UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde ao texto final da Tese de Doutorado defendida por Valdir Mano em 20/01/95 e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 14 de fevereiro de 1995.

Prof. Marco-Aurelio De Paoli

BLENDAS DE POLIPIRROL E POLI(CLORETO DE VINILA): PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E ELETROQUÍMICAS

Tese de Doutorado

Valdir Mano

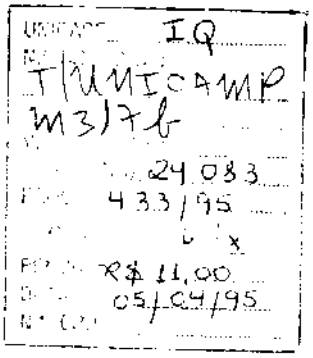
02 24083
M317B

Comissão Julgadora:

Presidente: Marco-Aurelio De Paoli (IQ - UNICAMP)
Membros: Chang Tien Kiang (FEQ - UNICAMP)
Luiz Henrique Capparelli Mattoso (USP - São Carlos)
Maria do Carmo Gonçalves (IQ - UNICAMP)
Inês Valéria Pagotto Yoshida (IQ - UNICAMP)

UNICAMP IQ
15 AGO 1995
BIBLIOTECA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL



CM-00073259-1

Universidade Estadual de Campinas

UNICAMP

Instituto de Química

Tese de Doutorado

BLENDAS DE POLIPIRROL E POLI(CLORETO DE VINILA): PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E ELETROQUÍMICAS

VALDIR MANO

Orientador: Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Co-Orientadora: Prof.ª Maria Isabel Felisberti

Campinas 1995

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

O estudo que desenvolvemos durante o Doutorado resultou em diversas contribuições a encontros científicos e em publicações em anais de congressos e em revistas especializadas. A seguir é listada nossa produção científica gerada durante o Doutorado.

Artigos publicados em periódicos científicos especializados com corpo editorial

T. Matencio, V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Electrochemical Study of Poly(Vinyl Chloride)/Polypyrrole Blends", Electrochimica Acta, **39** (1994) 1393-1400.

V. Mano, M.I. Felisberti e Marco-A. De Paoli, "Effect of $FeCl_3$ Incorporation in PVC Films", Polymer, submetido.

V. Mano, M.I. Felisberti, T. Matencio e Marco-A. De Paoli, "Thermal, Mechanical and Electrochemical Behavior of Poly(Vinyl Chloride)/Polypyrrole Blends (PVC/PPy)", Polymer, submetido.

M.-A. De Paoli, M.I. Felisberti, R.A. Zoppi, E.A.R. Duek, V. Mano e E.L. Tassi, "Chemical and Eletrochemical Preparation of Conductive Polymeric Composites", J. Chim. Phys., **89** (1992) 1185-1192.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos científicos

V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Polypyrrole/PVC Blends: Composition and Miscibility", Anais dos 2º Simpósio Iberoamericano de Polimeros, 4º Simpósio Latinoamericano de Polímeros e VI International Macromolecular Colloquium, Gramado - RS, 1994, p. 218-220.

T. Matencio, V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Estudo por Voltametria Cíclica do Comportamento Eletroquímico da Blenda Polipirrol/PVC", Anais do XI

Congresso Iberoamericano de Eletroquímica e IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia-SP, 1994, p. 295-297.

V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Blendas Poli(Cloreto de Vinila)-Polipirrol (PVC/PPy): Propriedades Mecânicas, Térmicas e Eletroquímicas", Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo-SP, 1993, p. 578-582.

V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Blendas Baseadas em PVC e em Polímeros Intrinsecamente Condutores: Polipirrol e Politiofeno", Anais do Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais, Ouro Preto-MG, 1992, p. 193-196.

M.-A. De Paoli, V.F. Juliano, E.L. Tassi, R.A. Zoppi, V. Mano e M.I. Felisberti, "Em Busca de Novos Polímeros Condutores Orgânicos Intrínsecos: Copolímeros, Blendas e Compósitos", Anais do 4º Encontro sobre Materiais na Indústria Eletrônica e de Telecomunicações, CPqD, Telebrás, Campinas-SP, 1991, p. 19-32.

Resumos publicados em congressos científicos

V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Influência do $FeCl_3$ nos Processos de Relaxação do PVC", Resumos da 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG (maio de 1994), QM-58.

T. Matencio, V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Estudo por Voltametria Cíclica e Impedancimetria do Comportamento Eletroquímico da Blenda PVC/PPy", Resumos da 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG (maio de 1993), QM-033.

V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Efeito da Incorporação do $FeCl_3$ nas Propriedades Mecânicas e Térmicas do Poli(Cloreto de Vinila)", Resumos da 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG (maio de 1993), QM-034.

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", Abstracts do V International Macromolecular Colloquium, Gramado - RS (setembro de 1992), p. 107.

M.C. Quintas, V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Preparation and Characterization of Blends Based on Poly(Vinyl Alcohol) and in situ Chemically Polymerized Polypyrrole", Abstracts do Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, Vigo - Espanha (junho de 1992), p. 141.

V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Electrically Conductive Poly(Vinyl Chloride)-Polypyrrole Blends: Physical, Morphological and Electrochemical Properties", Abstracts do Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, Vigo - Espanha (junho de 1992), p. 461.

V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Efeito da Espessura das Matrizes de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC) nas Propriedades das Blendas PVC/Polipirrol (PVC/PPy) e PVC/Politiofeno (PVC/PTh) Preparadas Quimicamente", Resumos da 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG (maio de 1992), FQ-013.

V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, "Blendas de Politiofeno/PVC e Polipirrol/PVC", Resumos da 14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG (maio de 1991), FQ-008.

À Roseli,

pela sua força e presença tão importantes.

À minha família,

um porto seguro nessa vida agitada.

Agradeço,

Ao Prof. Marco-Aurelio De Paoli, pela orientação e pela confiança no trabalho que realizei;

À Prof.ª Maria Isabel Felisberti, pela inestimável colaboração no desenvolvimento da Tese;

À Direção e aos funcionários do IQ, pelas facilidades proporcionadas à execução da pesquisa;

À FUNREI, especialmente ao DCNAT, por facilitar a conclusão do trabalho;

Ao CNPq, à FAPESP e à UNICAMP, pelas bolsas de estudo e de capacitação docente;

À Roseli, pelo estímulo constante;

Ao Tullio, pelo desenvolvimento dos estudos eletroquímicos;

Ao Wagner, à Cássia e à Bel, pelo auxílio nos experimentos;

Ao Eduardo, pelos desenhos sempre impecáveis;

Aos colegas de grupo e de laboratório, pela agradável convivência nesses anos de pós-graduação;

A todos os meus amigos, que felizmente são muitos, pela prazer de suas amizades.

Desejos vãos

Eu queria ser o Mar de altivo porte
Que ri e canta, a vastidão imensa!
Eu queria ser a Pedra que não pensa,
A pedra do caminho, rude e forte!

Eu queria ser o Sol, a luz intensa,
O bem do que é humilde e não tem sorte!
Eu queria ser a árvore tosca e densa
Que ri do mundo vão e até da morte!

Mas o Mar também chora de tristeza...
As árvores também, como quem reza,
Abrem, aos Céus, os braços, como um crente!

E o Sol altivo e forte, ao fim de um dia,
Tem lágrimas de sangue e agonia!
E as Pedras... essas... pisa-as toda a gente!

Florbela Espanca

ABREVIAÇÕES

C = pseudo-capacitância

C_{dl} = capacitância de dupla camada

CPA = ângulo de fase constante

CPE = elemento de fase constante

C_{PE1}, C_{PE2} = capacitâncias dos elementos de fase constante

DMA = análise dinâmico-mecânica

DMF = dimetilformamida

DSC = calorimetria exploratória diferencial

E' = módulo de armazenamento

E" = módulo de perda

$E_{pa/2}$ = potencial anódico à meia altura

$E_{pc/2}$ = potencial catódico à meia altura

FTIR = espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier

FTIR-ATR = espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier e atenuação total de reflectância

MEV = microscopia eletrônica de varredura

PICs = polímeros intrinsecamente condutores

PPy = polipirrol

PTh = politiofeno

PVAl = poli(álcool vinílico)

PVC = poli(cloreto de vinila)

PVC/$FeCl_3$-x% = filme de PVC impregnado com cloreto férrico a uma dada porcentagem em massa

PVC/$FeCl_3$ = filme de PVC impregnado com cloreto férrico

PVC/PPy = blenda composta por PVC e PPy

PVC/PTh = blenda composta por PVC e PTh

PVC/PPy-x%$FeCl_3$ = blenda PVC/PPy obtida a partir da matriz PVC/$FeCl_3$-x%

Py = pirrol

Q_{EL} = carga de eletropolimerização

Q_{OX} = carga de oxidação

R_1, R_2 = resistências

R_{CT} = resistência de transferência de carga

R_O = resistência ôhmica não-compensada

tan δ = fator de perda ou "damping"

Tg = temperatura de transição vítrea

TGA = análise termogravimétrica

Th = tiofeno

THF = tetraidrofurano

UV/Visível = espectroscopia nas regiões ultra-violeta e visível

ν = velocidade de varredura

Z_W = impendância de difusão ou de Warburg

ÍNDICE GERAL

RESUMO 1.

SUMMARY 3.

INTRODUÇÃO GERAL 5.

OBJETIVOS 11.

PARTE UM 12.

CAPÍTULO 1

Comportamento de filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$ **14.**

Introdução 16.

Parte experimental

Preparação dos filmes PVC/$FeCl_3$ 18.

Caracterizações 18.

Resultados e discussão 20.

Conclusões 34.

Bibliografia 35.

PARTE DOIS 37.

CAPÍTULO 2

Blendas PVC/PPy e PVC/PTh: síntese e caracterização 39.

Introdução 41.

Parte experimental 43.

Resultados e discussão

Incorporação do polímero condutor na matriz isolante

Influência do tempo de exposição 45.

Influência da temperatura 46.

Influência da concentração de $FeCl_3$ 49.

Influência da espessura da matriz islante 50.

Caracterização das blendas PVC/PPy e PVC/PTh

Espectroscopia FTIR-ATR 53.

Análise termogravimétrica 55.

Condutividade elétrica 56.

Estudo da morfologia 58.

Conclusões 63.

Bibliografia 64.

CAPÍTULO 3

Ensaios mecânicos 66.

Introdução 68.

Parte experimental 69.

Resultados e discussão 70.

Conclusões 75.

Bibliografia 76.

CAPÍTULO 4

Estudo da miscibilidade entre os componentes poliméricos **77.**

Introdução 79.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 80.

Análise dinâmico-mecânica (DMA) 82.

Parte experimental 85.

Resultados e discussão 87.

Conclusões 95.

Bibliografia 96.

CAPÍTULO 5

Estudo eletroquímico **98.**

Introdução 100.

Parte experimental 101.

Resultados e discussão

Análise elementar 103.

Voltametria cíclica 103.

Espectroscopia de impedância 106.

Morfologia 117.

Conclusões 119.

Bibliografia 120.

CONCLUSÕES FINAIS **123.**

BLENDAS DE POLIPIRROL E POLI(CLORETO DE VINILA): PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E ELETROQUÍMICAS

Autor: Valdir Mano

Orientador: Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Co-Orientadora: Prof.ª Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

C.P. 6154, 13083-970, Campinas - SP

RESUMO

Foram preparadas blendas envolvendo um polímero intrinsecamente condutor, PPy ou PTh, e um polímero isolante, PVC. O método usado foi a polimerização química oxidativa dos monômeros heterocíclicos, em fase vapor, sobre filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$ como agente oxidante. Este procedimento mostrou-se um método eficiente para a preparação de blendas compostas por um polímero condutor e um polímero isolante.

Com relação à matriz isolante, a incorporação de $FeCl_3$ ao PVC provoca efeito similar ao de plastificação de matrizes poliméricas. Este efeito foi verificado por alterações nas propriedades viscoelásticas do PVC. Com a incorporação de cloreto férrico, as propriedades mecânicas do PVC variam de duro e dúctil a mole e tenaz e a Tg desloca-se para menores temperaturas. A presença do íon $FeCl_4^-$, observado por espectroscopia UV/Visível, explica essa mudança de comportamento como um resultado da interação entre o PVC e o $FeCl_3$. Essa interação dá origem a um par iônico induzindo um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas. Análise termogravimétrica indicou que a adição de cloreto férrico não provoca alterações na estabilidade térmica do PVC.

A incorporação de PPy e de PTh na matriz foi confirmada por espectroscopia FTIR com atenuação total de reflectância (ATR) e notou-se também a possibilidade de

formação de estruturas do tipo "sanduíche". A menor reatividade do tiofeno em relação ao pirrol, nas condições experimentais utilizadas, explica as diferenças nas propriedades das blendas PVC/PPy e PVC/PTh. A mistura do PPy e do PTh com o PVC não altera o comportamento térmico dos polímeros condutores. A razão entre a velocidade de difusão e a velocidade de polimerização do monômero controla o grau de incorporação e a distribuição do polímero condutor na matriz. Tempo de exposição aos monômeros e concentração inicial do agente oxidante influenciam na quantidade de polímero condutor incorporado, nas propriedades mecânicas e na Tg. No entanto, a condutividade das blendas PVC/PPy (na faixa de 10^{-4} a 10^{-1} $S.cm^{-1}$) mostra-se independente destas variáveis, mas é influenciada pela espessura da matriz e pela temperatura. Nas blendas PVC/PPy observou-se que há separação de fases como resultado da baixa miscibilidade entre o PPy e o PVC. Estas blendas, obtidas pelo método químico, mostram comportamento eletroativo similar àquelas obtidas eletroquimicamente, entretanto, a eletroatividade é claramente influenciada pela presença da matriz isolante. Este comportamento eletroativo é o resultado das propriedades redox do PPy.

POLYPYRROLE AND POLY(VINYL CHLORIDE) BLENDS: THERMAL, MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Author: Valdir Mano

Thesis Supervisor: Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Co-Supervisor: Prof.ª Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

C.P. 6154, 13083-970 - Campinas, SP

SUMMARY

Blends including an intrinsically conductive polymer, polypyrrole or polythiophene, and an insulating polymer, PVC, were prepared. The method used was the oxidative chemical polymerization of the heterocyclic monomers, in the vapor phase, in PVC films impregnated with an oxidant agent ($FeCl_3$). This procedure was efficient for the preparation of blends composed by a conductive and an insulating polymer.

With respect to the insulating matrix, the incorporation of $FeCl_3$ to PVC produces an effect similar to plasticization. This was verified by the changes in the viscoelastic properties of PVC/$FeCl_3$ in relation to pure PVC. With ferric chloride incorporation, the mechanical properties vary from hard and ductile to soft and tough and Tg shifts to lower temperatures. The presence of the $FeCl_4^-$ ion, observed by UV/Visible spectroscopy, explain the changes as a result of the interaction between PVC and $FeCl_3$. This interaction originates an ionic pair, inducing a mobility increase in the polymeric chains. Thermogravimetric analysis indicate that addition of ferric chloride does not change the thermal stability of PVC.

The incorporation of PPy and PTh in the PVC matrix was confirmed by FTIR-ATR spectroscopy and the possibility for formation of "sandwich" type structures was noted. The lower reactivity of thiophene in relation to pyrrole, in the

experimental conditions used, explain the differences in properties of the blends PVC/PPy and PVC/PTh. The blending of PPy and PTh in PVC does not change the thermal behavior of the conductive polymers. The relation between the monomers diffusion rate and polymerization rate controls the degree of incorporation and the distribution of the conductive polymer in the matrix. Monomers exposure time and initial concentration of oxidant agent influences the amount of conductive polymer incorporated, the mechanical properties and Tg. The conductivity of the PVC/PPy blends (in the range 10^{-4} S.cm^{-1} to 10^{-1} S.cm^{-1}), however, is independent to there variables, but is influenced by matrix thickness and temperature. We noted that there is a phase separation as a result of the low solubility between PPy and PVC. These blends, obtained by a chemical method, showed electroactivity similar to those obtained electrochemically, as a result of the redox properties of PPy. The electroactivity, however, is clearly influenced by the presence of the insulating matrix.

INTRODUÇÃO GERAL

Os materiais podem ser agrupados em quatro grandes categorias de acordo com suas propriedades elétricas: isolantes, semicondutores, semimetais e metais. As fronteiras entre essas categorias são algo arbitrárias e definidas usando ou a condutividade ($S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$) ou a resistividade ($\Omega.cm$) do material. Também é comum não se fazer distinção entre semimetais e metais. São considerados materiais isolantes aqueles que apresentam condutividade abaixo de $10^{-7}\ S.cm^{-1}$, semicondutores os que mostram condutividade entre 10^{-7} e $10^{2}\ S.cm^{-1}$, e metais aqueles materiais com condutividade acima de $10^{2}\ S.cm^{-1}$ [1]. A dependência da condutividade com a temperatura é usada para se fazer distinção entre metal e semicondutor: os metais mostram queda na condutividade com aumento da temperatura e os semicondutores mostram incremento.

A idéia de material isolante está associada a materiais poliméricos devido às suas principais utilizações em escala industrial. No entanto, desde a década de 70 são conhecidos polímeros orgânicos possuindo condutividade elétrica intrínseca cujos valores vão do regime isolante ao metálico [2]. Polímeros condutores intrínsecos (PICs) são aqueles que podem conduzir corrente elétrica sem que sua formulação inclua uma carga inorgânica. Esses polímeros possuem cadeia carbônica constituída de ligações duplas conjugadas, as quais podem estar fazendo parte de uma cadeia linear, como no poliacetileno, de um anel aromático, por exemplo o poli(*p*-fenileno), ou de um anel heterocíclico, como no polipirrol (PPy) e no politiofeno (PTh). Na **figura 1** a condutividade elétrica dos polímeros conjugados é comparada à de materiais convencionais [3].

Polímeros condutores, como o polipirrol e o politiofeno, têm recebido grande atenção devido às suas propriedades elétricas e eletrocrômicas. Estas propriedades originam-se do fato de que estes compostos podem passar reversivelmente do estado condutor ao isolante, e *vice-versa*, e apresentar uma acentuada mudança de coloração quando são submetidos a uma reação redox. Esse processo redox é semelhante ao

ocorrido nos eletrodos de baterias recarregáveis em que se observa um processo de carga e descarga. Estas características conferem a estes polímeros grande potencial de aplicação tecnológica como na construção de dispositivos elétricos e eletrocrômicos, de eletrodos, de alguns tipos de sensores [4] e também de baterias leves constituídas essencialmente de material polimérico. Por exemplo, um polímero com condutividade da ordem de 10^{-10} S.cm^{-1} pode ser usado para algumas aplicações anti-estáticas, enquanto que uma condutividade da ordem de 10^{5} S.cm^{-1} é necessária para a utilização em circuitos eletrônicos [5].

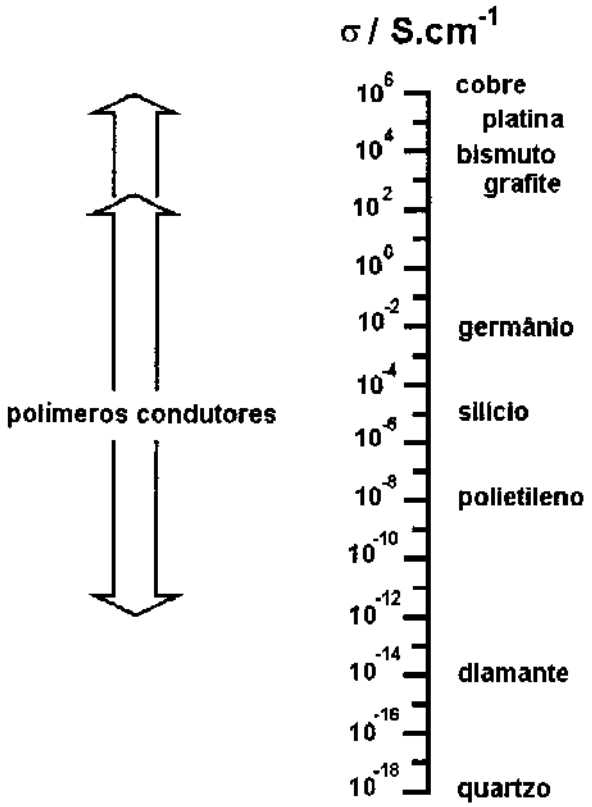
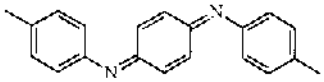
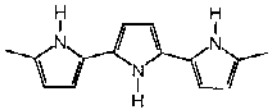
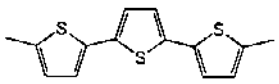
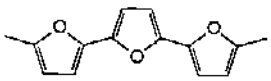
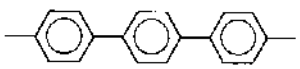


Figura 1: Condutividade elétrica (σ) de polímeros condutores e de materiais convencionais [3].

