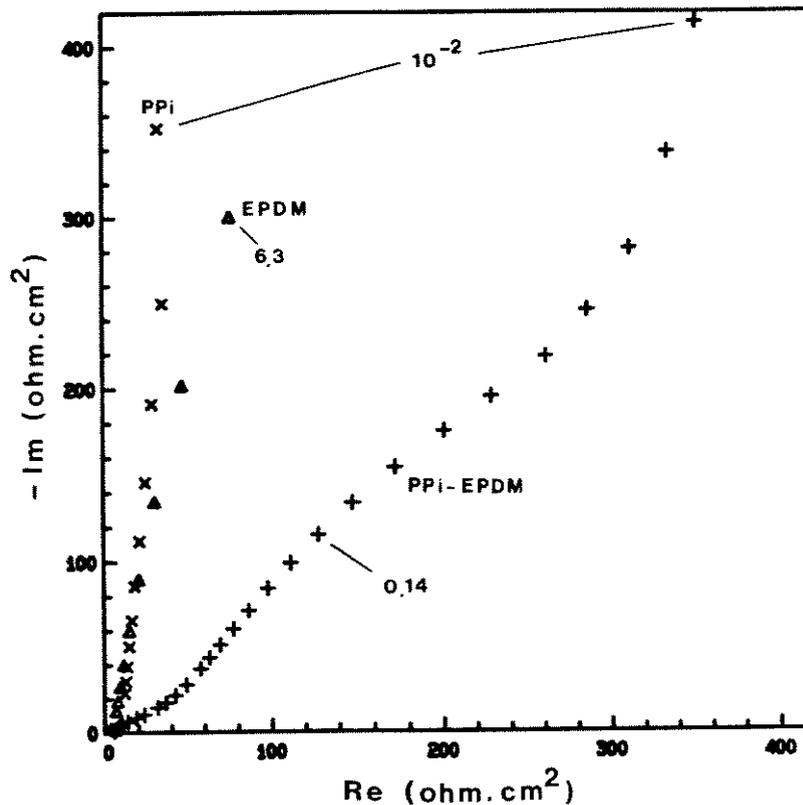


Figura 4.10b- Diagramas de impedância para EPDM puro (200 μm) a 0 V (vs Ag/AgCl), PPI puro e PPI/EPDM (espessura do filme de EPDM = 400 μm) a 0,20 V (vs calomelano saturado). Os números nas curvas são as frequências (Hz) nos respectivos pontos.

Para melhor visualização, na Figura 4.10b são apresentados os diagramas de impedância para o EPDM puro com 200 μm de espessura a 0 V, PPI puro e PPI/EPDM (400 μm) a 0,20 V. Qualitativamente, pode-se dizer que o diagrama das blendas mais espessas (200 ou 400 μm de espessura do filme de EPDM) pode ser visto como sendo uma superposição dos diagramas do PPI e do EPDM puros, como no espectro de infravermelho no Capítulo 2. Para uma determinada região de frequências, são observados comportamentos relacionados ao PPI (primeiro semi-círculo a altas frequências e C_1 a baixas frequências) e ao EPDM (segundo semi-círculo em frequências intermediárias). Isto concorda com os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura que revelaram que, nas blendas mais espessas ocorre uma separação de fases. Sistemas heterogêneos mostram propriedades intermediárias as de

seus componentes puros. Uma análise mais detalhada dos sistemas em questão torna-se difícil pois a probabilidade de ocorrência de um gradiente de concentração de PPI na matriz de EPDM é bastante grande. Conseqüentemente, a proposição de modelos ou circuitos equivalentes que considerem este fator torna-se também bastante difícil.

4.3.3) Caracterização Espectro- e Foto-eletoquímica: 2ª Proposta para Trabalhos Futuros

Conforme descrito na Introdução Geral, os polímeros condutores podem ser oxidados ou reduzidos com a aplicação de uma diferença de potencial externa. A oxidação altera a estrutura eletrônica do polímero condutor criando estados de energia no "gap" que permitem transições eletrônicas entre os níveis de energia criados. Estas transições induzem marcantes mudanças de coloração. Este eletrocromismo é de interesse tecnológico relevante, permitindo o uso dos polímeros condutores em dispositivos electrocrômicos. O requisito básico para a construção de um dispositivo é usar dois materiais electrocrômicos complementares, de modo que quando um deles se oxida o outro se reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem. O eletrocromismo exibido por alguns polímeros é uma alternativa promissora que pode superar as deficiências dos dispositivos a base de cristais líquidos. Os polímeros oferecem vantagens como a não limitação do ângulo de visão, capacidade de memória óptica após a remoção do potencial aplicado, baixo custo, simplicidade e possibilidade de serem construídos dispositivos em grandes dimensões.

As técnicas experimentais usadas para estudar o fenômeno de eletrocromismo envolvem a associação de métodos eletroquímicos e espectrofotométricos. Geralmente a célula eletroquímica é posicionada no compartimento da amostra de um espectrofotômetro. Espectrofotômetros possuindo sistemas de diodo podem ser usados para seguir as variações espectrais durante medidas de voltametria cíclica em tempo real. Para experimentos espectrocronoamperométricos um comprimento de onda fixo é usado para medir o tempo de resposta e tempo de vida (número de ciclos de coloração e descoloração) do material.

Outro campo de possível aplicação dos polímeros condutores e que tem despertado grande interesse é o desenvolvimento e estudo de células fotoeletroquímicas. Este campo é de importância relevante porque pode ser uma alternativa para geração de eletricidade. Resultados obtidos em nosso laboratório revelaram que o polipirrol²⁰ e o poli(3-metil-tiofeno)²¹, PMeT, preparados eletroquimicamente, são promissores para a construção de dispositivos fotovoltaicos. Além disso, foram construídos dispositivos electrocrômicos de configuração sólida a base de PPI²² e polianilina²³ apresentando excelentes tempo de resposta, tempo de

vida e contraste cromático para aplicação em janelas eletrocromáticas. Tais resultados nos incentivaram a realizar um estudo preliminar das propriedades fotoeletroquímicas e eletrocromáticas do PPI e de blendas de PPI/EPDM obtidos quimicamente.

4.3.3.1) Caracterização Espectroeletroquímica

Os espectros obtidos para o PPI e para a blenda de PPI/EPDM são mostrados na Figura 4.11. Nota-se que, quando o PPI se encontra no estado reduzido (potencial correspondente a $-0,90$ V, tempo zero) a absorbância apresenta valores máximos em 470 nm e o polímero é amarelo claro. Quando o PPI se encontra no estado oxidado (potencial de $0,80$ V, tempo 170 s) este absorve luz em comprimentos de onda maiores que 470 nm e apresenta um máximo de absorbância na região de 840 nm, indicando que o material está escuro. Em estados de oxidação intermediários observa-se também um máximo de absorção em comprimentos de onda próximos de 500 nm.

Como visto na Introdução Geral, o modelo de bandas tem sido usado para explicar as propriedades apresentadas pelos PCIs. As absorções observadas perto de 500 nm em estados de oxidação intermediários, e na região de 840 nm para o polímero polarizado a $0,80$ V, podem ser atribuídas aos polarons e aos bipolarons, respectivamente^{24,25}.

No caso da blenda, no estado reduzido ($-0,90$ V, tempo zero), são observadas absorções próximas de 470 nm e também acima de 800 nm. No estado oxidado ($0,80$ V, tempo 170 s), a banda de absorção na região acima de 800 nm torna-se mais intensa. No entanto, é importante notar que a intensidade da banda nesta região no caso da blenda é bem menor que para o PPI. Comparando-se ambos os materiais, a razão entre as absorbâncias atribuídas aos polarons (~ 500 nm) e aos bipolarons (\sim acima de 800 nm) é próxima de 1 para o PPI e > 1 para a blenda. Qualitativamente, estes resultados sugerem que no PPI a concentração de polarons é próxima da concentração de bipolarons. No caso da blenda a concentração de polarons seria maior que a de bipolarons. Uma vez que a formação de bipolarons está associada a uma forte distorção da cadeia do polímero condutor, é provável que na blenda o polímero isolante, apesar de flexível, dificulte o movimento das cadeias de PPI e que isto origine uma menor concentração de bipolarons. Outro fator que poderia afetar o comportamento espectroeletroquímico é a maior resistência ôhmica da blenda. O potencial efetivo no polipirrol seria menor que o aplicado nominalmente, resultando em estados parcialmente oxidados e parcialmente reduzidos. O comportamento espectroeletroquímico da blenda seria semelhante ao do polipirrol puro polarizado em potenciais intermediários entre $-0,90$ e $0,80$ V.

Estes resultados foram obtidos de testes preliminares e o comportamento electrocrômico destes materiais deve ser estudado mais detalhadamente, no futuro, já que este não foi o objetivo principal deste trabalho.

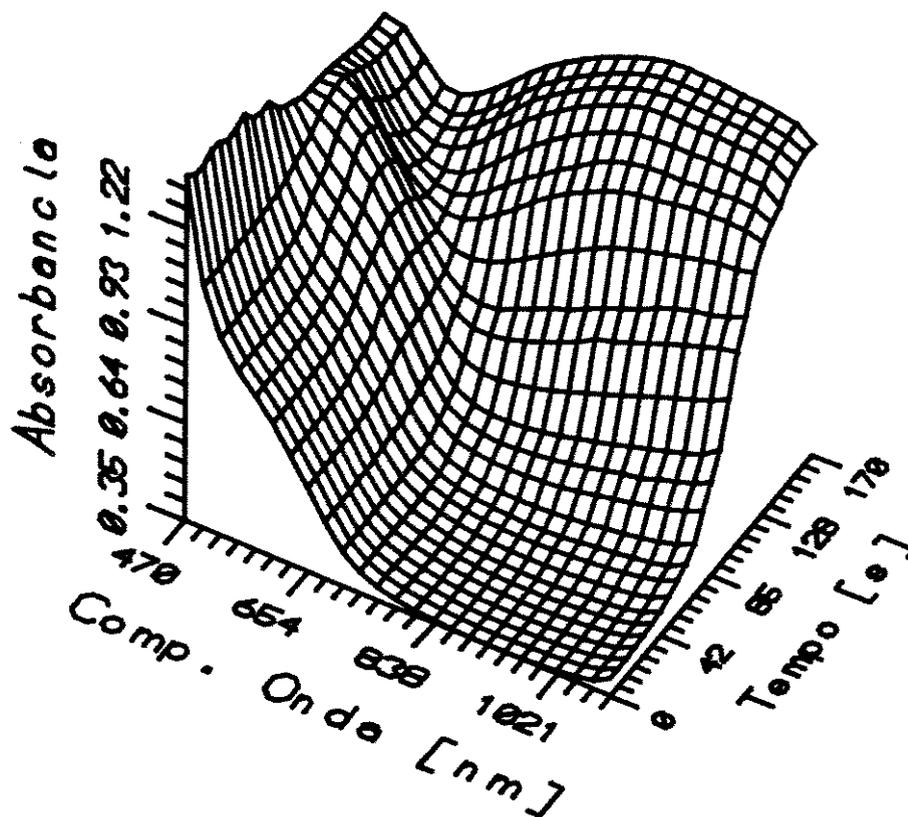


Figura 4.11a- Absorvância do PPI em função do comprimento de onda e do potencial aplicado durante a voltametria cíclica. O eixo do tempo corresponde ao potencial aplicado (-0,90 V, tempo zero; 0,80 V, tempo 170 s).

A Figura 4.12a mostra a variação da corrente e da transmitância (800 nm) em função do tempo, durante a aplicação de pulsos de potencial para o PPI puro. Para a blenda de PPI/EPDM o comportamento da corrente é semelhante ao do PPI, mas a variação da transmitância é muito pequena, e o material permanece escuro durante a aplicação dos pulsos de potencial, Figura 12b. A resposta em corrente apresenta um decaimento exponencial, tanto no processo anódico como no catódico, indicando que ambos são bastantes rápidos. Pela Tabela 4.7 observa-se uma queda da carga anódica e catódica em função do número de ciclos. Isto indica uma perda de eletroatividade, causada pela não reversibilidade total do processo redox. Nota-se, desde os primeiros ciclos, que a corrente não alcança um patamar durante os 45 ou 30 s para a oxidação ou redução. Este tempo de resposta deve ser insuficiente para que o processo no eletrodo seja completo. Com o aumento do número de ciclos este problema torna-se mais acentuado. Além disso, estes tempos de resposta são muito longos se comparados com

outros sistemas (por exemplo, PPI ou polianilina obtidos eletroquimicamente). Estes podem apresentar tempos de resposta menores que 5 s.

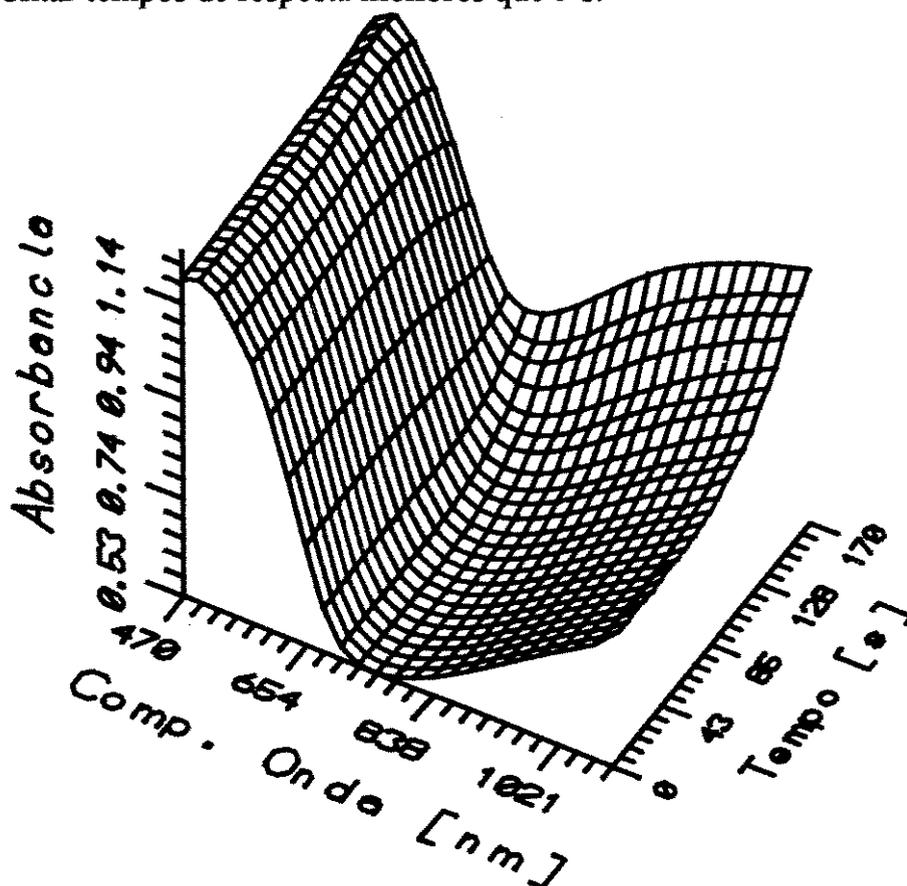


Figura 4.11b- Absorbância da blenda de PPI/EPDM em função do comprimento de onda e do potencial aplicado durante a voltametria cíclica. O eixo do tempo corresponde ao potencial aplicado (-0,90 V, tempo zero; 0,80 V, tempo 170 s).