A **tabela 1** apresenta a condutividade e os métodos mais comuns de preparação de alguns polímeros condutores intrínsecos [6,7].

Tabela 1: Polímeros condutores: métodos de preparação mais comuns e condutividade elétrica [6,7].

Polímero	Estrutura	Método de preparação	Condutividade ($S.cm^{-1}$)
Poliacetileno		Químico	10^6
Polianilina		Eletroquímico	10^{-2}
Polipirrol		Eletroquímico	100
Politiofeno		Eletroquímico	100
Polifurano		Eletroquímico	—
Poli(*p*-fenileno)		Químico e eletro-químico	500

Embora sejam materiais com grande potencial de aplicação, fatores como baixa processabilidade e propriedades físicas inadequadas (por exemplo, alto módulo e baixa deformação de ruptura) dificultam sua utilização. O desafio atual neste campo de pesquisa está voltado para a obtenção de materiais estáveis com propriedades reológicas mais próximas às dos polímeros convencionais e com alta condutividade e alto contraste cromático. A copolimerização e a mistura com polímeros isolantes, para a obtenção de blendas e compósitos, têm sido os caminhos mais utilizados para a otimização das propriedades mecânicas, ópticas e térmicas dos polímeros condutores [8-16].

A maioria dos estudos envolvendo a preparação de blendas e compósitos utiliza basicamente dois métodos de síntese:

i. síntese eletroquímica do polímero condutor em uma matriz polimérica isolante [11,12,17,18],

ii. síntese química do polímero condutor em uma matriz isolante [13-15] ou em uma solução contendo o polímero isolante e o solvente [19,20].

Assim, por exemplo, têm sido preparados copolímeros de estireno com acetileno [8], de tiofeno com N-metilpirrol e com furano [9], e o copolímero de enxerto poli(anilina-co-acrilonitrila-co-butadieno) [10]. No caso de mistura de polímeros para a obtenção de blendas e compósitos pelo método químico, podemos citar a preparação das blendas de PVC/PPy [11] e de poli(3-metil-tiofeno)/NBR [12], por polimerização de pirrol e 3-metil-tiofeno sobre eletrodos recobertos com filmes de PVC e NBR, respectivamente. Misturas de polímeros isolantes e condutores também podem ser obtidas por via química. Por este método, foram preparadas blendas de PVAl e PPy pela exposição da matriz isolante, impregnada com um agente oxidante, a vapores do monômero heterocíclico [14,15]. Em relação às blendas sintetizadas quimicamente, os materiais obtidos por *via* eletroquímica têm o inconveniente de apresentar dimensões limitadas pelo tamanho do eletrodo no qual são sintetizados.

BIBLIOGRAFIA

[1] D. Bloor, In C. Booth e C. Price (eds.), *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, vol. 2, 1986, p. 687.

[2] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.R. Chiang e A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 578.

[3] S. Roth, H. Bleier e W. Pukacki, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88** (1989) 01.

[4] M. Morita, I. Hashida e M. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36** (1988) 1639.

[5] P. Kathirgamanathan, *J. Electroanal. Chem.*, **247** (1989) 351.

[6] J. Heinze, In E. Steckhan (ed.), *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, vol. 152, 1990, p. 01.

[7] A. Diaz, *Chemica Scripta*, **17** (1981) 145.

[8] M. Aldissi e A.R. Bishop, *Polymer*, **26** (1985) 622.

[9] J.P. Ferraris e G.D. Skiles, *Polymer*, **28** (1987) 179.

[10] E.L. Tassi e M.-A. De Paoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 155.

[11] M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 1687.

[12] R.A. Zoppi e M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.*, **290** (1990) 275.

[13] V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, Resumos da *14ª Reunião Anual da SBQ*, Caxambu 1991, FQ-008.

[14] R. Yosomiya, M. Hirata, Y. Haga, H. An e M. Seki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7 (1986) 697.

[15] A. Pron, M. Zagorska, W. Fabionowski, J.B. Raynor e S. Lefranto, *Polym. Commun.*, **28** (1987) 193.

[16] J. Roncali e F. Garnier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 783.

[17] O. Niwa, M. Kakuchi e T. Tamamura, *Macromolecules*, **20** (1987) 749.

[18] O. Niwa, M. Kakuchi e T. Tamamura, *Polym. J.*, **19** (1987) 1293.

[19] P. Novák, O. Inganäs e R. Bjorklund, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1341.

[20] R. Bjorklund e B. Liedberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1293.

OBJETIVOS

A combinação de diferentes materiais como metais, cerâmicas e polímeros, tem sido um método extensivamente explorado com o objetivo de obter novos produtos com propriedades otimizadas. Os polímeros orgânicos intrinsecamente condutores apresentam, em geral, baixa solubilidade em solventes orgânicos e algumas propriedades reológicas que impedem o seu processamento, o que dificulta a sua utilização. Para prevenir estes problemas tem sido empregada a síntese de copolímeros, compósitos e blendas. Procuramos, então, neste trabalho, combinar as propriedades eletroquímicas do polipirrol e do politiofeno, dois PICs de boa estabilidade ambiental, com as propriedades mecânicas do PVC, através da incorporação do polímero condutor por polimerização química oxidativa. Esperamos, assim, obter blendas que mostrem as propriedades dos constituintes individuais, como as propriedades mecânicas da matriz isolante e a condutividade do polímero condutor.

Também é objetivo deste trabalho estudar os comportamentos térmico, mecânico e eletroquímico destas blendas e relacionar estas propriedades com fatores como composição, miscibilidade e interações entre os componentes poliméricos.

PARTE UM

Preparação da matriz isolante PVC/$FeCl_3$

Nesta primeira parte, concentrada no capítulo 1, relatamos a preparação da matriz isolante, composta de um filme de PVC impregnado com $FeCl_3$ como agente oxidante (matriz PVC/$FeCl_3$). Com a incorporação do cloreto férrico, o comportamento mecânico do PVC apresenta claras variações. A despeito do grande interesse que os cloretos metálicos despertam, principalmente na elucidação do mecanismo de degradação do PVC, muito pouco tem sido publicado a respeito das conseqüências da sua adição sobre as propriedades mecânicas e térmicas deste polímero. Devido ao nosso interesse na utilização de filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$ como matrizes suporte para a obtenção de blendas com PPy e PTh, resolvemos estudar o comportamento deste polímero sob a influência do cloreto férrico e os resultados são apresentados no capítulo 1. Este estudo deu origem a um artigo submetido à *Polymer* intitulado *Effect of $FeCl_3$ Incorporation in PVC Films*.

capítulo 1

Comportamento de filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$

1

Neste capítulo é relatado o estudo da influência da incorporação do $FeCl_3$ sobre as propriedades térmicas e mecânicas do PVC. Os filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$ foram preparados por *casting*. Os comportamentos térmico, mecânico e dinâmico-mecânico dos filmes PVC/$FeCl_3$ foram estudados por TGA, DSC, DMA e ensaios tensão-deformação. Espectroscopias UV/Visível e FTIR foram utilizadas para analisar a interação entre o cloreto férrico e o PVC.

ÍNDICE

Introdução	16.
Parte experimental	
Preparação dos filmes PVC/$FeCl_3$	18.
Caracterizações	18.
Resultados e discussão	20.
Conclusões	34.
Bibliografia	35.

1.1
INTRODUÇÃO

O negro-de-fumo é o principal aditivo usado na indústria de plásticos para a obtenção de condutividade elétrica em polímeros e compósitos [1]. Entretanto, ele se distribui heterogeneamente e altera as propriedades mecânicas das matrizes poliméricas, mesmo a concentrações abaixo daquelas necessárias para atingir o limiar de percolação. Rao e Chopra [2] mostraram que a incorporação de sais metálicos como $CoCl_2$, $CuCl_2$ e $FeCl_3$, a 4% em massa, em filmes de PVC, resulta em um incremento da condutividade eletrônica por seis ordens de grandeza. Por espectroscopia no infra-vermelho, os autores concluíram que este efeito é causado por interações específicas entre o íon metálico e a ligação C-Cl na cadeia de PVC. Seibles [3] relacionou as variações no espectro de infra-vermelho do PVC com a formação de complexos solvatados do sal metálico. A incorporação destes sais, entretanto, é danosa à matriz polimérica, já que cloretos metálicos como $ZnCl_2$, $FeCl_3$ e $SbCl_3$, catalisam a degradação térmica do PVC [4]. O mecanismo de degradação é bem conhecido e envolve a formação de ligações duplas conjugadas devido à desidrocloração do PVC [5]. Um método alternativo para aumentar a condutividade do PVC é a irradiação com um laser para induzir uma desidrocloração localizada e produzir um padrão poliacetilênico na superfície do filme [6]. A desvantagem deste método é a baixa estabilidade do poliacetileno à oxidação e a rápida perda de condutividade. Estes resultados sugerem que diferentes métodos podem ser empregados com o propósito de aumentar a condutividade do PVC. A incorporação de um polímero condutor pode vir a ser um destes métodos.

Cloretos metálicos despertam grande interesse principalmente na elucidação do mecanismo de degradação do PVC. No entanto, as conseqüências de sua incorporação sobre as propriedades mecânicas e térmicas do PVC têm sido pouco exploradas. Em nosso trabalho utilizamos filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$ como suporte para

obtenção de blendas com polipirrol e politiofeno [7], isto deu-nos a oportunidade de estudar o comportamento destes filmes sob a influência deste sal de ferro e os resultados são analisados neste capítulo.

1.2
PARTE EXPERIMENTAL

1.2.1 Preparação dos filmes PVC/$FeCl_3$

Filmes de PVC de 0,1 mm de espessura, impregnados com $FeCl_3$ a 0, 1, 5, 10, 20 e 35% em massa, foram preparados pela evaporação a 45°C em placas de Petri de misturas de soluções de PVC (Solvay do Brasil, Mn 70000 $g.mol^{-1}$) e $FeCl_3$ (Merck, 99%) em THF seco. Em seguida procedemos à secagem sob vácuo à temperatura ambiente.

1.2.2 Caracterizações

Ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios EMIC-MEM 500, segundo norma ASTM D882-64T, com cela de carga de 500 N e velocidade de deslocamento do travessão de 5 $mm.min^{-1}$, interfaceada a um microcomputador tipo PC/XT. Os ensaios foram conduzidos a cerca de 25°C.

Análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador termogravimétrico DuPont 951 sob fluxo de nitrogênio (≈ 100 $mL.min^{-1}$). Amostras de aproximadamente 30 mg foram aquecidas de 25 a 950°C a 10°$C.min^{-1}$.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um termoanalisador DSC DuPont 910 sob fluxo de nitrogênio, usando o seguinte programa de temperatura:

1. Temperatura inicial de 140°C,

2. Rampa de resfriamento até -140°C a 20°$C.min^{-1}$,

3. Isoterma por 5 min,

4. Rampa de aquecimento até 140°C a 20°$C.min^{-1}$.

As curvas de DSC apresentadas neste capítulo correspondem à quarta etapa.

Espectros de absorção na região UV/Visível para o filme de PVC de 0,01 mm de espessura contendo 1% em $FeCl_3$ foram obtidos em espectrofotômetro Beckman DU-70.

Espectros de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR), para filmes de PVC contendo 0, 1 e 10% em $FeCl_3$, foram obtidos usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR 1600 com resolução de 1 cm^{-1}.

Os ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) foram realizados em um analisador dinâmico-mecânico DuPont 983. As amostras foram aquecidas de -100 a 200°C a 2°C.min^{-1}, mantendo-se a freqüência constante e igual a 1 Hz e a amplitude de oscilação de 0,1 mm.

1.3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O PVC é um polímero rígido, relativamente duro, com grau de cristalinidade na faixa de 7 a 20%, dependendo do teor de sindiotaticidade [8], e com a temperatura de transição vítrea, Tg, variando de 75 a 105°C [9]. As curvas tensão-deformação para o PVC são típicas de material rígido e resistente [10]. Com a incorporação de $FeCl_3$, o seu comportamento muda drasticamente. Na **figura 1.1** é mostrada a influência da incorporação do cloreto férrico sobre o comportamento mecânico dos filmes de PVC (os resultados são sumarizados na **tabela 1.1**). Esta influência assemelha-se ao efeito de plastificação de matrizes poliméricas. O PVC é um polímero que apresenta interações do tipo dipolo-dipolo, como resultado da atração eletrostática entre um átomo de cloro de uma cadeia e um átomo de hidrogênio de outra [11]. Estas interações são enfraquecidas pela presença de plastificantes, como por exemplo ftalato de dioctila (DOP), fosfato de trioctila e polímeros de baixa massa molecular como poli(propileno glicol) [12], promovendo maior flexibilidade, diminuição na viscosidade do material fundido, no módulo de elasticidade e na temperatura de transição vítrea [12,13]. Como os plastificantes convencionais [14], pequenas quantidades de $FeCl_3$ causam o fenômeno de antiplastificação. Para concentrações abaixo de 10% em $FeCl_3$, há aumento no módulo de elasticidade e diminuição na deformação de ruptura. Para concentrações acima de 10%, ocorre o efeito convencional de plastificação com queda no módulo de elasticidade, na tensão de escoamento e na tensão de ruptura e aumento na deformação de ruptura. Esse efeito de plastificação provoca grandes alterações nas propriedades mecânicas do PVC. Estas variam de rígido e resistente até flexível e dúctil para o PVC puro e para o PVC contendo 35% de $FeCl_3$, respectivamente. Devido a este comportamento, o $FeCl_3$ pode ser considerado como um plastificante

ineficiente para o PVC, já que necessita ser adicionado em grandes quantidades para superar o efeito inicial de antiplastificação [15].

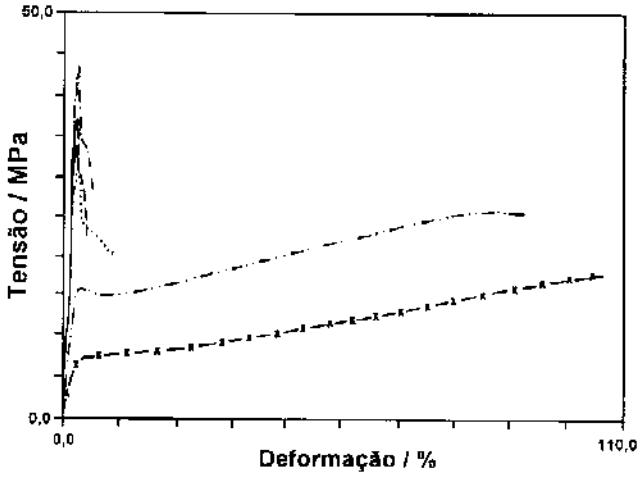
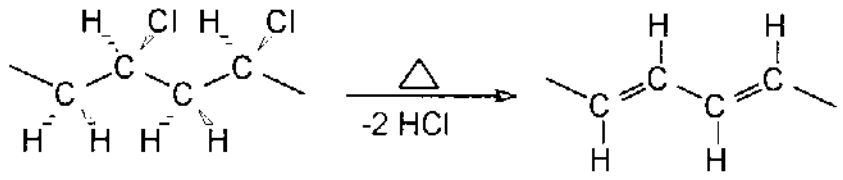


Figura 1.1: Comportamento das curvas tensão-deformação do PVC em função da concentração de $FeCl_3$: 0 (----), 1 (—), 5 (-·-), 10 (···), 20 (-···) e 35% (-x-).

Tabela 1.1: Dados de comportamento mecânico dos filmes de PVC em função da concentração de $FeCl_3$.

$FeCl_3$ (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Elongação de ruptura (%)
0	1591 ± 141	30 ± 5	10 ± 7
1	1647 ± 63	36 ± 2	3 ± 2
5	1603 ± 77	44 ± 3	5 ± 3
10	1248 ± 92	31 ± 2	8 ± 4
20	661 ± 38	16 ± 1	72 ± 12
35	385 ± 44	7 ± 0,1	82 ± 14

Na **figura 1.2.a** são comparados os resultados termogravimétricos, sob atmosfera de N_2, do PVC puro (na forma de pó) e de um filme de PVC preparado por "casting" a partir de solução em THF. Da **figura 1.2.b** é possível verificar a influência da adição de $FeCl_3$ no comportamento térmico dos filmes de PVC. Comparando-se as curvas da **figura 1.2.a**, notamos que, enquanto o PVC puro é termicamente estável até cerca de 280°C, o filme de PVC mostra uma perda de massa de cerca de 6% entre 95 e 160°C. Esta perda está relacionada com o THF retido no filme de PVC, o qual, segundo Rabek *et al.* [16], poderia ser completamente removido por aquecimento da amostra a 80°C, sob vácuo, por 6h. Após este primeiro processo, ambas as amostras apresentam o mesmo comportamento, sofrendo uma reação de desidrocloração a 280°C. A reação de desidrocloração pode ser radicalar ou iônica [17] ou ainda ocorrer simultaneamente por mais do que um mecanismo [18]. A natureza do processo de degradação do PVC, que é acompanhado pela reação de desidrocloração, e o efeito catalítico exercido por traços de algumas substâncias como H^+, $ZnCl_2$ e $FeCl_3$, têm sugerido a atuação de um mecanismo iônico em certas condições [4,19]. A emissão de HCl catalisa a eliminação de outra molécula da unidade monomérica mais próxima, originando seqüências poliênicas com comprimento médio de 6 a 14 ligações duplas conjugadas (C=C) e com comprimento máximo de 30 unidades [20]. A reação pode ser representada pela equação abaixo.



Estas cadeias contendo ligações duplas conjugadas e aquelas inalteradas são então degradadas termicamente a fragmentos menores a temperaturas de cerca de

450°C, podendo gerar compostos voláteis de menor massa molecular como benzeno e benzenos substituídos e hidrocarbonetos alifáticos, bem como ocasionar a reticulação do polieno [17,21].

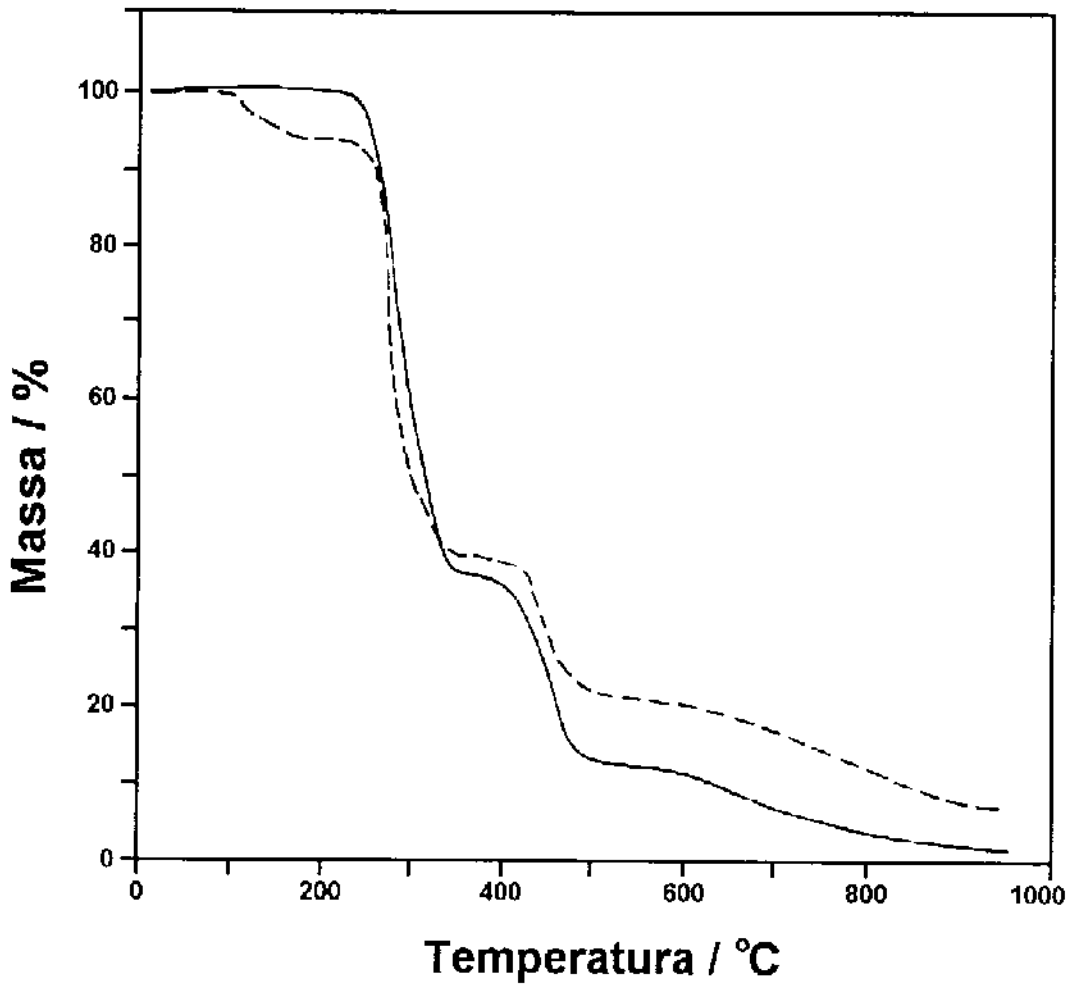


Figura 1.2.a: Curvas de TGA: (___) PVC puro (pó) e (---) filme de PVC obtido por "casting" (0% em $FeCl_3$). Taxa de aquecimento de $10°C.min^{-1}$.