Com respeito à variação da transmitância a 800 nm, o PPI puro apresenta um $\Delta\%T$ de 13 % (variação da $\%T$ de 26 a 13 %) nos primeiros ciclos. Após 120 ciclos o $\Delta\%T$ é de apenas 1,2 % (variação de 13 a 11,8%), Tabela 4.7. No caso da blenda de PPI/EPDM o $\Delta\%T$ é de apenas 1,5 % (variação de 4,6 a 3,1 %) nos primeiros ciclos e após 75 ciclos o $\Delta\%T$ é zero.

Estes resultados mostram que tanto o PPI como a blenda de PPI/EPDM, preparados sob as condições descritas anteriormente, não são promissores com respeito ao fenômeno de eletrocromismo. A variação de transmitância é pequena comparada aos filmes sintetizados eletroquimicamente (esta pode chegar a 40-50 %). Além disso, mesmo no estado reduzido o PPI em questão apresenta uma transmitância de apenas 26 % e seu tempo de vida é muito pequeno. Após 120 ciclos as cargas de oxidação e redução diminuem significativamente.

As propriedades eletrocromáticas, e as outras propriedades, estão relacionadas às condições de síntese dos filmes. Vários autores têm mostrado que o potencial de

oxidação do meio reacional em que o PPI é preparado é um parâmetro muito importante que permite controlar a condutividade elétrica do polímero^{26,27,28}. Selecionando solventes e agentes oxidantes adequados é possível alcançar condutividades da ordem de 200 S.cm^{-1} . Whang e cols. observaram que o potencial de oxidação do meio reacional afeta a condutividade, os difratogramas de raios-X e as propriedades eletroquímicas do material^{26,27}. Rocco observou que a utilização de eletrodos de ITO cobertos com Au e temperaturas de síntese de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ originaram polipirróis (eletroquímicos) mais eletroativos²². Desta forma, um controle mais refinado das condições de síntese pode fornecer polipirróis com propriedades otimizadas que apresentem eletrocromismo e tempo vida comparáveis aos polímeros obtidos eletroquimicamente.

Tabela 4.7- Variação da transmitância (800 nm) e das cargas de oxidação e redução para o PPI e para a blenda de PPI/EPDM em função do número de ciclos durante a cronoamperometria.

* Após 120 pulsos de potencial

** Após 75 pulsos de potencial

Material	$\Delta\%T$ (%)	Q_{ox} (mC)	Q_{red} (mC)
PPI	13	58 ± 1	-60 ± 1
PPI*	1,2	$6,0 \pm 0,3$	-11 ± 1
PPI/EPDM	1,5	48 ± 3	-53 ± 2
PPI/EPDM**	zero	$3,0 \pm 0,3$	-11 ± 1

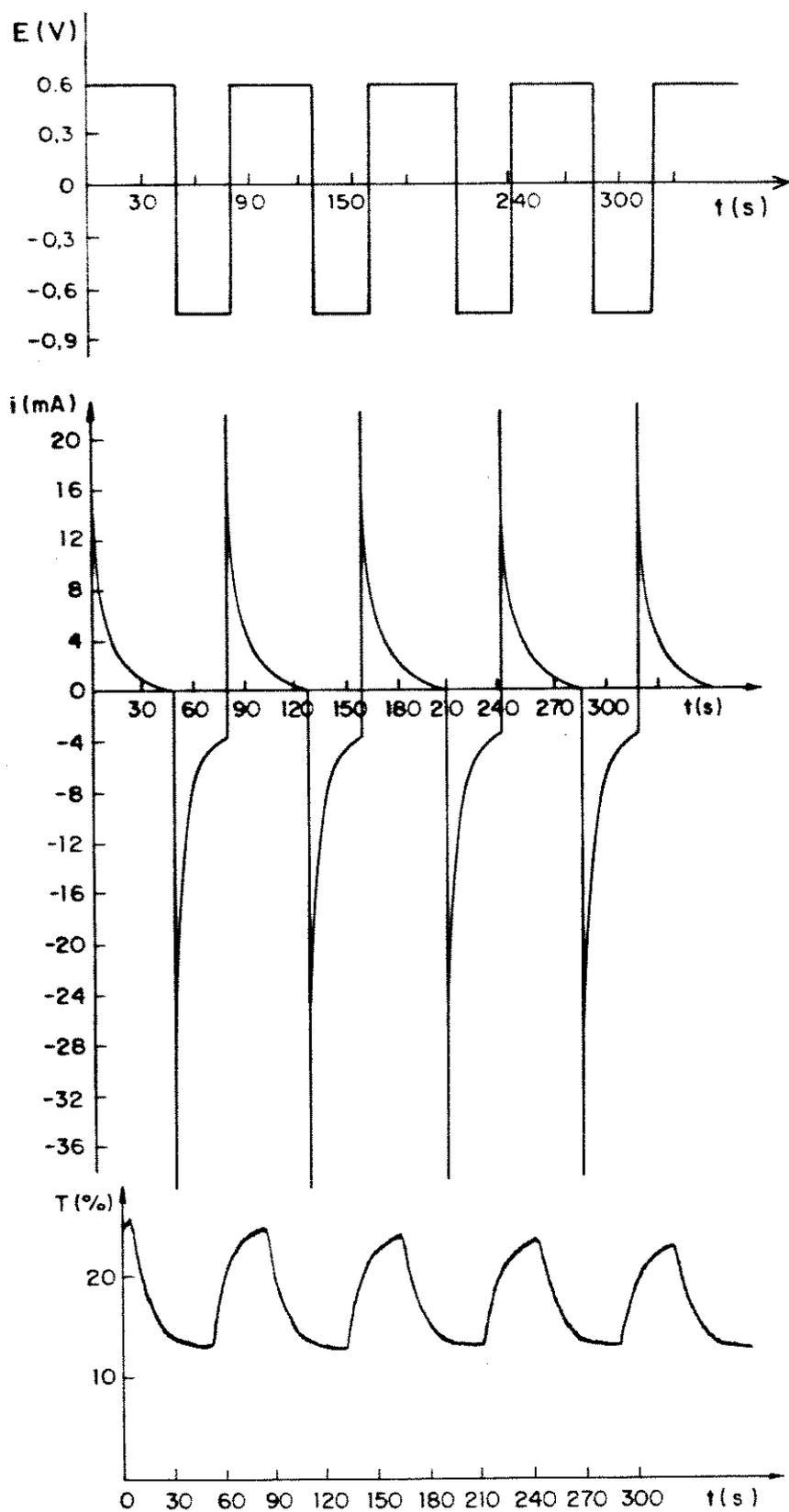


Figura 4.12a- Variação da corrente e da transmitância (800 nm) para o PPI puro durante os primeiros ciclos de cronoamperometria.

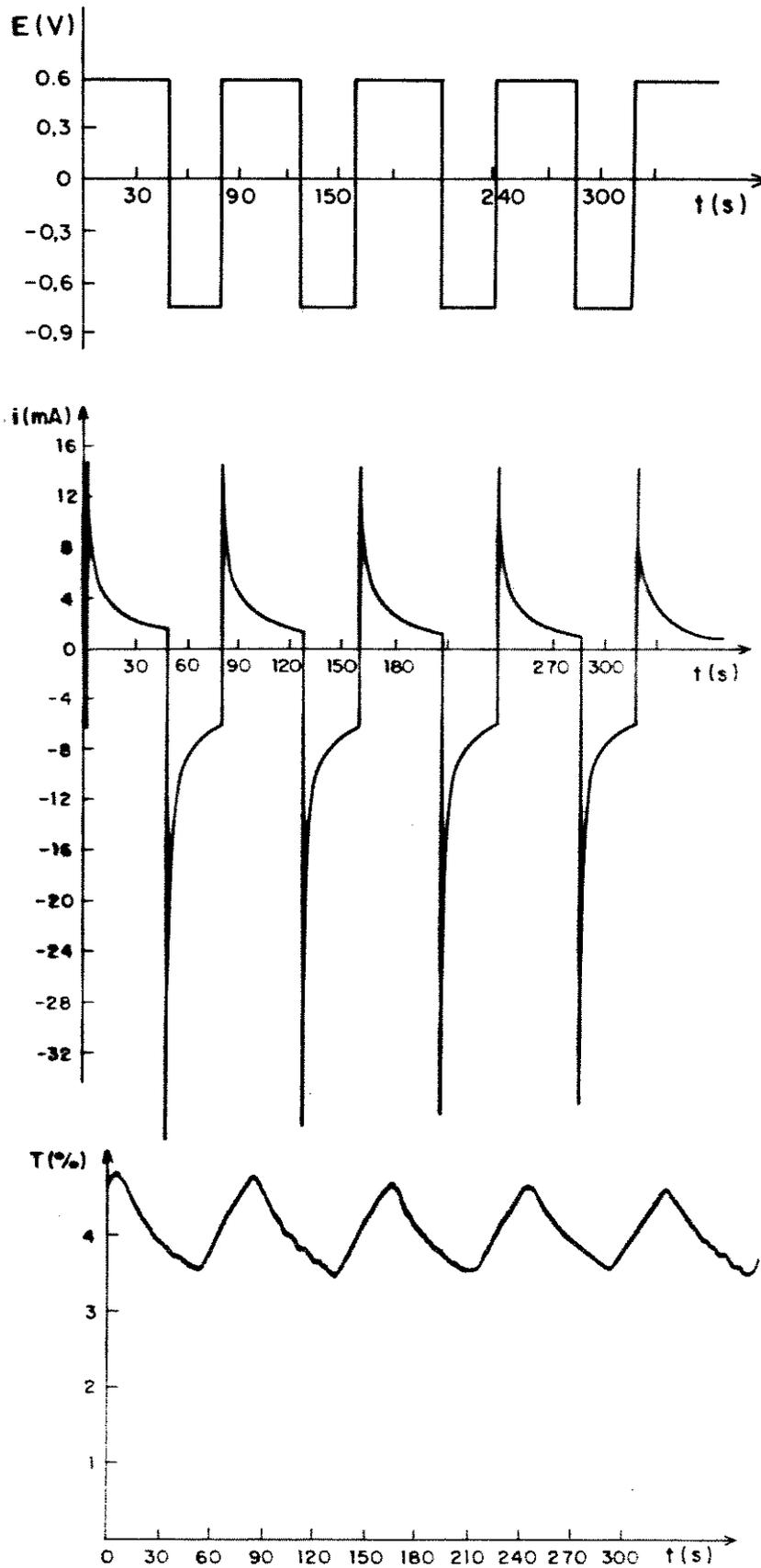


Figura 4.12b- Variação da corrente e da transmitância (800nm) para a blenda de PPI/EPDM durante os primeiros ciclos de cronoamperometria.

4.3.3.2) Caracterização Fotoeletroquímica

Uma técnica conveniente e sensível para determinar a fotocorrente, principalmente para pequenos valores (menores que $5 \mu\text{A}$), consiste em usar um feixe de luz que passa por um "chopper" de frequência controlada. No caso dos experimentos realizados neste trabalho a frequência do "chopper" foi mantida em 5 Hz. A fotocorrente modulada é detectada pelo amplificador "lock-in".

A Figura 4.13 mostra a curva fotovoltamétrica do PPI e da blenda de PPI/EPDM quando iluminados com luz policromática de 160 mW.cm^{-2} . A fotocorrente é observada somente na faixa de potencial onde o polímero está na forma reduzida. A fotocorrente catódica é uma indicação qualitativa de que o PPI obtido quimicamente comporta-se como um semi-condutor tipo p. Ao contrário dos resultados observados no item 4.3.3.1, a presença da borracha de EPDM parece não influenciar significativamente o comportamento fotoeletroquímico do PPI.

A fotocorrente mostrou-se relativamente estável durante a ciclagem dos filmes, Figura 4.14. Durante os primeiros 15 ciclos a densidade de fotocorrente diminui em ambos os materiais. Depois do 15º ciclo, a densidade de fotocorrente para o PPI parece estabilizar e a da blenda de PPI/EPDM diminui ligeiramente.

Os valores de densidade de fotocorrente obtidos são pequenos se comparados com o PMeT obtido eletroquimicamente (PPI químico = 1 a $0,8 \mu\text{A.cm}^{-2}$; PMeT²¹ = $40 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Em relação ao PPI obtido eletroquimicamente estes resultados são razoavelmente bons (PPI eletroquímico²⁰ = $0,5$ a $2,5 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Como descrito no item 4.3.3.1, acredita-se que os resultados possam ser otimizados a partir de um controle mais rigoroso das condições de síntese química. Além disso, nestes casos os materiais foram sintetizados sobre Pt. Uma vez que o método de síntese química do PPI sobre eletrodos utilizado neste trabalho é bastante simples e rápido, seria interessante, num trabalho futuro, investigar mais detalhadamente o comportamento fotoeletroquímico destes sistemas. Variando-se outros fatores, como por exemplo, as condições de preparação do material, o substrato, o comprimento de onda da luz incidente, a frequência do "chopper", a velocidade de varredura, a espessura do filme polimérico, o meio eletrolítico, etc..., é provável que os resultados sejam tão satisfatórios quanto os obtidos para os polímeros sintetizados eletroquimicamente.

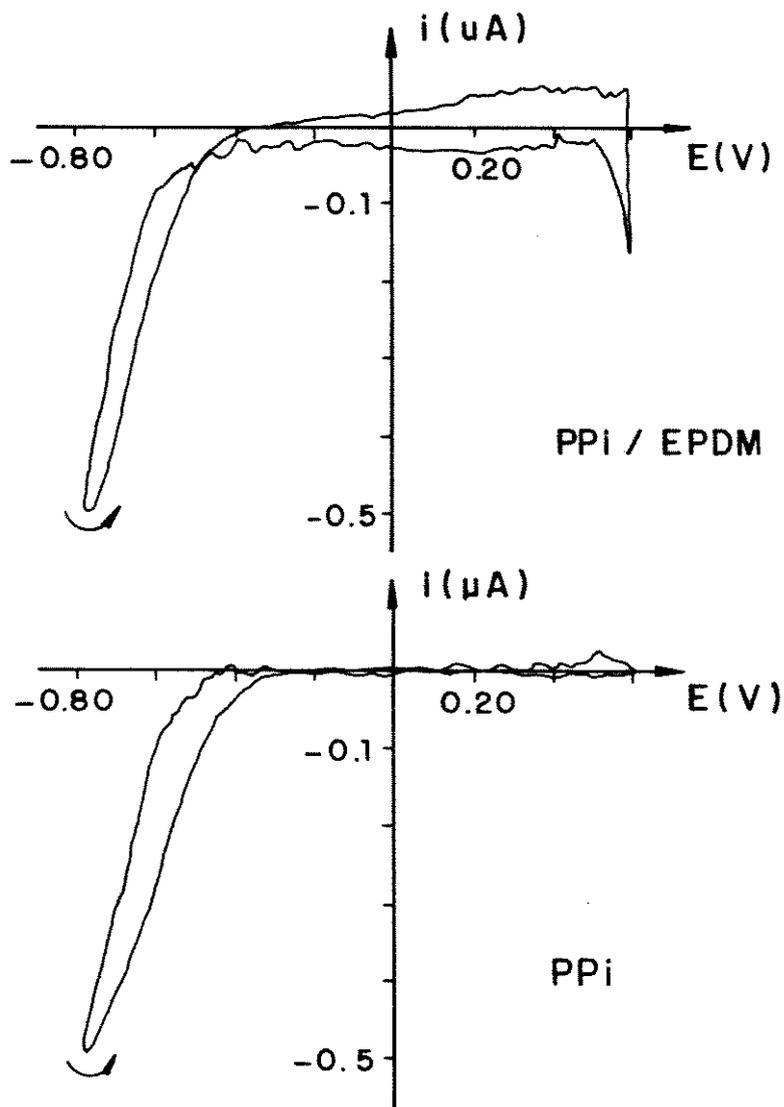


Figura 4.13- Fotovoltametria cíclica do PPI e da blenda de PPI/EPDM usando o amplificador "lock-in". Velocidade de varredura = 10 mV.s^{-1} . Luz policromática de 160 mW.cm^{-2} .