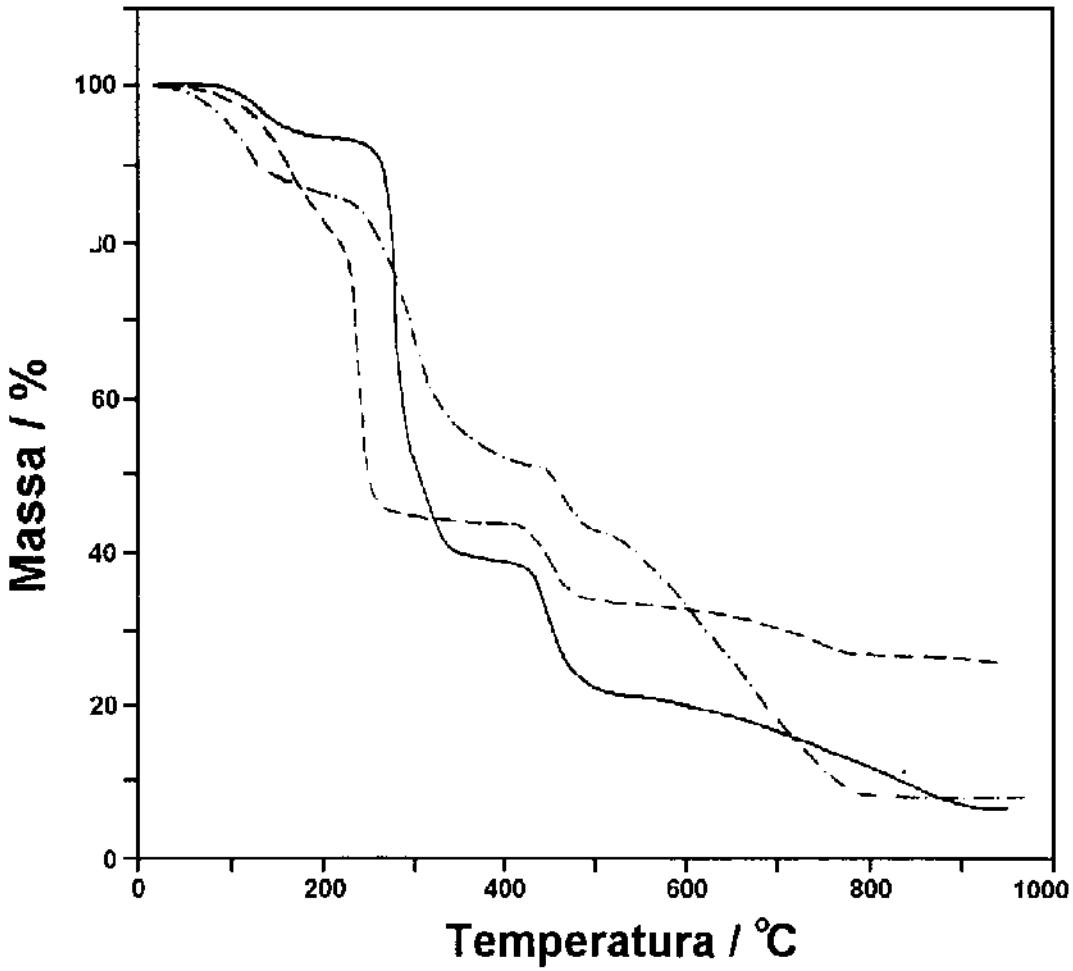


Figura 1.2.b: Curvas de TGA para o PVC em função da concentração de $FeCl_3$: 1 (——), 20 (---) e 35% (_._). Taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$.

Os filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$ começam a perder massa a temperaturas inferiores a 100°C (**figura 1.2.b**). Isto é o resultado da desidratação do $FeCl_3$ e da evaporação do solvente residual. Na **tabela 1.2** é sumarizada a perda de massa normalizada (descartando a perda de massa inicial) obtida por TGA. Estes resultados indicam que a desidrocloração do PVC não é afetada pela presença do cloreto férrico. A perda de massa normalizada, na faixa de 200 a 300°C, é próxima do valor esperado (≈ 58,4%). No entanto, o $FeCl_3$ catalisa este processo, como observado pelo abaixamento da temperatura (T_{max}), correspondente à velocidade máxima de

perda de massa, com aumento na concentração do sal de ferro: 297, 287 e 237°C para o PVC puro, PVC com 1% de $FeCl_3$ e PVC com 20% de $FeCl_3$, respectivamente. Esta temperatura T_{max} é obtida pela 1ª derivada da perda de massa em função da temperatura [d(Δm)/dT]. A presença do cloreto férrico afeta fortemente o segundo processo de degradação do PVC, que ocorre de 350 a 500°C. Há uma queda na perda de massa, nessa faixa de temperatura, com aumento da concentração de $FeCl_3$.

Tabela 1.2: Perda de massa normalizada em várias faixas de temperatura para filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$

	Perda de massa normalizada (%)				
$FeCl_3$ (%)	0 - 200°C	200 - 350°C	350 - 500°C	500 - 1000°C	Resíduo a 1000°C
0	0	62,6	24,6	11,7	1,1
1	0	59,0	14,6	3,7	23,6
20	0	59,3	15,1	11,7	13,9
35	0	60,6	25,7	12,5	1,2

A influência da concentração de $FeCl_3$ sobre a Tg do PVC foi estudada por DMA e DSC (**figuras 1.3** e **1.4**, respectivamente). Nós observamos que, com aumento na concentração de $FeCl_3$, há um deslocamento para menores temperaturas nas curvas de módulo de armazenamento (E' x T), módulo de perda (E" x T) e fator de perda ou *damping* (tan δ x T) (**figuras 1.3a**, **1.3b** e **1.3.c**, respectivamente). A faixa de temperatura em que E' cai acentuadamente e E" e tan δ apresentam um máximo de maior intensidade corresponde à região de transição vítrea. Transições secundárias manifestam-se da mesma forma, porém, são transições de baixa magnitude.

As relaxações do PVC são bem conhecidas, sendo as principais a transição vítrea (ou transição α), em torno de 80°C, e a transição β extendendo-se de -20 a -60°C [22,23]. A primeira é atribuída a processos de relaxação da cadeia principal (relaxações a longas distâncias) e a segunda a relaxações a curtas distâncias. Ambas são fortemente afetadas pela presença de plastificantes do tipo ftalatos. Com o aumento da concentração do plastificante, diminui-se a intensidade e desloca-se o máximo na curva tan δ *x* T, relativo à transição β, para temperaturas mais baixas. Porém, o mínimo da curva tan δ *x* T, localizado entre a transição vítrea e a transição β, apresenta valor de tan δ crescente à medida que se aumenta a concentração do plastificante. Isto indica que a transição β alarga-se e estende-se para temperaturas mais altas. Já a transição vítrea desloca-se para temperaturas mais baixas, podendo sobrepor-se à transição β.

A presença do $FeCl_3$ na matriz de PVC desloca a transição vítrea para temperaturas mais baixas, como pode ser observado pelos máximos da curvas de log E" *x* T (**figura 1.3.b**) e log tan δ *x* T (**figura 1.3.c**) ou pelo ponto de inflexão das curvas log E' *x* T (**figura 1.3.a**). Analisando-se as curvas de log E" *x* T observa-se que:

1. o máximo referente à transição vítrea torna-se mais largo e de menor intensidade (altura) com o aumento na concentração de cloreto férrico;

2. a curva correspondente ao PVC puro apresenta ainda dois máximos referentes a relaxações secundárias. O aparecimento da relaxação secundária a cerca de 30°C, não citada na literatura, está relacionado com a presença de solvente residual. Este solvente, resultado de uma secagem ineficiente, atua como plastificante de micro-regiões no interior da matriz, deslocando o processo relacionado com a transição vítrea para temperaturas mais baixas;

3. o $FeCl_3$ afeta as relaxações secundárias: à medida que a concentração de cloreto férrico aumenta, observa-se um pequeno deslocamento destes processos para temperaturas mais baixas, bem como um aumento relativo de suas intensidades em

relação ao máximo da transição vítrea. Ou seja, ocorre aumento da energia mecânica dissipada e, portanto, da flexibilidade das cadeias. No entanto, a influência do $FeCl_3$ sobre as relaxações secundárias do PVC só poderá ser melhor compreendida a partir de estudos sistemáticos em que tanto freqüência quanto temperatura possam ser variados.

As temperaturas de transição vítrea, obtidas por DMA (**figura 1.3.b**) e por DSC (**figura 1.4**), estão representadas na **figura 1.5**. Tanto por DMA quanto por DSC verifica-se que há um deslocamento da Tg para menores temperaturas com aumento na concentração de cloreto férrico, confirmando o efeito de plastificação do PVC. Além deste efeito, a presença do $FeCl_3$ alarga a transição vítrea, como pode ser verificado pela **figura 1.3c**. O pico de *damping* é largo para plastificantes que são solventes pobres para o polímero. O efeito de plastificação está relacionado com o enfraquecimento nas interações do tipo dipolo-dipolo que existem entre as cadeias do PVC. O enfraquecimento nestas interações é o resultado da presença do sal de ferro, o qual pode interagir com o PVC através da formação de um par iônico, como mostrado no **esquema 1**, resultando na geração do íon tetracloroferrato ($FeCl_4^-$) [24-26] e em um carbocátion no esqueleto do PVC. A formação do carbocátion induz ao aumento no ângulo da ligação C-C-C do PVC, já que o carbono passa da hibridação sp^3 para a sp^2, com conseqüente aumento de flexibilidade das cadeias. O enfraquecimento das interações dipolo-dipolo somado ao aumento da flexibilidade das cadeias pela formação do carbocátion explicam a queda na Tg do PVC com a incorporação de cloreto férrico.

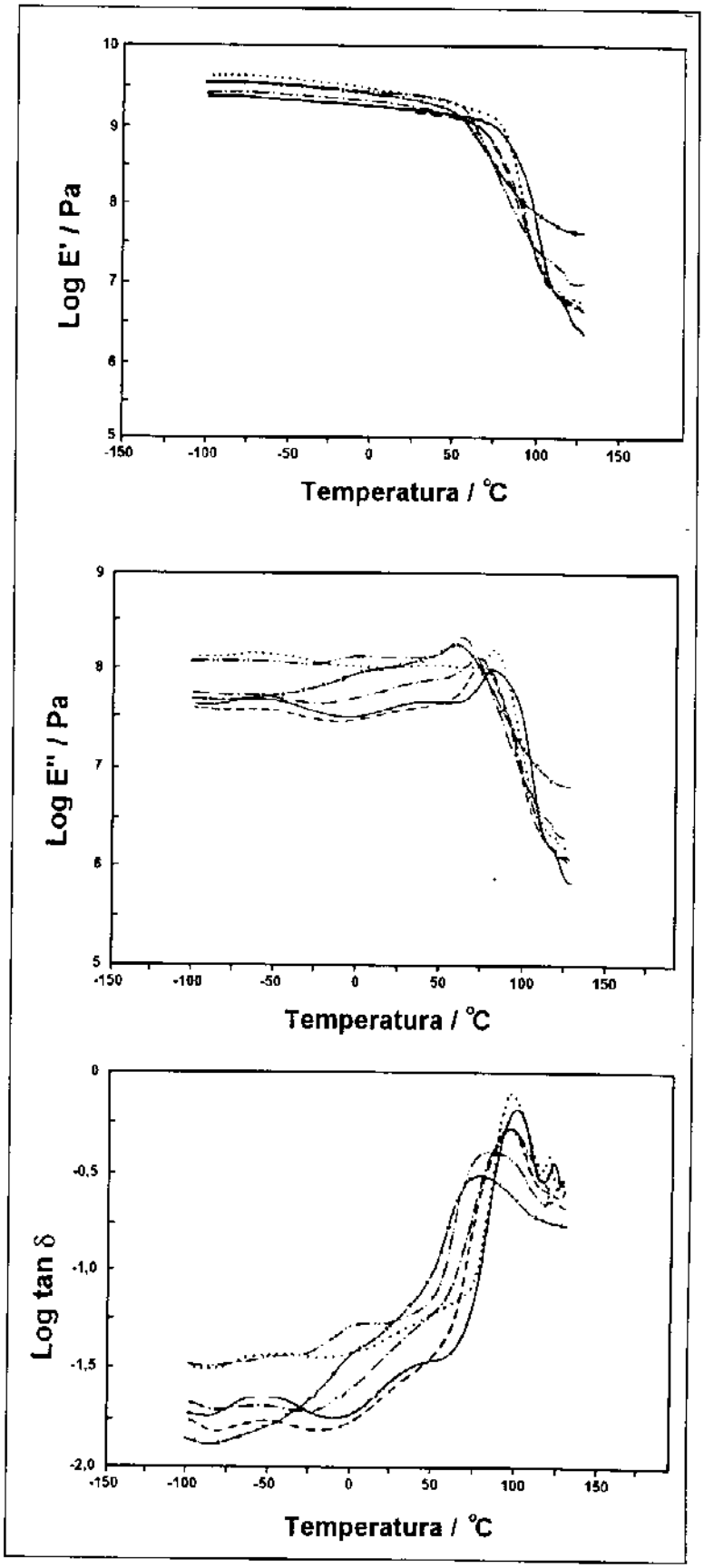
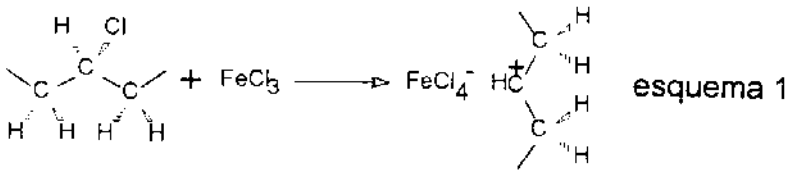


Figura 1.3: **a)** módulo de armazenamento, **b)** módulo de perda e **c)** *damping*, em função da temperatura, para o PVC contendo diferentes concentrações em $FeCl_3$: 0 (----), 1 (—), 5 (-·-), 10 (···), 20 (-···-) e 35% (-x-). Freqüência de 1 Hz e taxa de aquecimento de $2^{o}C.min^{-1}$.



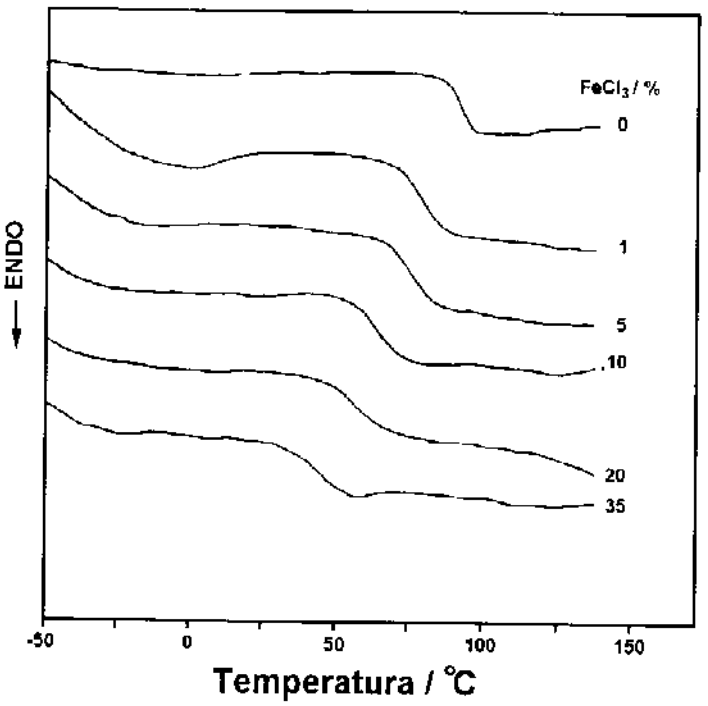
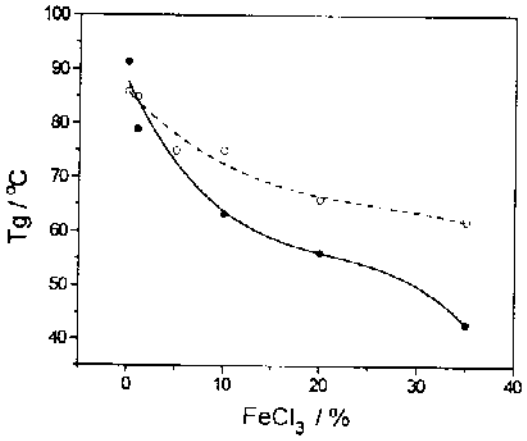
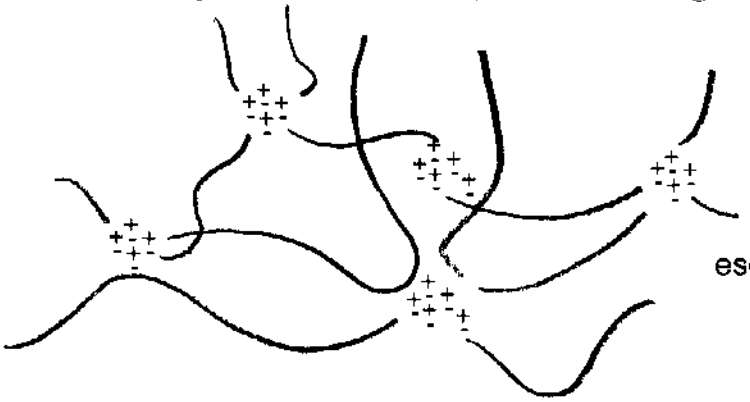


Figura 1.4: Curvas de DSC (20°C.min^{-1}) para o PVC, obtido por *casting*, em função da concentração de $FeCl_3$.



Similarmente aos plastificantes, o cloreto férrico causa abaixamento da Tg do PVC, no entanto, na região do platô borrachoso (**figura 1.3a**), observa-se um característico efeito de reticulação pelo aumento no módulo de elasticidade. Verificamos, pela **figura 1.3a,** que, a altas temperaturas, as curvas de módulo de armazenamento mostram uma forte dependência com a concentração de cloreto férrico: altas concentrações de $FeCl_3$ estão associadas a alto módulo a temperaturas acima de 100°C (temperaturas na faixa de comportamento borrachoso). Os resultados termogravimétricos (**figuras 1.2**) mostraram que a desidrocloração não ocorre a temperaturas abaixo de 230°C. Como conseqüência, o aumento no módulo, com aumento na concentração de $FeCl_3$, não está associado à degradação do PVC. Este comportamento complexo tem sua origem no par iônico formado entre o PVC e o $FeCl_3$ mostrado no **esquema 1**. Com o aumento na concentração de cloreto férrico há um incremento no número de partículas com cargas elétricas nas cadeias de PVC. A interação entre estas partículas pode dar origem a um agregado iônico (**esquema 2**) que atua como reticulação física. Esta reticulação explica o comportamento elástico exibido pelo PVC a temperaturas logo acima da Tg, com aumento na concentração de cloreto férrico, verificado na **figura 1.3.a**.



esquema 2

Além do PVC, a formação do íon tetracloroferrato também foi observada em outras matrizes poliméricas como poli(ácido acrílico) e poli(metacrilato de metila). Nestas, o $FeCl_3$ forma fortes complexos de transferência de carga com átomos na cadeia polimérica [25, 26].