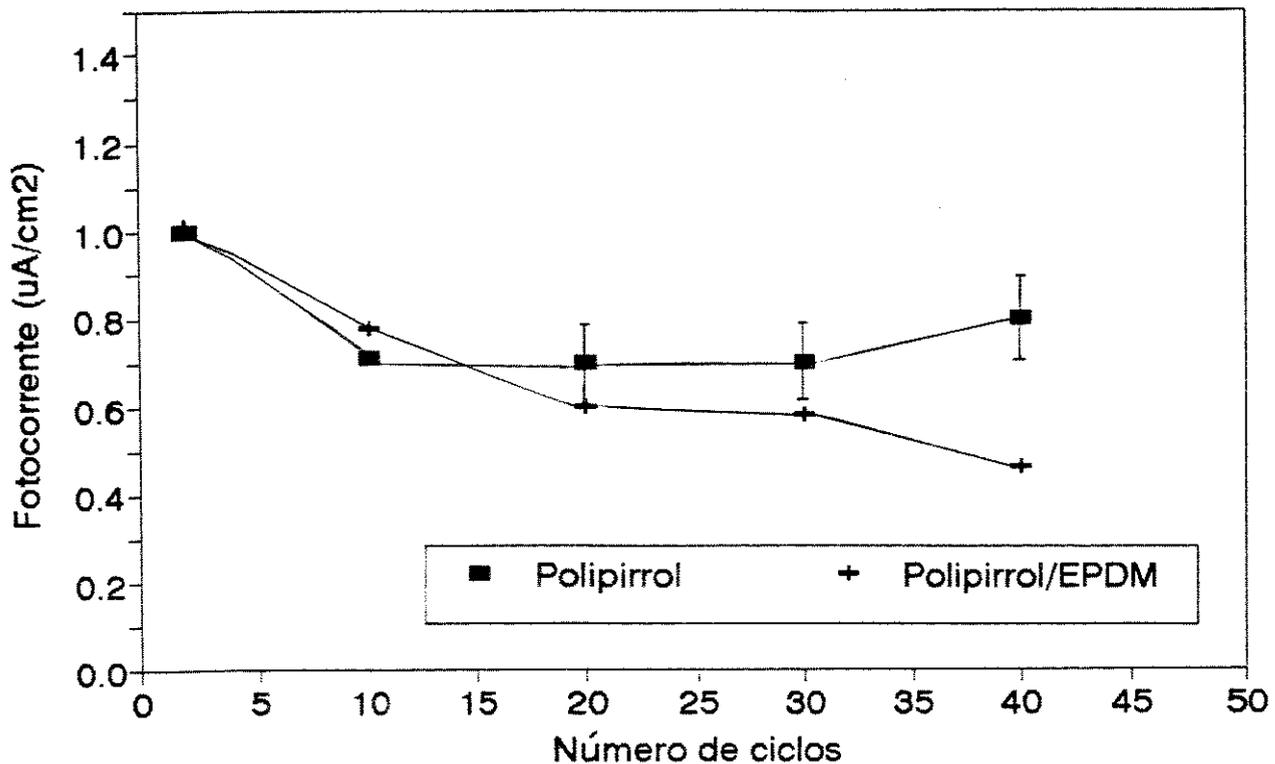


Figura 4.14- Densidade de fotocorrente para o PPI e para a blenda de PPI/EPDM em função do número de ciclos de potencial. Velocidade de varredura = $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.4) CONCLUSÕES

Voltametria cíclica mostrou que PPI e blendas de PPI/EPDM preparados por oxidação química com FeCl_3 são materiais eletroativos e apresentam um comportamento redox similar ao polipirrol obtido eletroquimicamente, e aos obtidos quimicamente usando-se o mesmo oxidante. Estes materiais apresentaram o fenômeno de electrocromismo, mas perderam sua estabilidade rapidamente durante a aplicação de pulsos de potencial em experimentos de espectrocronoamperometria. Além disso, a variação de transmitância associada aos pulsos de potencial foi pequena comparada a polipirróis obtidos eletroquimicamente.

Blendas de PPI/EPDM com diferentes espessuras do filme de borracha apresentaram diagramas de impedância com comportamento dependente da espessura do filme de EPDM. Estes materiais são morfologicamente diferentes. Nas blendas preparadas a partir de filmes de EPDM mais espessos, é nítida a separação de fases entre os componentes da blenda. Nestes casos, os diagramas de impedância são similares a uma superposição dos diagramas de impedância dos constituintes puros. A

técnica de voltametria cíclica não foi sensível o suficiente para detectar estas diferenças.

Tanto o PPI como blendas de PPI/EPDM apresentaram densidades de fotocorrente comparáveis às do PPI obtido eletroquimicamente. Devido à rapidez e facilidade de preparação dos filmes (principalmente para o PPI) acredita-se que as propriedades fotoeletroquímicas exibidas por estes materiais mereçam ser investigadas mais detalhadamente. Os resultados preliminares aqui mostrados podem incentivar trabalhos futuros envolvendo o estudo sistemático dos fenômenos eletrocromáticos e fotoeletroquímicos apresentados pelo PPI sintetizado quimicamente.

4.5) BIBLIOGRAFIA

- 1 E.T. Kang, T.C. Tan, K.G. Neoh; *Eur. Polym. J.*, **24**, (1988), 371.
- 2 K.G. Neoh, E.T. Kang, T.C. Tan; *Polym. Deg. & Stab.*, **21**, (1988), 93.
- 3 M. Sak-Bosnar, M.V. Budimir, S. Kovac, D. Kukulj, L. Duic; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, (1992), 1609.
- 4 M.A. Rodrigues, M.-A. De Paoli, M. Mastragostino; *Electrochim. Acta*, **36**, (1991), 2143.
- 5 T. Iyoda, A. Ohtani, K. Honda, T. Shimidzu; *Macromolecules*, **23**, (1990), 1971.
- 6 P. Novak, O. Ingnas, R. Bjorklund; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, (1987), 1341.
- 7 C. Li; Z. Song; *Synth. Met.*, **45**, (1991), 221.
- 8 J.F. Rabek, J. Lucki, H. Kereszti, B. Krische, B.J. Qu, W.F. Shi; *Synth. Met.*, **45**, (1991), 335.
- 9 T. Matencio, V. Mano, M.I. Felisberti, M.-A. De Paoli; *Electrochim. Acta*, **39**, (1994), 1393.
- 10 V. Mano; Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, em andamento.
- 11 E.M. Genies; Comunicação Pessoal.
- 12 Y. Kang, M.-H. Lee, S.B. Rhee; *Synth. Met.*, **47**, (1992), 157.
- 13 E. Vieil; *J. Electroanal. Chem.*, **297**, (1991), 61.
- 14 J. Heinze, R. Bilger, K. Meerholz; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, (1988), 1266.
- 15 G. Inzelt; *Electrochim. Acta*, **34**, (1989), 83.
- 16 C. Odin, M. Nechtschein; *Synth. Met.*, **43**, (1990), 2943.
- 17 T. Matencio; Comunicação Pessoal.
- 18 A.M. Waller, R.G. Compton; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, (1989), 977.
- 19 A.M. Waller, A.N.S. Hampton, R.G. Compton; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, (1989), 773.
- 20 M. Martini, L. Micaroni, M.-A. De Paoli; *Anais da 17ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, QM-68*.
- 21 L. Micaroni, M. Martini, M.-A. De Paoli; *Anais do IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/ XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica, IV-7 p. 591*.
- 22 A.M. Rocco; "Dispositivo Eletrocromico Polipirrol/WO₃: Síntese, Montagem e Caracterização", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, SP, 1994.
- 23 E.A.R. Duek, M.-A. De Paoli, M. Mastragostino; *Adv. Mater.*, **5**, (1993), 650.
- 24 J.L. Brédas, B. Thémans, J.G. Fripiat, J.M. André, R.R. Chance; *Phys. Rev. B*, **29**, (1984), 6761.
- 25 J.L. Brédas, G.B. Street, B. Thémans, J.M. André; *J. Chem. Phys.*, **83**, (1985), 1323.
- 26 Y.E. Whang, J.H. Han, T. Motobe, T. Watanabe, S. Miyata; *Synth. Met.*, **45**, (1991), 151.
- 27 J.H. Han, T. Motobe, Y.E. Whang, S. Miyata; *Synth. Met.*, **45**, (1991), 261.
- 28 S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch; *Synth. Met.*, **31**, (1989), 311.