O íon $FeCl_4^-$ produz cor amarela intensa e pode ser facilmente identificado pelas bandas na região de 320 a 360 nm no espectro UV/visível [27]. Na **figura 1.6** é apresentado o espectro de absorção para o filme de PVC a 1% em $FeCl_3$. Para efeito de comparação também foram obtidos espectros de soluções de $FeCl_3$ em água e em clorofórmio na concentração 10^{-4} M.

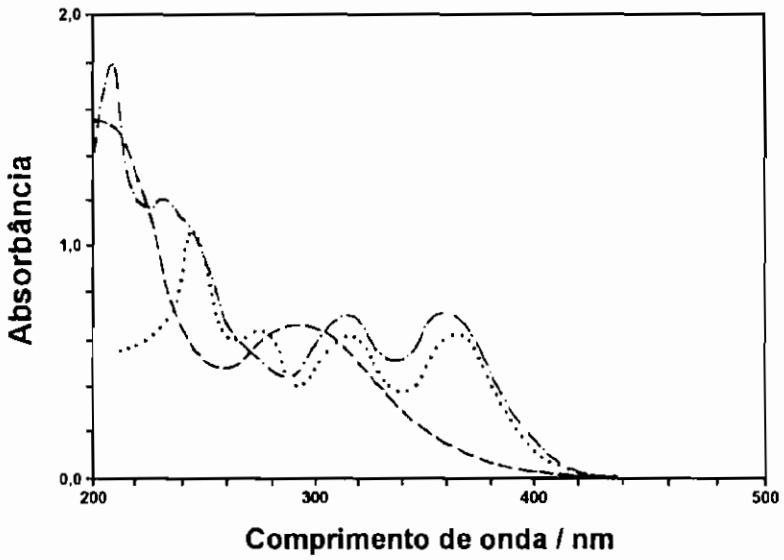


Figura 1.6: Espectros de absorção UV/Visível para filme de PVC a 1% em $FeCl_3$(_._) e para soluções de $FeCl_3$ em $CHCl_3$ (···) e em H_2O (---) a 10^{-4} M.

O filme PVC/$FeCl_3$ e a solução $CHCl_3$/$FeCl_3$ mostram fortes absorções na região entre 200 e 400 nm, com as duas bandas características do íon tetracloroferrato a 315 e 360 nm, indicando a sua presença como espécie absorvedora. Dados espectroscópicos revelaram que em solução o cloreto férrico pode existir como $FeCl_3$ e $FeCl_4^-$ [27]. O íon $FeCl_4^-$ poderia ser formado por um processo de desproporcionamento, como representado no **esquema 3** (onde S pode ser solvente ou qualquer outra molécula presente), que tem sido observado em diversos sistemas como N,N-dimetilacetamida, acetona, acetonitrila, etc. [28-30].

$$n\,S + 2\,Fe^{3+}(Cl^-)_3 \longrightarrow S_n[Fe^{3+}(Cl^-)_2]^+ [Fe^{3+}(Cl^-)_4]^-$$ esquema 3

É também possível que este íon seja resultado da reação entre PVC e $FeCl_3$, originando o par iônico representado no **esquema 1** [24]. As bandas características para o íon tetracloroferrato não são observadas em soluções de $FeCl_3$ em THF, tanto na ausência quanto na presença de PVC. Segundo Owen e Brooks [24], isto se deve ao fato de que o solvente, devido ao seu relativamente forte efeito de doação de densidade eletrônica, compete pelos íons Fe^{3+}, resultando em extensa dissociação dos íons Cl^- e em formação de solvatos. Estas observações sugerem que, nos filmes PVC/$FeCl_3$ obtidos por "casting" a partir de soluções em THF, a presença do íon $FeCl_4^-$ deve ser creditada às fortes interações entre o PVC e o $FeCl_3$, com a geração do par iônico.

Tem sido reportado o efeito catalítico exercido por ácidos de Lewis na degradação térmica do PVC [4,19,24,31-33]. Cloretos metálicos como $ZnCl_2$ catalisam a reação de degradação formando um complexo estável do tipo $H^+ ZnCl_3^-$, criando um cloreto alílico lábil na cadeia de PVC [24,32]. Este é responsável pelo processo posterior de formação de ligações duplas conjugadas. Esta reação de desidrocloração não pode ser identificada por espectroscopia UV/Visível em nossas amostras, já que as absorções características de duplas conjugadas na região de 230 a 400 nm [34] foram encobertas pelas intensas absorções devidas ao $FeCl_4^-$ presente em alta concentração. Por espectroscopia FTIR (**figura 1.7**) também não foi possível caracterizar a presença de ligações duplas. As principais absorções de ligações duplas ocorrem nas regiões de 1600 a 1700 cm^{-1}, sendo encobertas por absorções de água, e de 900 a 1000 cm^{-1}, em que as fortes absorções da cadeia polimérica impedem a sua identificação. Rao e Chopra [26] e Seibles [3] também estudaram por espectroscopia no infra-vermelho as interações entre o PVC e o cloreto férrico em filmes obtidos por "casting" a partir de solução em DMF. Entretanto, eles mostraram grandes discordâncias com relação à origem das

principais variações espectrais observadas. Pelos espectros de FTIR, pode-se considerar que o aumento na intensidade das absorções em 685 e 2850 cm^{-1}, devidas à vibrações C—H metilênico da fase amorfa, e o deslocamento para maiores números de onda da absorção a 1050 cm^{-1}, devido a modificações na vibração do esqueleto da cadeia, podem ser indicativos da interação entre o átomo metálico e o PVC, resultando em modificação das forças de vibração.

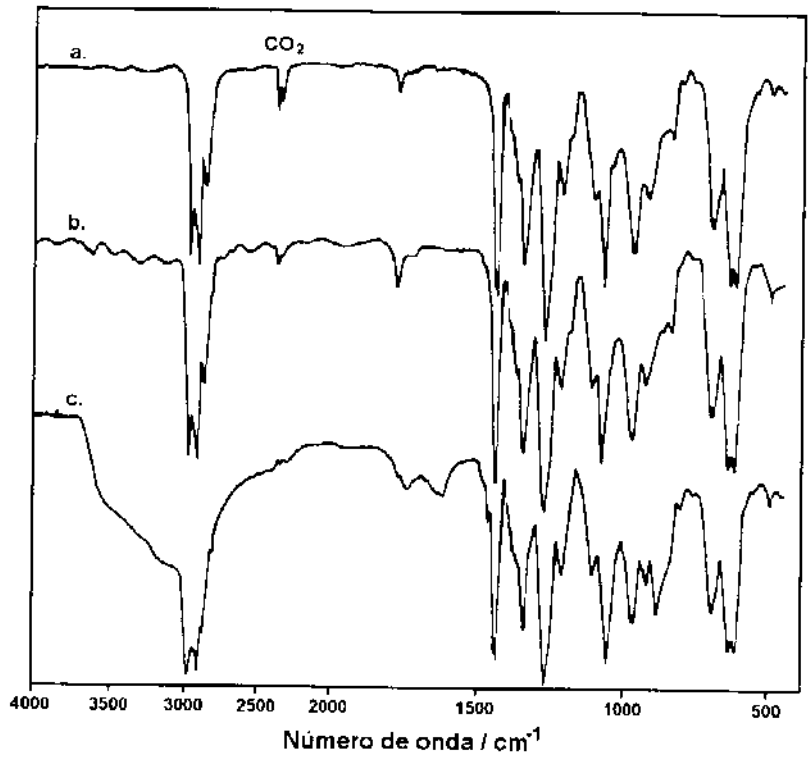


Figura 1.7: Espectroscopia FTIR para o PVC em função da concentração de $FeCl_3$: 0 (a.), 1 (b.) e 10% (c.).

1.4
CONCLUSÕES

A incorporação de $FeCl_3$ causa profundas alterações no comportamento mecânico do PVC. Espectroscopia UV/Visível indica a presença do ion $FeCl_4^-$ nas matrizes. Associada à formação deste íon tem-se a formação do carbocátion no esqueleto do PVC. Este carbocátion confere maior flexibilidade à cadeia polimérica. O aumento de flexibilidade se manifesta pelo efeito similar à plastificação de matrizes poliméricas, o qual pode ser verificado pela diminuição no módulo de elasticidade, no aumento da plasticidade e na diminuição da Tg. Provavelmente os pares iônicos formam agregados iônicos que atuam como nós físicos de uma rede polimérica, causando aumento do módulo, com aumento da concentração de cloreto férrico, na faixa de temperatura correspondente ao comportamento clástico. Por análise termogravimétrica verifica-se que a incorporação de $FeCl_3$ não altera a estabilidade térmica do PVC mas atua no processo de desidrocloração.

1.5
BIBLIOGRAFIA

[1] G. Geuskens, J.L. Gielens, D. Geshef e R. Deltour, *Eur. Polym. J.*, **23** (1987) 993.

[2] T.V. Rao e K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **60** (1979) 387.

[3] L. Seibles, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28** (1990) 2179.

[4] E.D. Owen e K.J. Msayib, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 1833.

[5] T. Hjertberg e E.M. Sörvik, In E.D. Owen (ed.), *Degradation and Stabilisation of PVC*, Elsevier Science Publishing, London, 1984, p. 21.

[6] C. Decker, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, **25** (1987) 5, e *Polym. Prep.*, **97** (1986) 42.

[7] M.-A. De Paoli, M.I. Felisberti, R.A. Zoppi, E.A.R. Duek, V. Mano e E.L. Tassi, *J. Chim. Phys.*, **89** (1992) 1185.

[8] R.C. Stephenson e P.V. Smallwood, In J.I. Kroschwitz (ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, N.Y., vol. supl., 2ª ed., 1989, p. 846.

[9] H.C. Park, In J.I. Kroschwitz (ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, N.Y., vol. 7, 2ª ed., 1987, p. 89.

[10] F.W. Billmeyer Jr., *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, N.Y., 3ª ed., 1984, p. 247.

[11] R.B. Seymour e C.E. Carraher Jr., *Polymer Chemistry - An Introduction*, Marcel Dekker, N.Y., 2ª ed., 1988, p. 27.

[12] Ídem ref. 11, p. 447.

[13] L.E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, N.Y., vol. 2, 1974, p. 282.

[14] Ídem ref. 8, p. 854.

[15] Ídem ref. 11, p. 449.

[16] J.F. Rabek, Y.J. Shur e B. Ranby, *J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.*, **13** (1975) 1285.

[17] R.G. Gann e R.A. Dipert, In J.I. Kroschwitz (ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, N.Y., vol. 7, 2ª ed., 1987, p. 174.

[18] B. Iván, T. Kelen e F. Tüdós, In H.H.G. Jellinek (ed.), *Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1989, p. 564.

[19] Z. Ahmad e W. Manzoor, *J. Thermal Anal.*, **38** (1992) 2349.

[20] Ídem ref. 8, p. 849.

[21] Ídem ref. 18, p. 568.

[22] G.E. Roberts e E.F.T. White, In R.N. Haward (ed.), *The Physics of Glassy Polymers*, Applied Science Publishers LTD, London, 1973.

[23] R.E. Wetton, In J.V. Dawkins (ed.), *Development in Polymer Characterisation*, Elsevier Sci. Publ., London, vol. 5, 1986, p. 179.

[24] E.D. Owen e S.R. Brooks, *Polym. Photochem.*, **6**, (1985) 21.

[25] J.F. Rabek, J. Lucki, B.J. Qu e W.F. Shi, *Macromolecules*, **24** (1991) 836.

[26] T.V. Rao e K.L. Chopra, *J. Chem. Phys.*, **68**, (1978) 1482.

[27] G.A. Gamlen e D.O. Jordan, *J. Chem. Soc. Part 2*, (1953) 1435.

[28] R.S. Drago, D.M. Hart e R.L. Carlson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 1900.

[29] R.S. Drago, R.L. Carlson e K.F. Purcell, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 15.

[30] T.B. Swanson e W.L. Laurie, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 244.

[31] Ídem ref. 4, **27** (1989) 399.

[32] Ídem ref. 18, p. 616.

[33] D.L. Gerrard, C.Y. Ho, J.S. Shapiro e W.F. Maddams, *Polymer*, **32** (1991) 3126.

[34] V.D. Daniels e H.H. Rees, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12** (1974) 2115.

PARTE DOIS

Síntese e caracterização das blendas

Nesta segunda parte da Tese tratamos da síntese e da caracterização das blendas PVC/PPy e PVC/PTh e do estudo das propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas das blendas PVC/PPy.

No capítulo 2 relatamos a síntese e a caracterização das blendas. Analisamos a influência de alguns parâmetros como: concentração do agente oxidante na matriz, tempo e temperatura de exposição dos filmes PVC/$FeCl_3$ aos monômeros e espessura da matriz. Realizamos medidas de condutividade elétrica e caracterizações espectroscópicas, termogravimétricas e morfológicas.

Estudamos, no capítulo 3, a influência da concentração do agente oxidante e do tempo de exposição aos vapores de pirrol sobre as propriedades mecânicas das blendas PVC/PPy. Utilizamos ensaios tensão-deformação no modo de tração para determinar o comportamento mecânico de filmes destas blendas.

As propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas foram estudadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA) e os resultados são apresentados no capítulo 4. Esses dados foram usados para analisar a miscibilidade entre os componentes poliméricos.

Parte dos resultados apresentados nos capítulos 3 e 4 foram submetidos à *Polymer*, na forma de um artigo intitulado *Thermal, Mechanical and Electrochemical Behavior of Poly(Vinyl Chloride)/Polypyrrole Blends (PVC/PPy)*.

As propriedades redox das blendas PVC/PPy foram analisadas por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância. Os resultados são apresentados no capítulo 5. Os dados constantes neste capítulo deram origem a um artigo intitulado *Electrochemical Study of Poly(Vinyl Chloride)/Polypyrrole Blends* publicado na *Electrochemica Acta*, **39** (1994), p. 193-196.

capítulo 2

Blendas PVC/PPy e PVC/PTh: Síntese e Caracterização

2

A síntese e a caracterização das blendas PVC/PPy e PVC/PTh são descritas neste capítulo. Estas blendas foram preparadas por polimerização química oxidativa de pirrol e tiofeno, em fase vapor, sobre filmes de PVC/$FeCl_3$. As caracterizações foram realizadas por espectroscopia FTIR-ATR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), condutividade elétrica e análise termogravimétrica (TGA).

ÍNDICE

Introdução 41.

Parte experimental 43.

Resultados e discussão

Incorporação do polímero condutor na matriz isolante

Influência do tempo de exposição 45.

Influência da temperatura 46.

Influência da concentração de $FeCl_3$ 49.

Influência da espessura da matriz islante 50.

Caracterização das blendas PVC/PPy e PVC/PTh

Espectroscopia FTIR-ATR 53.

Análise termogravimétrica 55.

Condutividade elétrica 56.

Estudo da morfologia 58.

Conclusões 63.

Bibliografia 64.

2.1
INTRODUÇÃO

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) têm despertado muita atenção devido à possibilidade de aplicação em substituição aos condutores metálicos e aos semi-condutores em uma grande variedade de dispositivos elétricos e eletrônicos [1,2]. No entanto, a maioria destes polímeros apresenta algumas características indesejáveis como instabilidade ambiental, baixa processabilidade e propriedades mecânicas inadequadas [3]. Polímeros heterocíclicos, como o PPy e o PTh, têm sido intensamente estudados devido à boa estabilidade ambiental.

Basicamente, PPy e PTh podem ser preparados por dois métodos:

i) polimerização química oxidativa [4]: obtém-se material na forma de pó preto finamente dividido, insolúvel e de difícil processabilidade. Os polímeros assim obtidos podem apresentar condutividade de até 10 $S.cm^{-1}$ para o PPy [3] e de 1 $S.cm^{-1}$ para o PTh [5],

ii) polimerização eletroquímica [6]: produz-se polímero na forma de um filme condutor, cujas dimensões são limitadas pelo tamanho do eletrodo. A condutividade pode passar de 100 $S.cm^{-1}$ para o PPy [7] e de 10 $S.cm^{-1}$ para o PTh [8].

Estes polímeros, na forma de filme preparado eletroquimicamente ou de pó obtido quimicamente, são difíceis de manusear, o que limita suas aplicações. Assim, os caminhos mais utilizados para a otimização das propriedades mecânicas dos polímeros condutores têm sido a copolimerização e a mistura com polímeros isolantes para a obtenção de blendas e compósitos.

Blendas envolvendo a inclusão de PPy ou PTh em uma matriz polimérica isolante podem também ser obtidas química ou eletroquimicamente. Através de síntese eletroquímica foram obtidas blendas de PPy com PVC [9], poli(álcool vinílico) [10] e poliuretana [11], e de PTh com poliestireno e policarbonato [12]. Pelo método químico foram preparadas blendas utilizando um grande número de polímeros isolantes

como poli(álcool vinílico) [13], poli(metacrilato de metila) [14], PVC [15] e poliestireno [16].

Há também limitações práticas para a utilização das blendas obtidas eletroquimicamente. Filmes finos e uniformes do polimero isolante são necessários para este processo e é difícil prepará-los em larga escala. O método químico apresenta a vantagem de se obter o polímero condutor em grande quantidade e com menor tempo de reação, embora apresente menor condutividade que o material eletro-químico [3].

Neste capítulo é relatada a preparação e a caracterização de blendas envolvendo um polímero intrinsecamente condutor (PPy ou PTh) e um polimero isolante (PVC), através de polimerização química oxidativa de pirrol e tiofeno, em fase vapor, sobre filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$ como agente oxidante. São relatadas ainda a influência de fatores como tempo de exposição, concentração de cloreto férrico, temperatura e espessura da matriz isolante sobre a cinética de polimerização.

2.2
PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Preparação das matrizes PVC/$FeCl_3$

Filmes de PVC contendo $FeCl_3$ a 20% e 35%, em massa, foram preparados de acordo com o método descrito no ítem **1.2.1**.

2.2.2 Polimerização do pirrol e do tiofeno

As blendas PVC/PPy e PVC/PTh foram obtidas pela exposição dos filmes PVC/$FeCl_3$ a vapores de pirrol e tiofeno, respectivamente, em um dessecador à pressão ambiente.

2.2.2.1 Influência do tempo e da temperatura de exposição

Filmes PVC/$FeCl_3$-20% e PVC/$FeCl_3$-35%, de 0,1 mm de espessura, foram expostos a vapores de pirrol e tiofeno por períodos variando de 0,5 a 150h, a temperaturas de 25, 50 e 70°C. Os teores de monômero sorvido e de polímero formado foram determinados gravimetricamente.

2.2.2.2 Influência da concentração de $FeCl_3$

Filmes de PVC, de 0,1 mm de espessura, impregnados com $FeCl_3$ a 1, 5, 10, 20 e 35% em massa, foram expostos a vapores de pirrol durante 6h.

2.2.2.3 Influência da espessura da matriz

Filmes de PVC/$FeCl_3$-20% e PVC/$FeCl_3$-35%, com espessuras de 0,01; 0,05; 0,1; 0,25 e 0,4 mm, foram expostos a pirrol por 7 e 30 dias a 25°C.

2.2.3 Caracterizações

A composição das blendas foi determinada gravimetricamente utilizando-se uma balança analítica Mettler H54AR com precisão de 0,00002 g.

Espectros de infra-vermelho com Transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR-ATR), para as blendas PVC/PPy e PVC/PTh, foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR 1600, com resolução de 1 cm^{-1}, equipado com ATR (JASCO ATR-6).

Análise termogravimétrica (TGA) foi realizada como descrito no ítem **1.2.2** (**capítulo 1**).

As medidas de condutividade elétrica foram obtidas com uma sonda de quatro pontas Alessi Industries acoplada a um sistema de medidas Keithley Instruments 530, composto de uma fonte de corrente 225 CS e de um voltímetro digital 163 DV.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura das blendas PVC/PPy e PVC/PTh, recobertas com ouro, foram conseguidas com um microscópio eletrônico Jeol T-300 com voltagens de aceleração de 20 e 25 kV.

2.3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Incorporação do polímero condutor na matriz isolante

2.3.1.1 Influência do tempo de exposição

As **figuras 2.1** e **2.2** mostram a porcentagem de material condutor incorporado à matriz isolante, contendo 20% de $FeCl_3$, em função do tempo de exposição aos monômeros heterocíclicos pirrol e tiofeno, respectivamente, a 25°C. As medidas de sorção dos vapores dos monômeros heterocíclicos em filmes de PVC com concentrações idênticas em $FeCl_3$ e à mesma temperatura, mostram que, no equilíbrio, a sorção para ambos os monômeros é da ordem de 35%. Embora as quantidades de tiofeno e pirrol sorvidos na matriz de PVC não variem consideravelmente à mesma temperatura, a quantidade de PTh que se forma é significativamente inferior que a de PPy. Este fato se deve à presença de água, já que o $FeCl_3$ é um sal higroscópico, que impede o crescimento das cadeias de politiofeno [17].

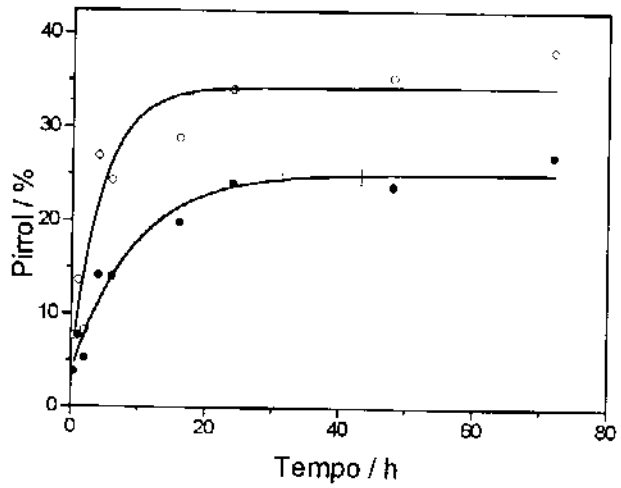


Figura 2.1: Fração percentual de pirrol sorvido (o) e polimerizado (•) na matriz de PVC/$FeCl_3$-20%, em função do tempo de exposição a 25°C (dados obtidos por gravimetria).

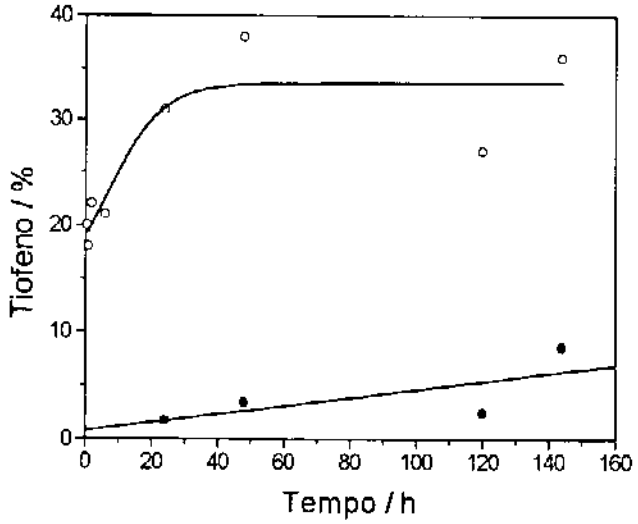


Figura 2.2: Fração percentual de tiofeno sorvido (○) e polimerizado (●) na matriz de PVC/$FeCl_3$-20%, em função do tempo de exposição a 25°C (dados obtidos por gravimetria).

2.3.1.2 Influência da temperatura

Prón e colaboradores [18] postularam a reação abaixo para a polimerização oxidativa do pirrol, em solução água/etanol, com a incorporação de Cl^- como íon neutralizante da carga na cadeia polimérica.

$$\mathbf{4\ C_4H_5N\ +\ 9\ FeCl_3.nH_2O\ \rightarrow\ (C_4H_5N)_4^+\ Cl^-\ +\ 8\ HCl\ +\ 9\ FeCl_2.nH_2O}$$

A estequiometria apresentada nesta equação (n_{Py}/n_{ox}) não é obedecida nas polimerizações realizadas por exposição dos filmes PVC/$FeCl_3$ aos vapores dos monômeros como pode ser verificado pelas **tabelas 2.1** e **2.2**.

Tabela 2.1: Frações percentuais de PPy e PTh incorporados às matrizes PVC/$FeCl_3$-20% e PVC/$FeCl_3$-35% em função da temperatura.

T (°C)	$FeCl_3$ (%)	PPy (%)	PTh (%)
25	20	25 ± 4	5 ± 3
	35	17 ± 5	6 ± 3
50	20	23 ± 3	6 ± 5
	35	26 ± 6	3 ± 2
70	20	23 ± 2	5 ± 1
	35	25 ± 1	5 ± 3

Tabela 2.2: Razão entre o número de moles dos monômeros polimerizados e o número de moles do agente oxidante (n_{Py}/n_{Ox} e n_{Th}/n_{Ox}), em matrizes PVC/$FeCl_3$-20% e PVC/$FeCl_3$-35%, em função da temperatura.

T (°C)	$FeCl_3$ (%)	n_{Py}/n_{Ox}	n_{Th}/n_{Ox}
25	20	3,1	0,57
	35	1,2	0,33
50	20	2,8	0,59
	35	1,8	0,17
70	20	2,8	0,57
	35	1,7	0,27

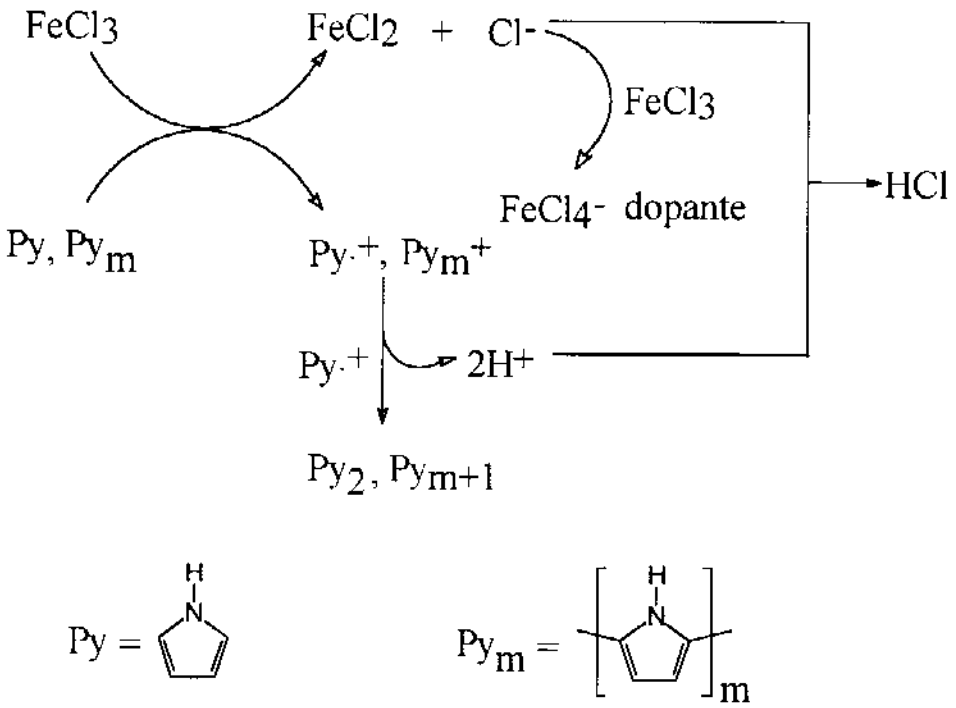
Tanto filmes contendo 20% como 35% em $FeCl_3$ incorporam a mesma quantidade de PPy ou de PTh, independente da temperatura. A razão pirrol/oxidante é muito maior que a proposta por Prón e colaboradores [18], mas a razão tiofeno/oxidante está próxima.

O fato de que o aumento da concentração de $FeCl_3$ causa diminuição da incorporação do polímero condutor na matriz indica que a quantidade de polimero formado não é uma simples questão de estequiometria. Dois fatores devem ser considerados. O primeiro é a oxidação do $FeCl_2$ pelo oxigênio do ar, o que impossibilita qualquer estimativa da composição da blenda em função da concentração inicial de cloreto férrico. O segundo fator está relacionado com a distribuição do polímero condutor pela matriz.

Filmes de PVC/$FeCl_3$-20% são homogêneos e os contendo 35% de $FeCl_3$ apresentam um certo grau de segregação de fases, mas a sua distribuição é homogênea através do filme. No processo de obtenção das blendas, os filmes de PVC contendo cloreto férrico são expostos a vapores do monômero que, em contato com o oxidante, pelo menos no caso do pirrol, sofre polimerização imediata (verificada pelo imediato escurecimento do filme). Assim, a formação do polimero condutor ocorre no sentido superficie-interior do filme, originando um gradiente de concentração do polimero condutor na matriz, formando estruturas do tipo "sanduíche". Este gradiente é governado pela razão entre as velocidades de sorção e polimerização do monômero. Quanto maior este valor, menor será o gradiente de concentração do PIC através do filme isolante. Sendo rígidas as cadeias tanto de PPy quanto de PTh, há uma diminuição da mobilidade das cadeias de PVC, dificultando a sorção do monômero. Além disso, há ainda segregação de fases, no caso do PIC ser imiscível com o PVC, aumentando o caminho livre médio que o monômero deve percorrer até o oxidante. Ou seja, o polimero condutor formado atua como uma barreira para a sorção do monômero pelo interior da matriz. Esta idéia confirma-se quando observamos que a concentração do PIC cai com o aumento da concentração de cloreto férrico (**figura 2.3**).

Ueno e colaboradores [15] sugeriram um mecanismo de polimerização oxidativa do pirrol em uma matriz polimérica, usando $FeCl_3$ como agente oxidante (**esquema 2.1**). Os autores, sem levar em consideração a estequiometria da reação,

propõem a formação do íon tetracloroferrato ($FeCl_4^-$) como neutralizante da carga na cadeia polimérica (função de dopante). A formação do íon tetracloroferrato também foi observada por Rabek e colaboradores [19] em matrizes poliméricas como PVC, poli(ácido acrílico) e poli(metacrilato de metila), onde o $FeCl_3$ forma fortes complexos de transferência de carga com as moléculas poliméricas. Resultados de espectroscopia UV/Visível apresentados no **capítulo 1** (**figura 1.6**) mostram a formação deste íon nos filmes PVC/$FeCl_3$, sugerindo que o dopante $FeCl_4^-$ também está presente nas blendas PVC/PPy.



Esquema 2.1: Mecanismo de polimerização oxidativa do pirrol utilizando $FeCl_3$ como agente oxidante [15].

2.3.1.3 Influência da concentração de $FeCl_3$

A incorporação de PPy no PVC é influenciada pela concentração inicial de $FeCl_3$ na matriz isolante, como pode ser verificado pela **figura 2.3**. Nota-se que a

polimerização máxima de PPy se dá na faixa de concentração de 10 a 20% em $FeCl_3$. Este fato também está relacionado com o compromisso entre as velocidades de sorção do monômero e de polimerização. Nessa faixa de concentração, a extensão de polimerização superficial não é suficientemente alta para dificultar a livre sorção do monômero, o que facilita a polimerização a nível volumétrico.

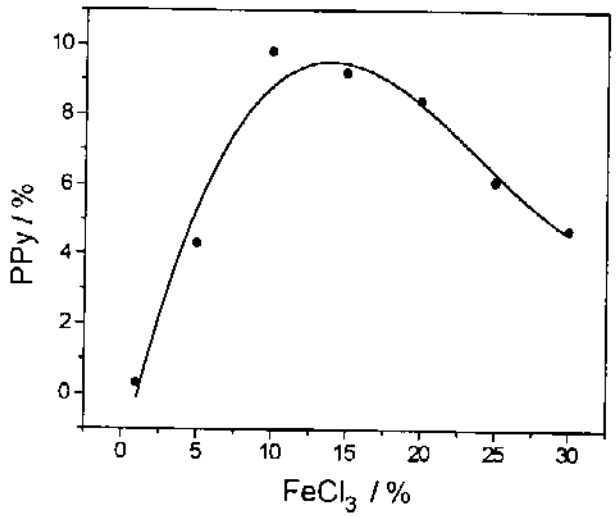


Figura 2.3: Influência da concentração inicial de $FeCl_3$ na matriz de PVC sobre a incorporação de PPy (blendas obtidas após 6h de exposição ao pirrol a 25°C). Dados obtidos por gravimetria.

2.3.1.4 Influência da espessura da matriz isolante

Pela **figura 2.4** podemos analisar a influência da espessura da matriz sobre a quantidade de PPy incorporado em filmes de PVC, contendo 20 e 35% de $FeCl_3$, expostos por 7 e 30 dias ao monômero.

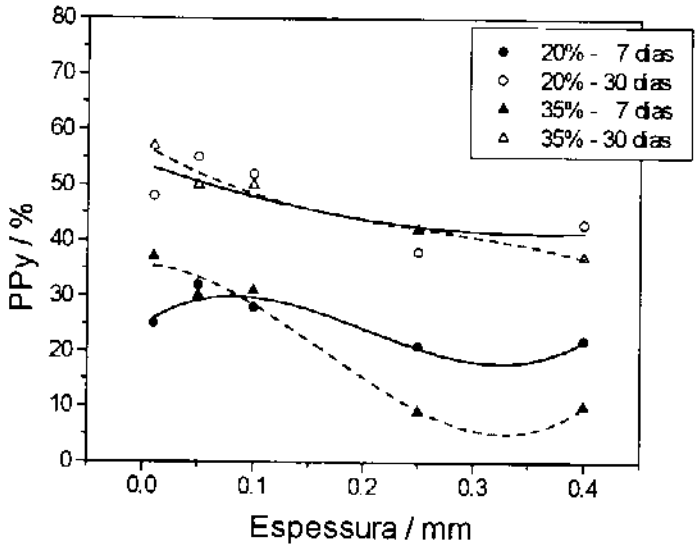


Figura 2.4: Influência da espessura da matriz e do tempo de exposição na incorporação de PPy a filmes de PVC/$FeCl_3$-20 e 35% (T = 25°C).

Utilizamos filmes PVC/$FeCl_3$, a 20 e 35% de $FeCl_3$ em massa, com espessuras de 0,01; 0,05; 0,1; 0,25 e 0,4 mm. Estes filmes foram expostos aos vapores de pirrol durante 7 e 30 dias a fim de minimizar os problemas de sorção do monômero pela matriz. Podemos verificar que **i)** o aumento na espessura da matriz e na concentração de cloreto férrico resultam em queda na quantidade relativa de polipirrol incorporado e **ii)** aumento no tempo de exposição, de 7 para 30 dias, favorece a uma maior incorporação do polímero condutor (como já havíamos notado das **figura 2.1** e **2.2**). Pela **tabela 2.3** e pela **figura 2.4** nota-se que a quantidade relativa de pirrol incorporado na forma de polímero diminui com aumento na espessura e na concentração de cloreto férrico.

Tabela 2.3: Razão entre o número de moles de pirrol polimerizado e o número de moles de agente oxidante em função da espessura da matriz (para filmes PVC/$FeCl_3$-20 e 35% expostos a pirrol durante 7 e 30 dias a 25°C).

		mol Py / mol $FeCl_3$				
Tempo (dias)	Esp. (mm) / $FeCl_3$ (%)	0,01	0,05	0,1	0,25	0,4
7	20	4	6	5	3	3
	35	4	3	3	0,7	0,8
30	20	11	15	12	7	9
	35	9	7	7	5	4

Podemos relacionar este comportamento com a razão entre as velocidades de sorção e de polimerização do monômero, como discutido no **item 2.3.1.2**. O vapor de pirrol, ao entrar em contato com a matriz PVC/$FeCl_3$, começa a ser sorvido pelo filme e, simultaneamente, ocorre a polimerização a partir da sua superfície. Essa deposição superficial cria uma barreira para a sorção do monômero. Assim, com aumento da concentração em $FeCl_3$, é favorecida a deposição superficial de PPy e distâncias menores serão percorridas pelo monômero para o mesmo tempo de polimerização. Já o aumento no tempo de exposição permite uma maior incorporação do monômero, resultando em blenda com maior teor em polipirrol. Estes dados mostram que as velocidades de sorção e de polimerização são independentes da espessura do filme, mas uma função da natureza do PPy e do PVC. Assim, iguais distâncias são percorridas pelo monômero para o mesmo tempo de exposição independentemente da espessura. No entanto, com aumento da espessura e devido à distribuição homogênea do cloreto férrico pela matriz, uma menor quantidade de agente oxidante estará disponível para reação com o monômero, resultando em queda na quantidade de PPy incorporado.

Este comportamento reflete-se nas propriedades mecânicas destas blendas. Os filmes mais finos (0,01 e 0,05 mm) apresentam-se extremamente quebradiços, já que suas propriedades são governadas pelo polímero condutor de cadeias caracteristicamente rígidas. Para as blendas mais espessas (acima de 0,1 mm) o comportamento mecânico é ditado pelo interior do filme, o qual assemelha-se mais à matriz isolante que ao PPy.

2.3.2 Caracterização das blendas PVC/PPy e PVC/PTh

2.3.2.1 Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier e atenuação total de reflectância (FTIR-ATR)

Espectroscopia FTIR-ATR foi usada para caracterizar a polimerização do monômero heterocíclico na matriz PVC/$FeCl_3$. As **figuras 2.5.a**, **2.5.b** e **2.5.c** mostram os espectros no infra-vermelho do filme PVC/$FeCl_3$-20% e das blendas PVC/PPy e PVC/PTh, respectivamente.

Blendas PVC/PPy

A incorporação do PPy à matriz PVC/$FeCl_3$ é confirmada na **figura 2.5.b** pelas absorções características do polipirrol observadas a 1550 cm^{-1} (estiramento C=C de anéis pirrólicos), 1310 cm^{-1} (estiramento no anel), 1180 cm^{-1} (vibração C-C), 1030 cm^{-1} (deformação N-H) e 900 cm^{-1} e 700 cm^{-1} (vibrações C-H fora do plano) [9,20,21]. As bandas remanescentes devem-se a absorções da matriz e incluem aquelas na região de 2900 cm^{-1} assinaladas como estiramento C-H do PVC.

Blendas PVC/PTh

Na **figura 2.5.c** podemos encontrar as bandas que caracterizam o politiofeno a 1530 cm^{-1} (deformação C=C do anel), 1330 cm^{-1} e 1230 cm^{-1} (deformações do anel) e 1020 cm^{-1} (deformação C-H no plano) [22,23].

A técnica de reflectância total atenuada fornece informações a nível de superfície da amostra e não de volume como no infra-verrmelho por transmissão. Desse modo, fica evidente que a polimerização dos monômeros heterocíclicos se dá a partir da superfície da matriz, no entanto, nada se pode afirmar a respeito do volume da blenda já que não foram realizadas medidas a diferentes profundidades. Resultados similares foram reportados na eletropolimerização do pirrol em PVC [24] e na polimerização química oxidativa do pirrol em PVAl [25].