CAPÍTULO 5

MATERIAIS CONSTITUÍDOS DE POLIPIRROL E BORRACHA DE EPDM COMO ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

5.1) INTRODUÇÃO

Interferência eletromagnética consiste de sinais indesejáveis sobrepostos num sinal desejável. Estes sinais podem ser originados intencionalmente ou não de dispositivos transmissores¹, como por exemplo componentes eletrônicos. Em 1981 nos Estados Unidos, foi promulgado um regulamento para controlar as emissões dos dispositivos eletrônicos. Em particular, emissões entre 30 MHz e 1GHz são limitadas pelo regulamento da FCC ("Federal Communications Commission")². Muitos dispositivos eletrônicos que inerentemente, mas não intencionalmente, transmitem sinais indesejáveis, são envolvidos em caixas a base de polímeros, por motivos de custo e peso. Plásticos convencionais oferecem atenuação muito pequena da energia de rádio-frequência e são transparentes à radiação eletromagnética. As restrições impostas pela FCC levaram à produção de sistemas constituídos de materiais poliméricos capazes de atenuar os sinais de rádio-frequência usando cargas condutoras misturadas ao polímero ou coberturas metálicas aplicadas sobre a parte plástica. Envolvendo os equipamentos em caixas condutoras é possível proteger efetivamente os componentes de fontes externas de radiação, e ao mesmo tempo prevenir o escape de ruído do próprio componente³. Em geral, coberturas com condutividade elétrica da ordem de $1 \text{ a } 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ são necessárias para alcançar os níveis desejados de efetividade de blindagem¹.

A relação entre a efetividade de blindagem e a resistividade de um material condutor pode ser obtida considerando-se o que ocorre quando uma onda plana atinge o material. Parte da radiação será refletida de acordo com a equação 5.1 ²:

$$r = 108,2 + 10 \log(1,7/\rho\mu f) \quad (5.1)$$

onde ρ é a resistividade volumétrica da amostra (ohm.cm), μ é a permeabilidade magnética relativa da amostra (geralmente 1,0), e f é a frequência da radiação. Parte do sinal será absorvido dentro do composto. A quantidade absorvida é dada pela equação 5.2 ²:

$$A = 0,00168t (\mu f/\rho)^{1/2} \quad (5.2)$$

onde t é a espessura da amostra (cm). Uma parte negligenciável do sinal é perdido por re-reflexão interna. A atenuação total da radiação da onda plana é então a soma das duas contribuições principais, equação 5.3 ², onde SE é a efetividade de blindagem.

$$SE = r + A \quad (5.3)$$

Níveis de condutividade necessários para bons valores de SE podem ser alcançados com a inclusão de cargas condutoras (negro de fumo, por exemplo) em matrizes poliméricas, como já mencionado. Com quantidades relativamente altas (15-30 % em massa) de cargas são formados caminhos condutores contínuos numa área muito pequena por uma rede de percolação. Nesta área a condutividade aumenta dramaticamente, atingindo valores idênticos ao da carga pura. No entanto, níveis de 15-30 % de carga levam a materiais com propriedades mecânicas muito ruins. A vantagem dos sistemas constituídos de polímeros condutores intrínsecos é poder obter as mesmas propriedades elétricas com uma concentração de 1 a 5 %, combinadas com facilidade de processamento e propriedades concernentes aos polímeros tradicionais⁴.

Muitos dos polímeros condutores intrínsecos podem ser em princípio usados. Existe um número muito limitado de artigos que tratam da blindagem contra interferência eletromagnética obtida com PCIs. Talvez uma das razões disto seja o problema relacionado à estabilidade a longo prazo dos PCIs. BASF, Ludwigshafen, Alemanha, obteve filmes finos de PPI (90 μm de espessura) que apresentaram uma efetividade de blindagem constante de 45 dB na faixa de frequências de 0 a 1500 MHz. Este nível de blindagem é aceitável para muitas aplicações⁵.

Papel impregnado com PPI obtido por oxidação com FeCl_3 , também mostrou efetividade de blindagem máxima na faixa de 10-12 GHz⁶.

Membranas microporosas a base de poliuretana, polietileno, poli(tereftalato de etileno), polipropileno e poliéster impregnadas com PPI (*via* oxidação com FeCl_3) mostraram efetividades de blindagem comparáveis a materiais a base de metais convencionais⁷. Na região de baixas frequências (10 kHz e 10 MHz) os materiais contendo PPI apresentaram efetividades de blindagem maiores que laminados de poliéster/alumínio. Este comportamento foi atribuído a incorporação de íons Fe III paramagnéticos na matriz polimérica, levando a uma permeabilidade magnética relativa >1 e proporcionando uma blindagem extra por absorção, em comparação com o alumínio (que possui $\mu = 1$)⁷.

Olmedo e cols. desenvolveram materiais absorvedores de microondas a base de PPI, polianilina e poli(3-octil-tiofeno) obtidos por oxidação química⁸. Verificaram que as propriedades de reflexão de blindas de PPI/PVC são similares a de um material magnético granular (dispersão de pó de ferro-carbonil num elastômero), e que a massa superficial da blenda foi de $2,6 \text{ Kg.cm}^{-2}$ comparada com 5 Kg.cm^{-2} para o material magnético granular. Substratos têxteis cobertos com polianilina apresentaram propriedades absorvedoras de microondas de frequências específicas. Variações reversíveis de condutividade podem ser obtidas controlando-se o pH do meio reacional. A ampla faixa de condutividades obtida permite "designs" absorvedores muito eficientes, sendo possível obter materiais com um gradiente de condutividade. A

evaporação de soluções de poli(3-octil-tiofeno) sobre substratos de um copolímero de etileno-acetato de vinila produziu materiais com condutividade macroscópica de $5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e comportamento radioelétrico condutor clássico⁸.

Eletrodeposição de níquel, cobre e polipirrol sobre poliésteres impregnados com carbono produziu materiais com alta condutividade (10^4 a 1 S.cm^{-1}). A efetividade de blindagem dos materiais contendo PPI foi comparável a dos materiais contendo Ni ou Cu ($40 \pm 5 \text{ dB}$)⁹.

Compósitos de poliestireno e PPI (obtido por *via* química) mostraram condutividade de $0,5 \text{ S.cm}^{-1}$ e efetividade de blindagem de 26 dB na faixa de 1-2 GHz¹⁰.

5.2) PARTE EXPERIMENTAL

Ensaio de absorção de microondas na faixa de 5 a 15 GHz foram feitos no Instituto de Pesquisas da Marinha do Rio de Janeiro (IPqM). Segundo relatório enviado pelo IPqM, o sistema de medida usado foi montado no Laboratório de Microondas do Grupo Radar, conforme a Figura 5.1.