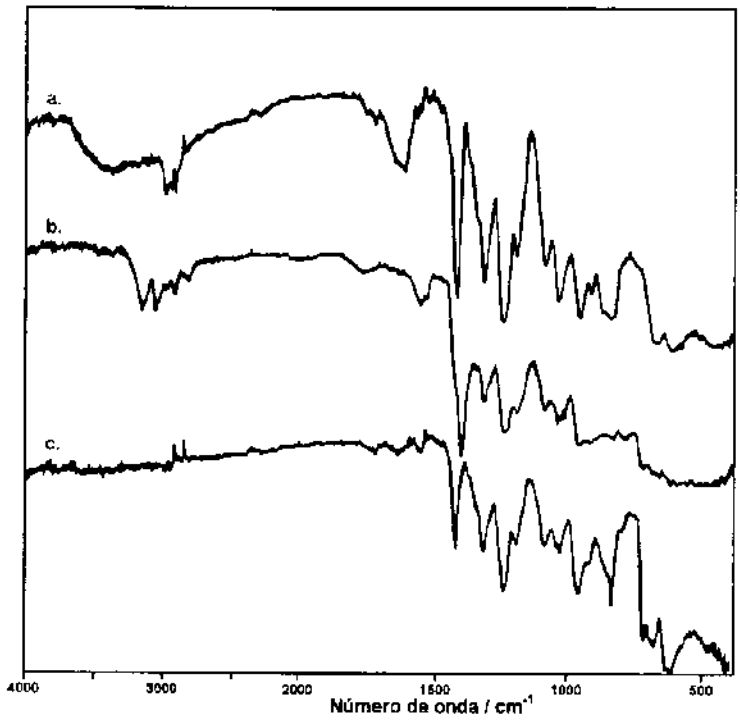


Figura 2.5: Espectros FTIR-ATR: **a)** matriz PVC/$FeCl_3$-20%, **b)** blenda PVC/PPy e **c)** blenda PVC/PTh. As blendas foram obtidas após 6h de exposição aos monômeros.

2.3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Na **figura 2.6** é comparada a estabilidade térmica dos filmes de PVC e de PVC/$FeCl_3$-20% e das blendas PVC/PPy e PVC/PTh.

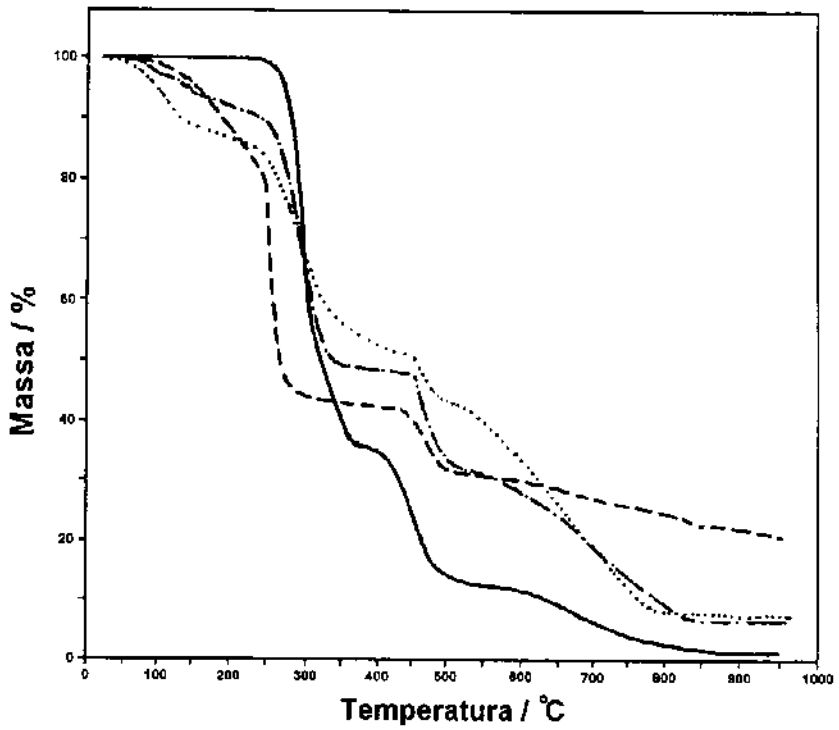


Figura 2.6: Curvas de TGA de filmes de PVC (——) e de PVC/$FeCl_3$-20% (----) e das blendas PVC/PPy (·····) e PVC/PTh (—·—). Taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}. Blendas obtidas após 24h de exposição dos filmes PVC/$FeCl_3$-20% aos vapores dos monômeros pirrol e tiofeno.

Podemos verificar que o PVC é termicamente estável até cerca de 280°C, quando sofre deidrocloração, seguida da decomposição térmica do polieno resultante em torno de 450°C [26]. Filmes de PVC/$FeCl_3$-20% começam a perder massa por volta de 100°C. Esta perda está associada à desidratação do PVC e à evaporação do solvente residual no filme, como discutido para a **figura 1.2.b (capítulo 1)**.

As blendas PVC/PPy e PVC/PTh também começam a perder massa por volta de 100°C. Esta perda pode ser atribuída aos fatores já citados para o caso do filme PVC/$FeCl_3$-20%, acrescidos da volatilização de monômeros e oligômeros. No

termograma das blendas, observam-se ainda outros processos de degradação, como os ocorridos por volta de 280 e 450°C relativos à degradação do PVC, e os em torno de 550°C relativos à degradação dos polímeros condutores. Estes resultados mostram que o processo de degradação do PVC não interfere no comportamento térmico do polímero condutor, desde que as curvas de TGA das blendas são uma superposição das curvas do PVC e dos polímeros condutores [27-29].

2.3.2.3 Condutividade elétrica

Na **figura 2.7** é mostrada a dependência da condutividade com o tempo e temperatura de exposição aos vapores de pirrol, para as blendas PVC/PPy obtidas a partir de filmes PVC/$FeCl_3$-20%.

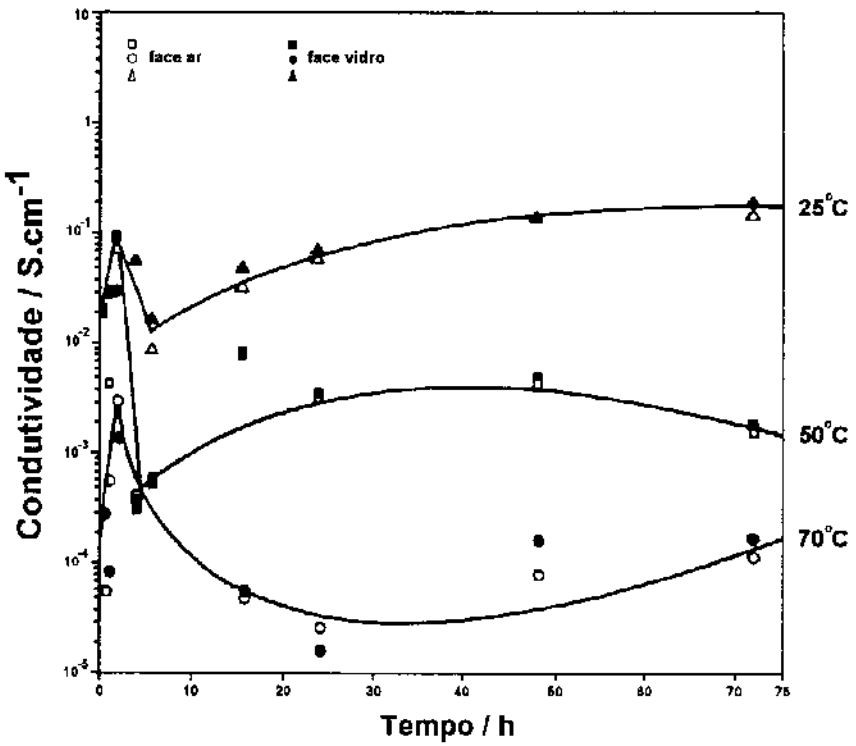


Figura 2.7: Influência da temperatura e do tempo de exposição na condutividade elétrica das blendas PVC/PPy obtidas a partir de filmes PVC/$FeCl_3$-20% (filmes de 0,1 mm de espessura).

Observa-se uma diminuição de três ordens de grandeza na condutividade elétrica ao se elevar a temperatura de polimerização de 25 para 70°C. Nota-se ainda que a condutividade é igual, dentro do erro experimental, para ambas as faces dos filmes. Resultados similares foram encontrados para outras blendas PVC/PPy e PVC/PTh, independentemente da concentração de $FeCl_3$ na matriz isolante. Essa variação na condutividade em função da temperatura, pode ser resultado de dois processos: o aumento da temperatura pode levar à reticulação ou à oxidação, ocasionando diminuição da condutividade, bem como influenciar na morfologia.

Pela **figura 2.8** podemos analisar a influência da espessura da matriz isolante sobre a condutividade elétrica das blendas PVC/PPy. Estas blendas foram obtidas pela exposição de filmes PVC/$FeCl_3$-20%, de diferentes espessuras (0,01, 0,05, 0,1, 0,25 e 0,4 mm), a vapores de pirrol por 7 dias. Observamos diminuição na condutividade elétrica de duas ordens de grandeza ao se aumentar a espessura de 0,01 para 0,4 mm.

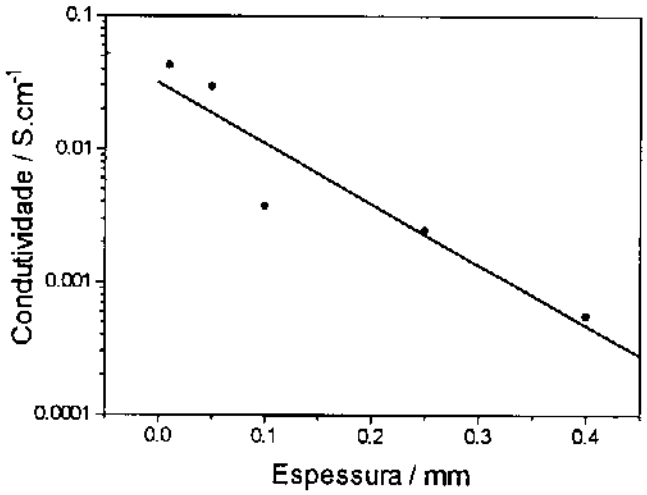


Figura 2.8: Condutividade elétrica da blenda PVC/PPy em função da espessura da matriz PVC/$FeCl_3$-20% (7 dias de exposição ao pirrol a 25°C).

Das **figuras 2.7** e **2.8** nota-se que, para a mesma espessura de 0,1 mm, o aumento no tempo de exposição de 6 horas para 7 dias, a 25°C, não resulta em

aumento da condutividade elétrica, embora tenha havido aumento na quantidade relativa de PPy incorporado (esses dados estão sumarizados na **tabela 2.4**). Como o processo de sorção do monômero é independente da espessura da matriz, o drástico aumento do tempo de exposição permite que o monômero percorra maiores distâncias, resultando em maior incorporação de PPy a nível volumétrico. No entanto, como as condições experimentais não são isentas de oxigênio, o ferro, reduzido durante o processo oxidativo, pode ser reoxidado e promover a sobre-oxidação do PPy. Essa sobre-oxidação é responsável pela perda das propriedades eletroativas do polímero condutor e pode ser melhor entendida em experimentos de envelhecimento.

Tabela 2.4: Influência do tempo de exposição aos vapores de pirrol na fração percentual de PPy incorporado e na condutividade das blendas de 0,1 mm de espessura (obtidas a partir de filmes PVC/$FeCl_3$-20%).

Tempo	PPy incorporado (%)	Condutividade ($S.cm^{-1}$)
6 horas	14	$8,4 \times 10^{-3}$
7 dias	28	$3,8 \times 10^{-3}$

2.3.2.4 Estudo da morfologia

Na **figura 2.9** são mostradas as micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de fratura das blendas PVC/PPy e PVC/PTh, obtidas a 50°C a partir de matrizes PVC/$FeCl_3$-20%, após 24h de exposição. Nota-se que os domínios de PPy, de forma globular, são mais facilmente observáveis que os de PTh, apresentando-se em maior quantidade e em maiores dimensões, como reflexo da maior quantidade de PPy incorporado. Isto acarreta em melhores propriedades condutoras para as blendas PVC/PPy que para as PVC/PTh.

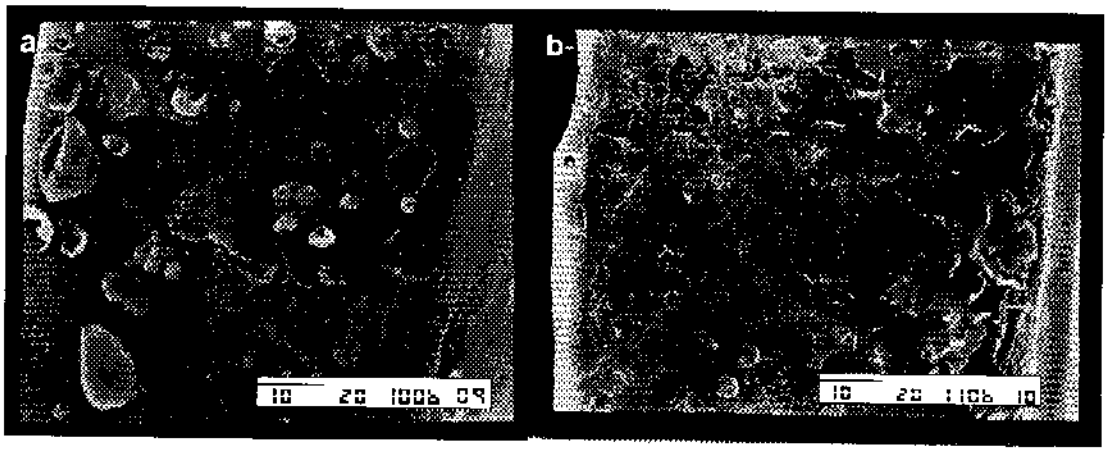


Figura 2.9: Micrografias das superfícies de fratura, obtidas por MEV, das blendas **a)** PVC/PPy e **b)** PVC/PTh (24h de exposição a 50°C).

Na **figura 2.10** são apresentadas micrografias da superfície de fratura de blendas PVC/PPy obtidas pela exposição de filmes PVC/$FeCl_3$-20% ao pirrol a diferentes temperaturas.

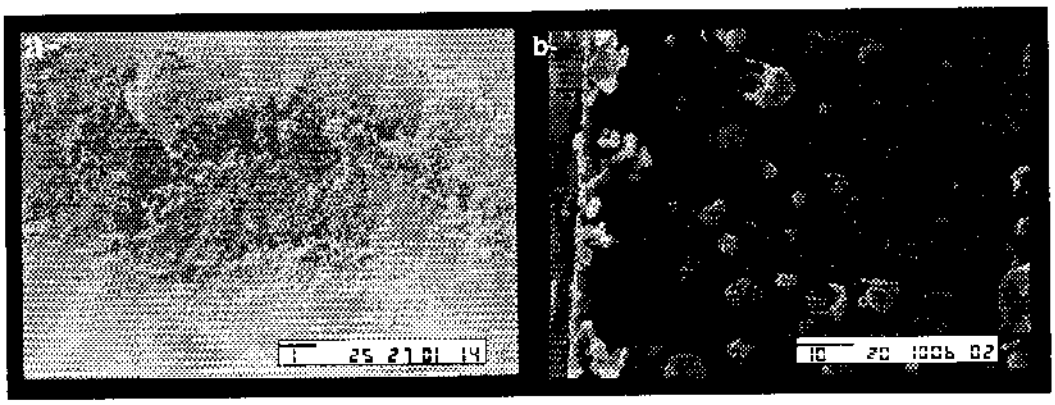


Figura 2.10: Micrografias das superfícies de fratura das blendas PVC/PPy obtidas após 1h de exposição ao pirrol a temperaturas de **a)** 25, **b)** 50 e **c)** 70°C

A blenda obtida a 70°C apresenta morfologia bastante diferenciada em relação às preparadas a menores temperaturas. O aumento da temperatura favorece à diminuição no tamanho dos domínios e a uma distribuição mais uniforme das fases, provavelmente por alterar a razão entre as velocidades de sorção e de polimerização e/ou por alterar o mecanismo de separação de fases.

Observamos que o tempo de exposição aos vapores dos monômeros exerce pouca influência sobre a morfologia dos filmes nas polimerizações realizadas a 25°C e 50°C, já que a superficie de fratura das blendas obtidas após 1 e 24h de exposição são muito semelhantes (**figuras 2.9.a** e **2.10.b**). Um comportamento dependente do tempo é observado nas polimerizações a 70°C, em que o filme obtido a 24h (**figura 2.11**) mostra uma distribuição mais homogênea do polímero condutor na matriz isolante que o obtido a 1h (**figura 2.10.c**).

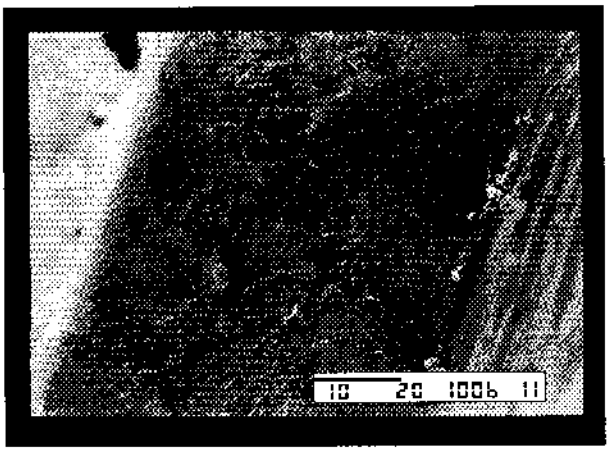
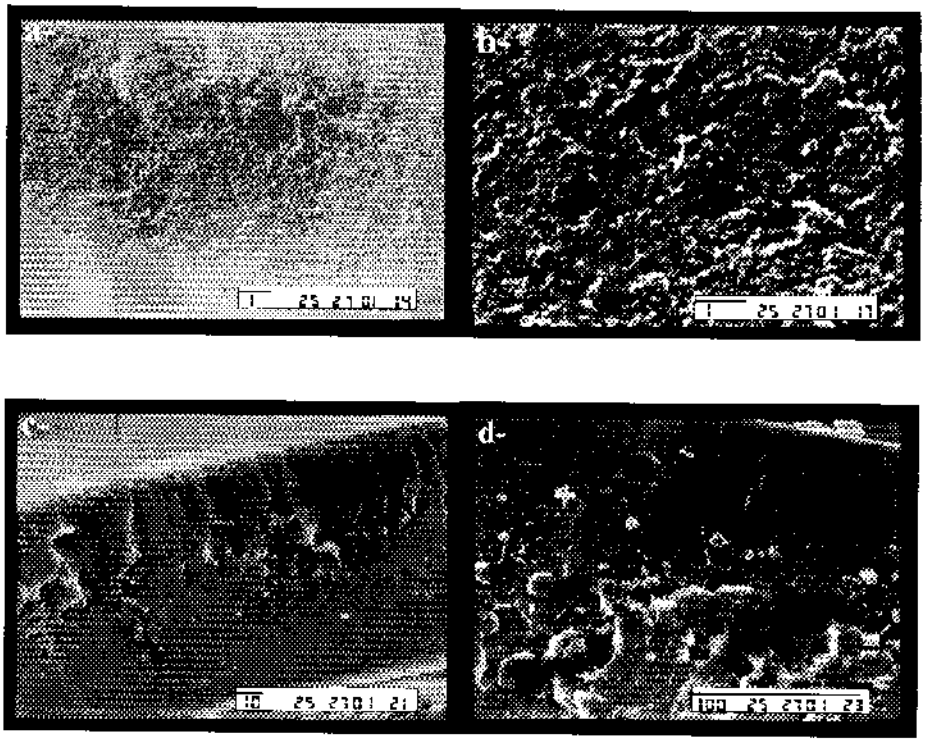


Figura 2.11: Morfologia de fratura da blenda PVC/PPy (matriz PVC/$FeCl_3$-20%, 24h de exposição a 70°C).

Analisamos também o efeito da espessura da matriz isolante sobre a morfologia das blendas PVC/PPy (**figura 2.12**). Verificamos que, para o mesmo tempo de exposição, o aumento na espessura dos filmes PVC/$FeCl_3$ favorece o aumento no tamanho dos domínios de PPy. Para filmes com espessura de até 0,05 mm não é

possível distinguir domínios de PPy. Este fato pode estar relacionado com a distribuição mais uniforme de microdomínios de PPy ou ainda pode estar havendo a formação de uma fase homogênea de PPy na matriz. Para maiores espessuras nota-se claramente os domínios de PPy formam uma fase dispersa. Essa distribuição menos homogênea de PPy pela matriz explica a queda na condutividade com aumento da espessura, já que o contato entre as partículas condutoras será minimizado e teremos uma contribuição mais importante do componente isolante.



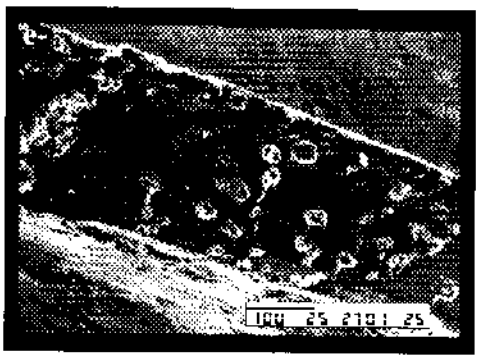


Figura 2.12: Influência da espessura da matriz na morfologia da superfície de fratura das blendas PVC/PPy obtidas após 30 dias de exposição ao pirrol: **a)** 0,01, **b)** 0,05, **c)** 0,1, **d)** 0,25 e **e)** 0,4 mm.

2.4
CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a polimerização química oxidativa é um método viável para a obtenção de blendas compostas por um polímero isolante e um condutor. Sob as condições experimentais utilizadas, o tiofeno mostra-se menos reativo que o pirrol, resultando, para condições idênticas de preparação das blendas, em materiais com diferentes propriedades, tanto do ponto de vista da quantidade de material condutor incorporado à matriz quanto do morfológico. A razão entre as velocidades de sorção e de polimerização do monômero governa a distribuição do polímero condutor pela matriz. Esta razão é independente da espessura do filme, mas é uma função do tempo de exposição e da concentração de $FeCl_3$. Assim, aumento na concentração de agente oxidante favorece a formação de um gradiente de concentração do polímero condutor que se deposita preferencialmente na superfície da matriz, produzindo estruturas do tipo "sanduíche". Aumento no tempo de exposição induz a uma maior incorporação do polímero condutor, entretanto, a condutividade elétrica não é afetada. A incorporação de PPy é cerca de cinco vezes maior que a de PTh devido à maior reatividade do pirrol em relação ao tiofeno nas condições do experimento. Essa menor reatividade do tiofeno compromete as propriedades eletroquímicas da blenda PVC/PTh. Análise termogravimétrica indica que a incorporação de PPy e de PTh ao PVC não altera o comportamento térmico dos polímeros condutores. Aumento na temperatura de exposição resulta em uma distribuição mais homogênea do polímero condutor pela matriz e em queda na condutividade elétrica de cerca de 1000 vezes ao se passar de 25 para 70°C, variando de 10^{-1} a 10^{-4} $S.cm^{-1}$.

2.5

BIBLIOGRAFIA

[1] G.P. Kittlesen, H.S. White e M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 7389.

[2] J.E. Fromer e R.R. Chance, in J.I. Kroschwitz (ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, N.Y., vol. 5, 1985, p. 462.

[3] E. Ruckenstein e J.S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42** (1991) 925.

[4] K.C. Khulbe e R.S. Marn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20** (1982) 1089.

[5] R.J. Waltman, J. Bargon e A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 1459.

[6] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa e G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635.

[7] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt e G.B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 854.

[8] G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982) 173.

[9] M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 1687.

[10] S.E. Lindsey e G.B. Street, *Synth. Met.*, **10** (1984) 67.

[11] M. Bi e Q. Pei, *Synth. Met.*, **22** (1987) 145.

[12] H.S. Wang, L. Toppare e J.E. Fernandez, *Macromolecules*, **23** (1990) 1053.

[13] R. Yosomiya, M. Hirata, Y. Haga, H. An e M. Seki, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 7 (1986) 697.

[14] M. Morita, I. Hashida e M. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36** (1988) 1639.

[15] T. Ueno, H.-D. Arntz, S. Flesch e J. Bargon, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A25** (1988) 1557.

[16] E. Ruckenstein e J.S. Park, *Synth. Met.*, **44** (1991) 293.

[17] A.J. Down e D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **206** (1986) 147.

[18] A. Prón, Z. Kucharski, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe e S. Lefrant, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 5923.

[19] J.F. Rabek, J. Lucki, B.J. Qu e W.F. Shi, *Macromolecules*, **24** (1989) 163.

[20] C.A. Ferreira, S. Aeiyach, M. Delamar e P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **284** (1990) 351.

[21] T.J. Kang, S.Miyata e Y. Miyaki, *Polym. Bull.*, **31** (1993) 593.

[22] O. Inganäs, B. Liedberg e W. Chang-Ru, *Synth. Met.*, **11** (1985) 239.

[23] G. Tourillon, in T.A. Skotheim (ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, N.Y., vol. 1, 1986, p. 293.

[24] O. Niwa, M. Kakuchi e T. Tamamura, *Macromolecules*, **20** (1987) 749.

[25] M.C. Quintas, V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, Proc. *Simposio Iberoamericano de Polímeros*, Espanha, 1992, p. 141.

[26] N.R.R. Velásquez, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988.

[27] A.F. Diaz e B. Hall, *IBM Journal of Research and Development*, **27** (1983) 342.

[28] B Sun, J.J. Jones, R.P. Buford e M. Skyllas-Kazacos, *J. Materials Science*, **24** (1989) 4024.

[29] M. Arca, E. Arca, A. Yildiz e O. Güven, *J. Materials Science Letters*, **6** (1987) 1013.

capítulo 3

Ensaios mecânicos

3

Neste capítulo analisamos as influências da concentração inicial de $FeCl_3$ na matriz de PVC e do tempo de exposição ao pirrol sobre o comportamento mecânico das blendas PVC/PPy. Os resultados de ensaios tensão-deformação, no modo tração, indicam que o comportamento mecânico das blendas PVC/PPy, obtidas após 2 e 6h de exposição ao pirrol, varia entre o comportamento da matriz PVC/$FeCl_3$ e o do PPy puro, como resultado de uma polimerização que origina um gradiente de concentração de polímero condutor.

ÍNDICE

Introdução	68.
Parte experimental	69.
Resultados e discussão	70.
Conclusões	75.
Bibliografia	76.

3.1 *INTRODUÇÃO*

O PPy é um polímero condutor de bom desempenho, apresentando alta condutividade (cerca de 100 $S.cm^{-1}$), facilidade de formação de filmes, além de grande potencial de aplicação [1]. Do ponto de vista prático, é necessário significativo investimento na melhora das suas propriedades mecânicas e da sua processabilidade [2]. Filmes obtidos por polimerização eletroquímica são insolúveis, quebradiços e não podem ser deformados mais que 5% [3]. Muitos estudos têm se concentrado na melhoria das qualidades dos filmes de PPy. Bates *et al.* [4] relataram que o copolímero tribloco PPy-sulfonato/estireno/butadieno torna-se flexível e, em ensaios mecânicos de tração, pode ser estendido até 400%, porém, com queda na condutividade de quatro ordens de grandeza em relação ao PPy puro. Outro tipo de material pode ser preparado por polimerização eletroquímica de pirrol em um eletrodo cuja superfície está coberta com um filme polimérico isolante [5,6]. De Paoli *et al.* [7], utilizando PVC plastificado com poli(cloropreno) como matriz isolante suporte para o PPy, verificaram que, com aumento no tempo de polimerização, é possível obter compósitos com alta concentração em PPy e condutor em ambos os lados do filme. Entretanto, as propriedades mecânicas aproximam-se das do PPy puro, mostrando-se duros e quebradiços. Zinger e Kijel [8] encontraram que, ao se polimerizar pirrol em matriz de polietileno enxertado com ácido poliestireno sulfônico, quanto menos flexível e mais duro for o filme resultante maior será a condutividade exibida por ele, ou seja, o material apresentará propriedades mecânicas mais próximas às do PPy.

Neste capítulo será relatado o estudo da dependência das propriedades mecânicas das blendas PVC/PPy com a concentração de $FeCl_3$ na matriz de PVC e com o tempo de exposição aos vapores de pirrol.

3.2 *PARTE EXPERIMENTAL*

3.2.1 Preparação das blendas PVC/PPy

As blendas foram obtidas pela exposição de filmes de PVC de 0,1 mm de espessura, impregnados com $FeCl_3$ a 1, 5, 10, 20 e 35% em massa, a vapores de pirrol por períodos de 2 e 6h. Utilizamos filmes de 0,1 mm de espessura pois estes foram os que apresentaram melhor compromisso entre propriedades mecânicas e condutividade elétrica (**capítulo 2, ítem 2.3.1.4**).

3.2.2 Ensaios tensão-deformação

Os testes no modo de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios EMIC MEM-500, com cela de carga de 500 N, interfaceada a um microcomputador tipo PC/XT. Estes ensaios foram conduzidos segundo a norma ASTM D 882-64T a temperaturas de aproximadamente 25°C e velocidade de deslocamento do travessão de 5 $mm.min^{-1}$.

3.3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dependendo do seu grau de sindiotaticidade e da sua cristalinidade, o PVC pode comportar-se como um polímero rígido e relativamente duro. Estas propriedades podem ser drasticamente alteradas com a introdução de um plastificante. Este comportamento foi verificado no **capítulo 1** onde analisamos o efeito da incorporação de $FeCl_3$ ao PVC. Já o PPy é um polímero duro e quebradiço, com alto módulo e baixa deformação de ruptura, rompendo sem que haja escoamento. Nesse sentido, a incorporação do PPy à matriz PVC/$FeCl_3$ pode resultar em uma blenda que conjugue o comportamento eletroativo do PPy com as propriedades mecânicas da matriz.

A **figura 3.1** mostra o comportamento das curvas tensão-deformação das blendas PVC/PPy em função da concentração inicial de $FeCl_3$ na matriz isolante. Os dados obtidos nestes ensaios de tração são sumarizados na **tabela 3.1**. A influência do tempo de exposição ao pirrol pode ser examinada pela **figura 3.2** e pela **tabela 3.2**.

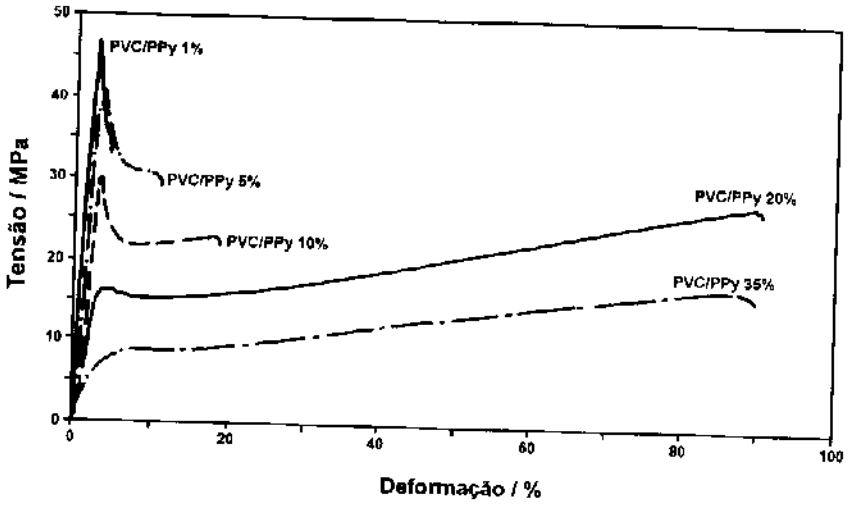


Figura 3.1: Comportamento das curvas tensão-deformação das blendas PVC/PPy em função da concentração de $FeCl_3$ (2h de exposição).

Tabela 3.1: Comportamento tensão-deformação das blendas PVC/PPy em função da concentração inicial de $FeCl_3$ na matriz (2h de exposição aos vapores de pirrol).

$FeCl_3$ (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Elongação de ruptura (%)
0	1591 ± 141	30 ± 5	10 ± 7
1	2140 ± 148	47 ± 1	4 ± 0,2
5	1708 ± 89	40 ± 2	11 ± 9
10	1515 ± 242	30 ± 3	19 ± 12
20	884 ± 107	17 ± 3	90 ± 30
35	288 ± 62	7 ± 2	89 ± 31

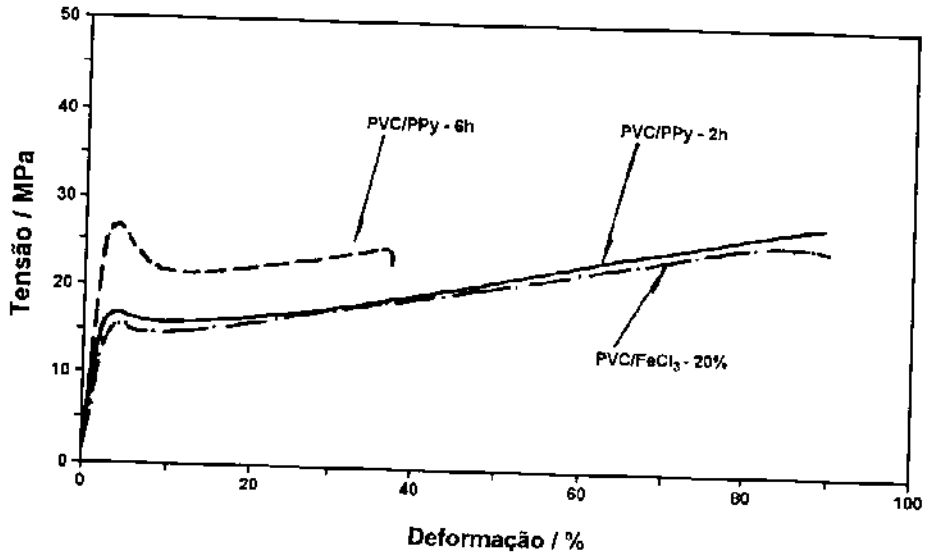


Figura 3.2: Curvas tensão-deformação para o filme PVC/$FeCl_3$-20% e para as blendas PVC/PPy obtidas após exposição ao pirrol por 2 e 6h.

Tabela 3.2: Comportamento tensão-deformação das blendas PVC/PPy obtidas a partir da matriz PVC/$FeCl_3$-20% pela exposição a pirrol por 2 e 6h.

Tempo (h)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Elongação de ruptura (%)
0	661 ± 38	16 ±1	72 ± 12
2	884 ± 107	17 ± 3	90 ± 30
6	1418 ± 86	28 ± 2	68 ± 34

Podemos notar, pelas **figuras 3.1** e **3.2**, que o comportamento mecânico das blendas PVC/PPy é influenciado pela concentração inicial de $FeCl_3$ na matriz de PVC e pelo tempo de exposição aos vapores de pirrol. A exposição das matrizes de PVC/$FeCl_3$ a pirrol por 2h resulta em blendas cujo comportamento mecânico assemelha-se mais ao da matriz precursora que ao do PPy puro (**figura 3.1**), sendo possível identificar inclusive o efeito de plastificação que foi verificado nos filmes de PVC com altas concentrações de $FeCl_3$ (**capítulo 1**). Com aumento do tempo de exposição para 6h, apesar do efeito de plastificação ainda ser visível, as propriedades mecânicas finais da blenda resultante começam a se diferenciar das da matriz original (**figura 3.2** e **tabela 3.2**). Este comportamento deve-se ao fato de que, com aumento do tempo de exposição, aumenta-se a quantidade de PPy incorporado, resultando em uma blenda mais dura e quebradiça. O fato das blendas PVC/PPy apresentarem os efeitos de plastificação após 6h de exposição, indica que a deposição do PPy se inicia a partir da superfície do filme de PVC em direção ao seu interior.

Para efeito de comparação, vemos na **figura 3.3.a** as curvas tensão-deformação para filmes de PVC puro, PVC/$FeCl_3$-20% e para a blenda PVC/PPy-20% $FeCl_3$ após 6h de exposição ao pirrol, e na **figura 3.3.b** o

comportamento mecânico do PPy sintetizado eletroquimicamente por Niwa *et al.* [2]. Filmes de PPy puro (**figura 3.3.b**) comportam-se como material duro e quebradiço, com alto módulo (da ordem de 10^9 Pa), alta tensão de ruptura (cerca de 64 MPa) e pequena deformação de ruptura (menos que 5%), rompendo-se sem que haja escoamento [2]. Por outro lado, como vimos no **capítulo 1**, as propriedades mecânicas do PVC podem variar de duro e dúctil até mole e tenaz , dependendo do teor de $FeCl_3$. Quando o PPy é incorporado à matriz PVC/$FeCl_3$, as características do material obtido se distanciam das do filme inicial. Pela **figura 3.3.a** verificamos que a blenda PVC/PPy apresenta propriedades intermediárias entre as do filme PVC/$FeCl_3$-20% e as do PPy puro. Isto indica que a blenda torna-se mais dura e quebradiça que a matriz, apresentando alto módulo, alta tensão de ruptura e diminuição da deformação de ruptura.

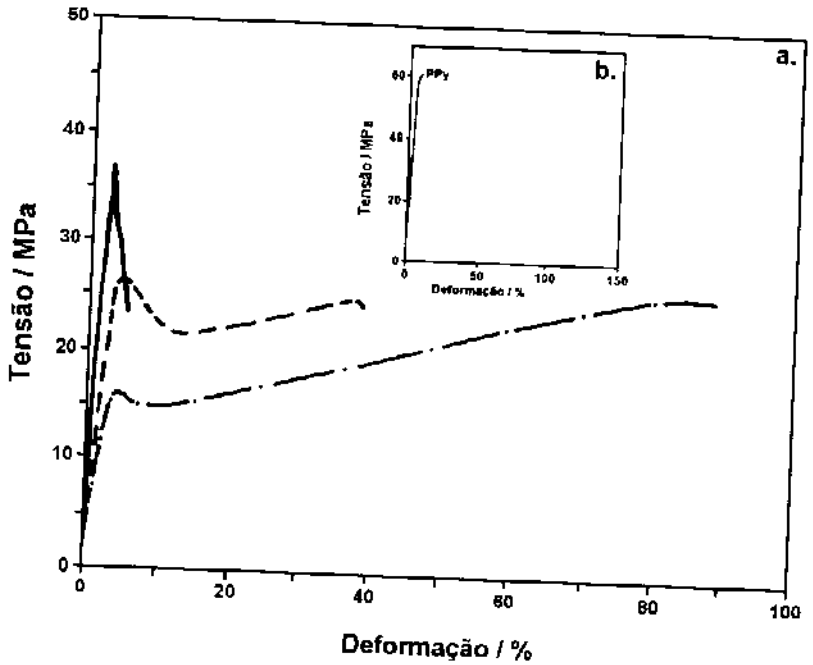


Figura 3.3: Curvas tensão-deformação: **a)** filmes de PVC a 0% (—) e 20% (— · —) em $FeCl_3$ e para a blenda PVC/PPy-20% $FeCl_3$/6h (----); **b)** PPy puro[2].

As principais características mecânicas do PVC puro, da matriz

PVC/$FeCl_3$-20% e da blenda PVC/PPy, obtida após 6h de exposição, são listadas na **tabela 3.3**. A blenda PVC/PPy mostra módulo de elasticidade e tensão de elongamento mais altos que o filme PVC/$FeCl_3$-20%, ficando muito próximos aos valores do PVC puro. Isto se deve à incorporação do PPy, de cadeias rígidas, à matriz, reduzindo o movimento molecular das cadeias do polímero isolante. Por outro lado, o alto valor de elongação de ruptura da blenda mostra que, apesar da presença do polímero condutor, algumas das características da matriz PVC/$FeCl_3$ continuam a influenciar a blenda. Como a incorporação do polímero condutor se dá na direção superfície/interior, para pequenos intervalos de tempo de polimerização, como 2 e 6h, a superfície da blenda caracteriza-se pela presença do PPy enquanto o seu interior compõe-se principalmente da matriz original. Já que a capacidade de distensão é governada pelo componente mais flexível, a elongação de ruptura acaba refletindo o comportamento do interior da blenda.

A partir destes resultados e dos valores de condutividade elétrica apresentados na **figura 2.7 (capítulo 2)**, verifica-se que estas blendas combinam as propriedades dos constituintes individuais, embora haja uma perda em relação aos componentes puros. A condutividade elétrica está na faixa de 10^{-1} $S.cm^{-1}$ e as propriedades mecânicas podem variar entre as da matriz isolante e as do PPy puro, por controle dos parâmetros envolvidos na sua preparação.

Tabela 3.3: Propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração para filmes de PVC puro, PVC/$FeCl_3$-20% e para a blenda PVC/PPy .