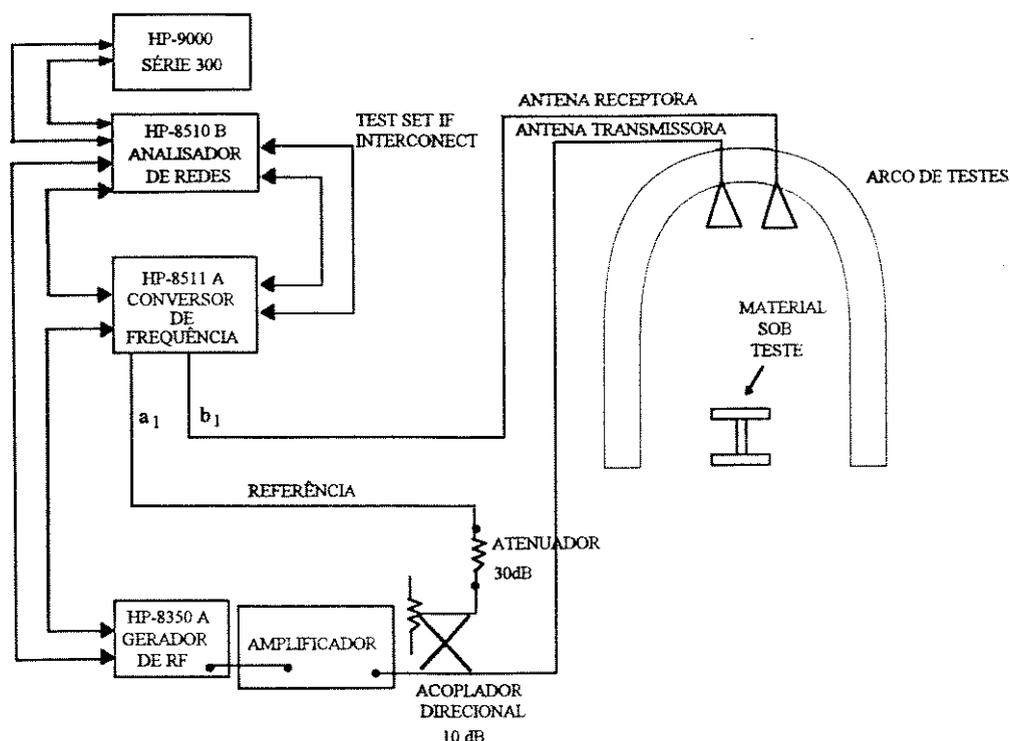


Figura 5.1- Configuração do sistema de medida para absorção de microondas.

Blendas de PPI/EPDM foram preparadas a partir da incorporação mecânica de 33 % m/m de CuCl_2 (sem controle do tamanho de partícula) em matrizes de EPDM,

como no Capítulo 2. As matrizes foram expostas aos vapores de pirrol por 72 h. A condutividade elétrica resultante foi 10^{-7} S.cm⁻¹. Foram obtidas amostras com dimensões de 15x15x0,10cm.

Semi-IPN de PPI/EPDM foram preparados a partir do intumescimento de matrizes de EPDM reticuladas com 3,5 % de peróxido de dicumila e contendo 14 % m/m de caolim e 14 % m/m de sílica, em solução 4,76 % de FeCl₃/THF, como no Capítulo 3. As matrizes intumescidas foram expostas aos vapores de pirrol por 24 h. Foram obtidas amostras com dimensões de 10x7x0,10cm, com condutividade elétrica de 10^{-5} S.cm⁻¹.

5.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento absorvedor de materiais constituídos de PPI e borracha de EPDM foi estudado na faixa de 5 a 15GHz, devido à oportunidade oferecida pelo Laboratório de Microondas do Grupo Radar do Instituto de Pesquisas da Marinha, RJ. A blindagem nesta faixa de frequências é interessante para fins de defesa.

Na Figura 5.2 é mostrada a absorção percentual de microondas para a blenda e para o semi-IPN de PPI/EPDM, obtidos por metodologias diferentes. Os materiais apresentam comportamentos distintos. Para a blenda a porcentagem de absorção de microondas aumenta com o aumento da frequência da radiação até atingir um patamar (com absorção máxima de 80 %) em aproximadamente 13 GHz. Para o semi-IPN é observado um máximo de porcentagem de absorção (84 %) em aproximadamente 10GHz, similar às blendas de PPI/PVC obtidas por injeção descritas por Olmedo e cols.⁸. Para fins de defesa, ambos os materiais são deficientes porque deveriam absorver pelo menos 80 % da radiação na faixa de 5 a 15 GHz. Os materiais testados atingem estes níveis, mas em faixas mais estreitas de frequência.

Polipirrol obtido por oxidação química com FeCl₃ em diferentes matrizes (polietileno e poliuretano) apresentou diferentes comportamentos radioelétricos. Isto foi atribuído à orientação do PCI na matriz⁷.

Olmedo e cols. verificaram que o uso de diferentes técnicas de processamento de blendas de PPI/PVC levou a materiais com diferentes comportamentos radioelétricos. Blendas obtidas por prensagem exibiram um comportamento resistivo clássico, ao contrário das blendas preparadas por injeção. O processo de injeção leva a modificações microestruturais na blenda resultando num material com dispersão dos agregados de PPI. Como consequência, o material injetado foi considerado ressonante, apresentou um grande pico de reflexão na faixa de 12 a 14 GHz, com alto nível de performance sobre uma grande faixa de frequências⁸.

Os diferentes resultados obtidos para a blenda e para o semi-IPN certamente refletem suas diferenças de composição e morfologia, conforme visto nos Capítulos 2 e 3. Na blenda foi verificada claramente a presença de agregados de CuCl_2 , e portanto de PPI, e sua condutividade macroscópica é duas ordens de grandeza menor comparada ao semi-IPN. No semi-IPN o PPI encontra-se distribuído uniformemente na matriz. Além disso, o semi-IPN é preparado a partir da oxidação do monômero com FeCl_3 , sendo provável a presença de íons Fe III paramagnéticos que poderiam contribuir com uma absorção extra em comparação com a blenda preparada com CuCl_2 . No entanto, um melhor e profundo entendimento destes fenômenos depende da criação de modelos e síntese de materiais modelos. Em particular, a orientação de cadeias e a produção de polímeros condutores solúveis de comprimento de cadeia controlado, constituem as principais linhas de pesquisa com o objetivo de entender as propriedades dos PCIs na faixa de hiperfrequências.

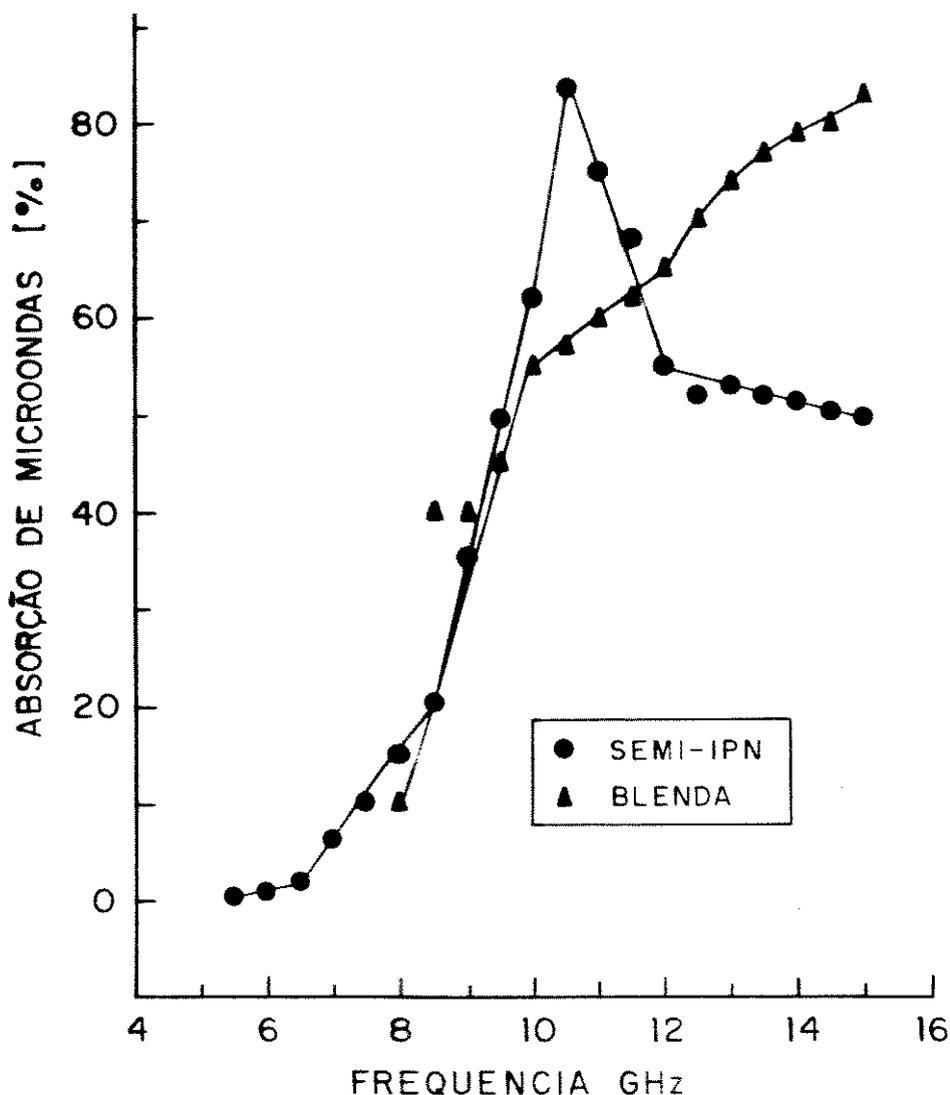


Figura 5.2- Absorção percentual de microondas.

5.4) CONCLUSÕES

Blendas e semi-IPN de PPI/EPDM com condutividade elétrica de 10^{-7} e 10^{-5} S.cm⁻¹, respectivamente, apresentaram comportamentos diferentes para a absorção de microondas na faixa de 5 a 15 GHz. Isto provavelmente é consequência das diferenças de composição e morfologia dos sistemas investigados. Ambos materiais absorveram mais de 80 % da radiação eletromagnética em faixas estreitas de frequência (10 a 13GHz), mostrando sua deficiência para finalidades de defesa. Contudo, estes materiais são bastante leves (sua densidade é praticamente igual a da borracha) e dependendo da aplicação a que se destinam, esta propriedade é fundamental.

Uma pesquisa extensiva, especialmente no controle das condições de síntese e dos métodos de processamento, irá contribuir para o desenvolvimento de materiais com propriedades únicas e aplicações tecnológicas diversas.

5.5) BIBLIOGRAFIA

- ¹ L.C. Oberholtzer in; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz; eds., John Wiley & Sons, 2^a ed., Nova Iorque, 1989, vol. 5, p. 608.
- ² D.M. Bigg; *Adv. Polym. Tech.*, **4**, (1984), 255.
- ³ Catálogo Techtrends 88 International Reports on Advanced Technologies; Innovation 128 S.A., Paris, 1988.
- ⁴ G. Beyer; *Polym. News*, **18**, (1993), 325.
- ⁵ BASF Plastics Research and Development; Catálogo impresso pela BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemanha, 1986.
- ⁶ P.T.C. Wong, B. Chambers, A.P. Anderson, P.V. Wright; *Electron. Lett.*, **28**, (1992), 1651.
- ⁷ P. Kathirgamanathan; *Adv. Mater.*, **5**, (1993), 281.
- ⁸ L. Olmedo, P. Hourquebie, F. Jousse; *Adv. Mater.*, **5**, (1993), 373.
- ⁹ P. Kathirgamanathan, B. Boland; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, (1993), 2815.
- ¹⁰ E. Ruckenstein, J.S. Park; *Polym. Compos.*, **12**, (1991), 289. *Apud Chem. Abstr.* **116**, (1992), 85188d.

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES GERAIS

6.1) CONCLUSÕES

Este trabalho teve como meta principal a preparação de materiais constituídos de polipirrol e borracha de EPDM. A partir da oxidação química do monômero em matrizes de borracha de EPDM foi possível obter materiais condutores e com propriedades mecânicas de um elastômero. Foram empregados dois métodos básicos de preparação. O primeiro consistiu em incorporar o agente oxidante na forma de pó à borracha por mistura mecânica em um misturador de dois rolos (calandra), e exposição das matrizes aos vapores de pirrol. Foram obtidas blendas com propriedades mecânicas, composição, condutividade elétrica e morfologia dependentes da granulometria do oxidante incorporado. O método possibilitou a síntese do material em escala piloto.

No segundo método de preparação, a borracha foi vulcanizada e intumescida com um bom solvente contendo o agente oxidante dissolvido. O tratamento destas matrizes com pirrol originou materiais semelhantes a redes semi-interpenetrantes, semi-IPN. A condutividade elétrica dos semi-IPN foi praticamente independente do grau de reticulação da matriz e da concentração da solução contendo o oxidante com a qual esta foi intumescida. O método permitiu a incorporação de cargas de enchimento e reforço à borracha. A partir destas matrizes foram obtidos semi-IPN de PPI/EPDM com propriedades mecânicas similares às da borracha vulcanizada e com o mesmo teor de cargas. Além disso, estes materiais têm condutividade elétrica suficiente para aplicação em dissipação de eletricidade estática. Foi possível ainda melhorar a estabilidade térmica da fase elastomérica do material pela incorporação de agentes antioxidantes.

Os materiais obtidos pelos diferentes métodos apresentaram comportamentos distintos para a absorção de microondas. São necessários estudos futuros envolvendo um controle mais rigoroso das condições de preparação para que sejam obtidos materiais adequados para fins de defesa.

A caracterização eletroquímica de PPI e blendas de PPI/EPDM preparados por oxidação química do monômero, mostrou que estes materiais apresentam um comportamento redox similar ao polipirrol preparado eletroquimicamente. Em particular, o PPI apresentou propriedades eletrocromáticas e fotoeletroquímicas que merecem ser investigadas mais detalhadamente em trabalhos futuros.

Os métodos de preparação desenvolvidos neste trabalho abriram propostas para estudos futuros que podem incluir:

- O uso de outros tipos de borracha, inclusive a de EPDM com outros dienos ou outros teores de dieno. Diferentes teores de dieno alteram a polaridade da matriz,

podendo ocorrer melhor miscibilidade entre o PCI e o elastômero, e aumento da condutividade do material final.

- O estudo de sistemas de estabilização das propriedades condutoras dos materiais. Este incluiria a incorporação de surfactantes que possam atuar como dopante e a investigação do mecanismo de degradação da condutividade em função do envelhecimento térmico.
- O estudo sistemático das propriedades eletrocromáticas e fotoeletroquímicas, principalmente do PPI. O controle do potencial de oxidação da síntese e o uso de outros tipos de substrato, pode originar polipirrol com eletroatividade comparável aos obtidos eletroquimicamente. Seria interessante investigar a possibilidade de preparação do polipirrol em eletrodos de grandes dimensões e futura montagem de dispositivos.

Como em todos os trabalhos que envolvem novos materiais, pode-se dizer que o limite do seu desenvolvimento é simplesmente nossa imaginação. Da criação de novos materiais até sua disponibilidade no mercado, há um longo caminho a percorrer. A pesquisa nesta área, vastamente interdisciplinar, exige uma colaboração estreita entre físicos, químicos, engenheiros e indústrias. O otimismo e dinamismo dos pesquisadores garantem o progresso da área de novos materiais e, sem dúvida, da área de polímeros condutores intrínsecos, que contribuirão para o desenvolvimento das civilizações futuras.