Filme	Módulo de Young (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Elongação de ruptura (%)
PVC puro	1591 ± 141	30 ± 5	10 ± 7
PVC/$FeCl_3$-20%	661 ± 38	16 ± 1	72 ± 12
PVC/PPy	1418 ± 86	28 ± 2	68 ± 34

3.4
CONCLUSÕES

O comportamento mecânico das blendas PVC/PPy é influenciado pela concentração inicial de $FeCl_3$ na matriz de PVC e pelo tempo de exposição aos vapores de pirrol. Com aumento do tempo de exposição há maior incorporação das cadeias rígidas do polímero condutor, resultando em blendas cujas propriedades mecânicas se assemelham mais às do PPy puro que às da matriz. As blendas PVC/PPy também exibem os efeitos de plastificação que são verificados nas matrizes PVC/$FeCl_3$ indicando que a deposição do PPy se inicia a partir da superfície do PVC em direção ao seu interior, originando um gradiente de concentração do polímero condutor. Conclui-se que as propriedades mecânicas das blendas PVC/PPy podem ser controladas através de controle dos parâmetros tempo de exposição e concentração do agente oxidante. O comportamento mecânico pode variar desde o comportamento da matriz isolante até o do PPy puro.

3.5
BIBLIOGRAFIA

[1] A.F. Diaz e K.K. Kanazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635.

[2] O. Niwa, M. Kakuchi e T. Tamamura, *Polym. J.*, **19** (1987) 1293.

[3] R.C.D. Peres, J.M. Pernaut e M.-A. De Paoli, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29** (1991) 225.

[4] N. Bates, M. Cross, R. Lines e D. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 871.

[5] O. Niwa e T. Tamamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 817.

[6] M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1015.

[7] M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 1687.

[8] B. Zinger e D. Kijel, *Synth. Met.*, **41-43** (1991) 1013.

capítulo 4

Estudo da miscibilidade entre os componentes poliméricos

4

A miscibilidade entre o PVC e o PPy foi analisada por calorimetria exploratória diferencial, DSC, e por análise dinâmico-mecânica, DMA. Informações auxiliares foram obtidas de microscopia eletrônica de varredura apresentadas no capítulo 2. Além da análise da miscibilidade, pudemos também comparar a sensibilidade do DSC e do DMA na descrição de um sistema multicomponente.

ÍNDICE

Introdução	79.
Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	80.
Análise dinâmico-mecânica (DMA)	82.
Parte experimental	85.
Resultados e discussão	87.
Conclusões	95.
Bibliografia	96.

4.1
INTRODUÇÃO

Blendas poliméricas tornou-se um tópico de grande importância em ciência dos materiais nos últimos anos. Isto porque a mistura de diferentes polímeros pode resultar em novos materiais com grande potencial para diferentes aplicações [1,2]. Em geral, a mistura de diferentes polímeros tende a ser totalmente imiscível [3], embora exista um número considerável de blendas miscíveis de importância comercial, como a blenda de poliestireno e poli(óxido de fenileno) registrada como *Noryl* pela General Electric [4,5].

As propriedades das blendas dependem primeiramente da miscibilidade termodinâmica. A miscibilidade é entendida como uma mistura dos componentes a nível molecular [1], em uma extensão suficiente para render propriedades macroscópicas esperadas para um material homogêneo (monofásico) [6]. Se os constituintes são imiscíveis, as propriedades dependerão não somente das propriedades de cada componente, mas também da morfologia e da adesão entre as fases. Já para as blendas miscíveis, as propriedades podem ser tanto aditivas quanto apresentar efeitos sinergísticos. A caracterização e a compreensão das propriedades serão possíveis somente se o comportamento de fases for bem entendido.

Quantitativamente, a miscibilidade entre dois componentes arbitrários é governada pela energia livre de Gibbs de mistura [1]:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\,\Delta S_M$$

sendo ΔH_M e ΔS_M a entalpia e a entropia de mistura, respectivamente. Quaisquer dois componentes são mutuamente miscíveis se ΔG_M satisfizer às seguintes condições [1]:

$$\Delta G_M < 0 \quad e \quad (\delta^2 \Delta G_M / \delta \phi^2)_{P,T} > 0$$

onde ϕ é a fração molar de cada componente. O termo $T\,\Delta S_M$ é geralmente positivo já que há um aumento de entropia com a mistura. Dessa forma, o sinal de ΔG_M irá depender do valor de ΔH_M [7].

A entropia de mistura de soluções de polímeros é muito menor que a de um sistema de baixa massa molar com massa total equivalente. Para blendas, a miscibilidade só é possível na presença de interações especificas entre os componentes poliméricos, favorecendo um ΔH_M negativo já que ΔS_M é muito pequeno [8]. Estas interações moleculares, responsáveis pela adesão entre os componentes, são provenientes de diferenças de polaridade, pontes de hidrogênio e interações ácido-base [7,8].

Os métodos usados para a caracterização da miscibilidade entre os componentes poliméricos devem refletir as propriedades destes componentes. Estes métodos podem ser divididos entre os que permitem observação direta, como índice de refração e microscopia óptica e eletrônica, e os que fornecem informações complementares aos de observação direta, como espalhamento de luz e de nêutrons e métodos de análise térmica como análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA) [9].

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Quando um material sofre uma mudança de estado físico, como fusão ou transição de um estado cristalino para outro, ou reage quimicamente, há liberação ou absorção de calor (processos exo ou endotérmicos, respectivamente). Muitos dos processos podem ser iniciados simplesmente pela variação da temperatura do material [10]. DSC é uma técnica usada para determinar as entalpias destes processos por comparação com uma referência inerte. O equipamento pode varrer linearmente uma faixa de temperaturas a uma taxa determinada [7,11].

Dois tipos de DSC são largamente utilizados: DSC de fluxo de calor (Du Pont)

e DSC de compensação de calor (Perkin-Elmer) [12]. No equipamento tipo fluxo de calor, a amostra e a referência são aquecidas pela mesma fonte de calor e a diferença de temperatura entre ambas é monitorada em função da temperatura ou do tempo [10,12]. A magnitude de ΔT é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica ao fluxo de calor [10].

No DSC de compensação de calor, a amostra e a referência são aquecidas individualmente, sendo que as temperaturas da amostra e da referência são sempre mantidas iguais por meio de um continuo ajuste da energia fornecida. Nesse caso, mede-se a diferença de calor transmitido à amostra e à referência ($\Delta H/\Delta t$) em função da temperatura ou tempo [10,12].

Um dos critérios de maior importância para analisar a miscibilidade é a detecção de apenas uma transição vítrea ocorrendo a uma temperatura intermediária àquelas dos respectivos componentes puros. A observação de apenas uma Tg, característica da composição da blenda, é uma indicação de mistura a nível molecular. No caso de blendas constituídas por polímeros imiscíveis, nas quais ocorre segregação de fases, observam-se transições vítreas a temperaturas idênticas àquelas dos componentes puros. Além disso, a largura da transição não muda devido à presença do outro componente polimérico. Há polímeros que apresentam miscibilidade parcial entre si. Suas blendas apresentam, então, transições vítreas que ocorrem a temperaturas deslocadas em relação às transições vítreas dos constituintes individuais. Este deslocamento é tanto maior quanto mais favoráveis forem as interações entre os componentes. O deslocamento da Tg pode ser verificado também em casos em que um dos componentes constitua uma fase finamente dispersa na fase contínua do outro componente. Nestes casos de miscibilidade parcial também é comum se observar um alargamento na Tg [2,5,13]. No entanto, o DSC sozinho dá informações muito limitadas sobre o comportamento da Tg em sistemas poliméricos multi-componentes [14]. O DMA, devido à sua maior sensibilidade, rende informações mais precisas com relação às transições ocorrendo em escala molecular [15].

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A técnica dinâmico-mecânica, de impor uma pequena deformação mecânica oscilatória a um sólido ou liquido viscoelástico e resolver a tensão resultante em componentes real e imaginária, detecta essencialmente todas as mudanças de estado relativas a movimentos moleculares durante uma varredura de temperatura [16]. É uma técnica poderosa para estudar tanto o efeito da estrutura molecular quanto o da morfologia das fases nas propriedades fisicas de um componente desejado [16]. O DMA dá uma medida quantitativa da variação do módulo durante transições termodinâmicas de primeira ordem (por exemplo, fusão e cristalização). Esta técnica também detecta relaxações moleculares como a transição α (transição vítrea, Tg) com uma sensibilidade aproxidamente 1000 vezes maior que o DSC, e mede quantitativamente transições secundárias (β e γ) [16].

O comportamento dinâmico-mecânico de um material é determinado em experimentos em que se mede a sua resposta frente à aplicação de uma tensão ou deformação oscilatória. Normalmente, a amostra é submetida a uma deformação senoidal representada por [16-18]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \, sen \, \omega t \qquad \textbf{eq. 1}$$

onde ε_0 é a amplitude da deformação, ω é a freqüência de oscilação e t é o tempo. Se o módulo é perfeitamente elástico, a amostra responde com uma tensão exatamente em fase com a deformação. Nesse caso, o módulo de Young (E*) é dado basicamente pela razão entre a amplitude da tensão e a amplitude da deformação [16]. Em experimentos de cisalhamento, obtém-se o módulo de rigidez dinâmica (G*) [16]. Entretanto, se algum movimento molecular está ocorrendo na mesma faixa da freqüência imposta, o material responde de um maneira viscoelástica, em que a tensão (σ), também senoidal, está defasada da deformação por um ângulo δ [16-18]:

$$\sigma = \sigma_o \, (sen \, \omega \, t + \delta) \qquad \textbf{eq. 2}$$

onde σ_o é a amplitude da tensão. Resolvendo a **equação 2** temos [15-17]:

$$\sigma = \sigma_o \, (sen \, \omega \, t \, cos \, \delta) + \sigma_o \, (cos \, \omega \, t \, sen \, \delta) \qquad \textbf{eq. 3}$$

em que o primeiro termo desta equação está em fase com a deformação e o segundo está fora de fase. A razão entre a amplitude da componente da tensão em fase com a deformação e a amplitude da deformação define o módulo de armazenamento, E' ou G' (**equação 4**) [16-18].

$$E' = (\sigma_o \, cos \, \delta) / \varepsilon_o = E^* \, cos \, \delta \qquad \textbf{eq. 4}$$

A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase com a deformação e a amplitude da deformação define o módulo de perda, E" ou G" (**equação 5**) [16-18].

$$E'' = sen \, \delta / \varepsilon_o = E^* \, sen \, \delta \qquad \textbf{eq. 5}$$

Os módulos E' e E" são obtidos em experimentos de flexão ou de extensão. Em experimentos de cisalhamento são obtidos os módulos G' e G". O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que é armazenada pelo material na forma de força elástica, enquanto que o módulo de perda é uma medida da energia mecânica consumida na forma de calor [16-18].

A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento é o fator de perda, tan δ ou *damping* [16-18].

$$tan \, \delta = E'' / E' \qquad \textbf{eq. 6}$$

O *damping* é freqüentemente o mais sensível indicador de todos os tipos de movimentos moleculares que estão se passando com o material, mesmo no estado sólido [19].

Em um experimento de DMA pode-se, basicamente, variar a freqüência de oscilação mantendo-se a temperatura constante e *vice-versa*. É possível ainda trabalhar com freqüência de ressonância ou freqüência fixa. A freqüência de ressonância depende da natureza e das dimensões da amostra. Neste modo, o limite máximo de freqüência é de 100 Hz. No modo freqüência fixa pode-se escolher qualquer valor na faixa de 10^{-3} Hz a 10 Hz. Esta faixa pode ser ampliada utilizando-se o princípio de correspondência tempo-temperatura [20].

Dentre as informações obtidas em experimentos conduzidos à freqüência fixa podem ser citadas: determinação de transições de fase (Tg, transições secundárias, cristalização, fusão, etc.), determinação do comportamento viscoelástico em função da temperatura, grau de miscibilidade e/ou compatibilidade em blendas, etc.. De experimentos isotérmicos, em que a freqüência é variada, pode-se, por exemplo, determinar o espectro de relaxação [21].

4.2
PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Preparação das matrizes PVC/$FeCl_3$

Filmes de PVC (0,1 mm de espessura), contendo $FeCl_3$ a 1, 5, 10, 20 e 35% em massa, foram preparados pela mistura, em placas de Petri, de soluções em THF de PVC e $FeCl_3$, evaporação e secagem sob vácuo.

4.2.2 Polimerização do pirrol

A polimerização do pirrol se deu segundo o método descrito no item **2.2.2 (capítulo 2)**.

4.2.2.1 Influência do tempo de exposição

Foram obtidas blendas PVC/PPy pela exposição de filmes PVC/$FeCl_3$-20% a vapores de pirrol por períodos de 0,5; 1; 2; 4; 6; 9; 17; 24 e 48h.

4.2.2.2 Influência da concentração de $FeCl_3$

Blendas PVC/PPy foram obtidas pela exposição a vapores de pirrol de filmes de PVC/$FeCl_3$ a 1, 5, 10, 20 e 35% em massa, durante 6h.

4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial

Calorimetria exploratória diferencial foi realizada em um termoanalisador DuPont 990 sob fluxo de nitrogênio, usando o seguinte programa de temperatura:

1. Temperatura inicial 140°C;
2. Rampa 20°C.min^{-1} até -140°C;
3. Isoterma por 5 min;
4. Rampa 20°C.min^{-1} até 140°C.

Obs. As curvas mostradas neste trabalho correspodem à etapa 4.

4.2.4 Análise dinâmico-mecânica

Dados de análise dinâmico-mecânica foram obtidos utilizando-se um Termo-Analisador DuPont 983. Amostras de 5 mm x 0,1 mm x 10 mm foram submetidas à deformação senoidal de 0,2 mm de amplitude, à freqüência de 1 Hz na faixa de temperatura de -100 a 150°C a uma taxa de aquecimento de $2°C.min^{-1}$.

4.3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Blendas PVC/PPy, obtidas a partir de filmes PVC/$FeCl_3$-20% expostos a vapores de pirrol em tempos variando de 2 a 48h, foram analisadas por DSC e as curvas na faixa de temperatura de -50 a 140°C são mostradas na **figura 4.1**. Nota-se que as blendas apresentam uma transição vítrea a temperaturas mais altas que a verificada para o filme PVC/$FeCl_3$-20% (Tg = 56°C) e dependente do tempo de exposição aos vapores de pirrol. De Paoli *et al.* [22] reportaram para a blenda PVC/PPy, obtida eletroquimicamente, uma transição vítrea na faixa de 80 a 85°C. Truong [23], em estudos de degradação térmica, e Ennis e Truong [24], em estudos de estabilidade térmica e elétrica, relataram a Tg do PPy a cerca de 90°C. Como as blendas homogêneas apresentam Tg intermediárias aos seus componentes puros, os resultados da **figura 4.1** parecem indicar para uma situação de completa miscibilidade entre o PPy e o PVC. No entanto, as micrografias apresentadas no **capítulo 2** apontam em outra direção. Foi verificado pela **figura 2.10 (capítulo 2)**que a morfologia de fratura para as blendas obtidas a 25°C é típica de material com separação de fases. Essa contradição deve-se ao fato de que a técnica de DSC não é sensível para se detetar transições muito próximas ou microheterogeneidades [15].

Na **figura 4.2** são mostradas as transições vítreas, obtidas da **figura 4.1**, e a fração de PPy incorporado à matriz de PVC/$FeCl_3$-20%, como função do tempo de exposição. Nota-se que a única Tg determinada por DSC se desloca para maiores temperaturas com aumento do tempo de exposição aos vapores de pirrol. Vimos no **capítulo 2 (figuras 2.1 e 2.4)** que o aumento no tempo de exposição resulta em maior incorporação de PPy. Assim, um dos fatores a deslocar a Tg para maiores temperaturas é o incremento na quantidade incorporada de polímero condutor. A presença das cadeias mais rígidas de PPy causa impedimento físico, a nível de volume livre, diminuindo a mobilidade das cadeias de PVC. Além disso, no processo de

polimerização do pirrol, há consumo do agente oxidante e, conseqüentemente, destruição do par iônico responsável pelo efeito similar ao de plastificação do PVC.

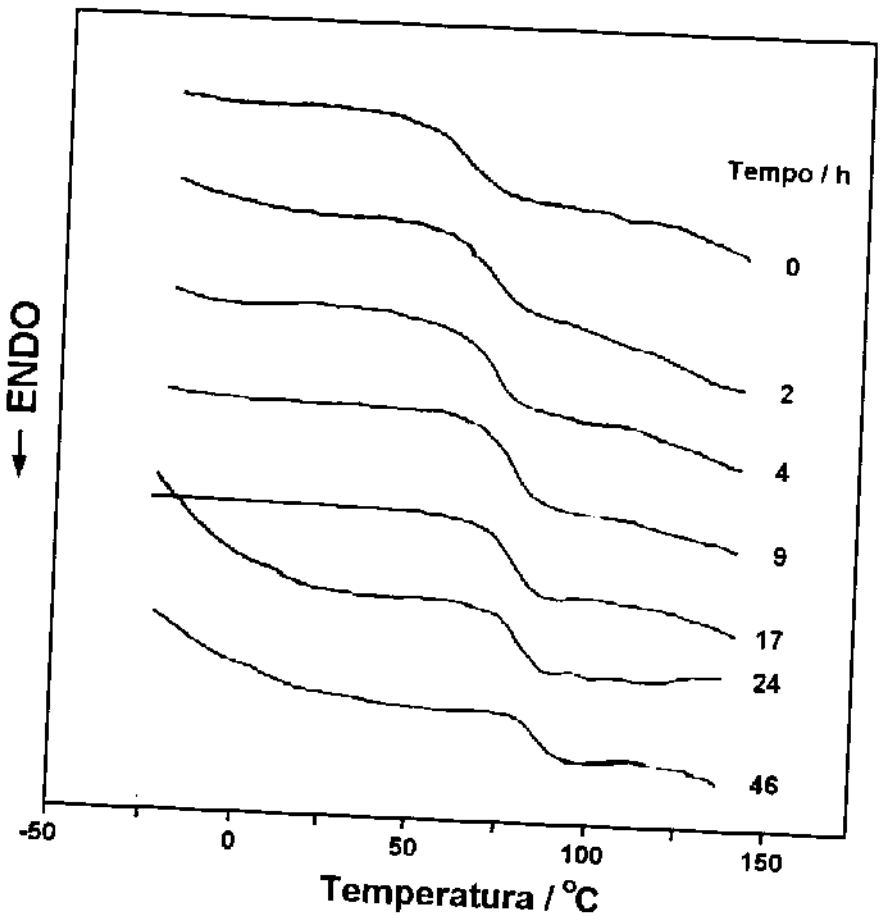


Figura 4.1: Curvas de DSC ($20°C.min^{-1}$) para blendas PVC/PPy obtidas a partir de matrizes PVC/$FeCl_3$-20% a diferentes tempos de exposição.

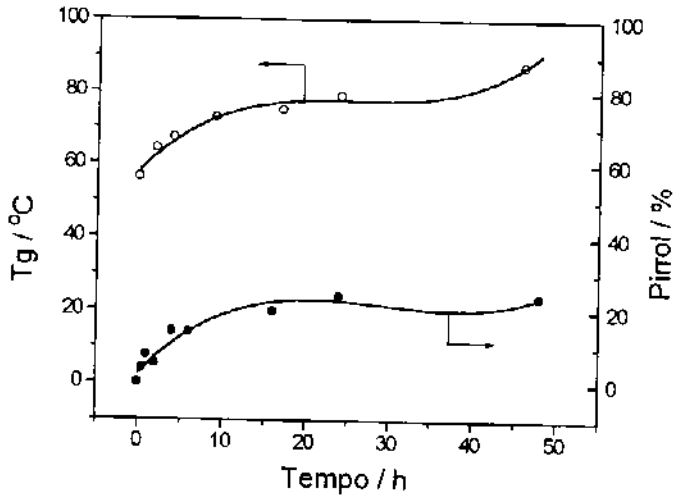


Figura 4.2: Fração percentual de PPy incorporado (●) e Tg (○) das blendas PVC/PPy em função do tempo de exposição da matriz PVC/$FeCl_3$-20% aos vapores de pirrol.

Na **figura 4.3** são apresentadas curvas de log E" x T para blendas obtidas a partir de filmes PVC/$FeCl_3$-20% expostos por diferentes tempos ao pirrol.

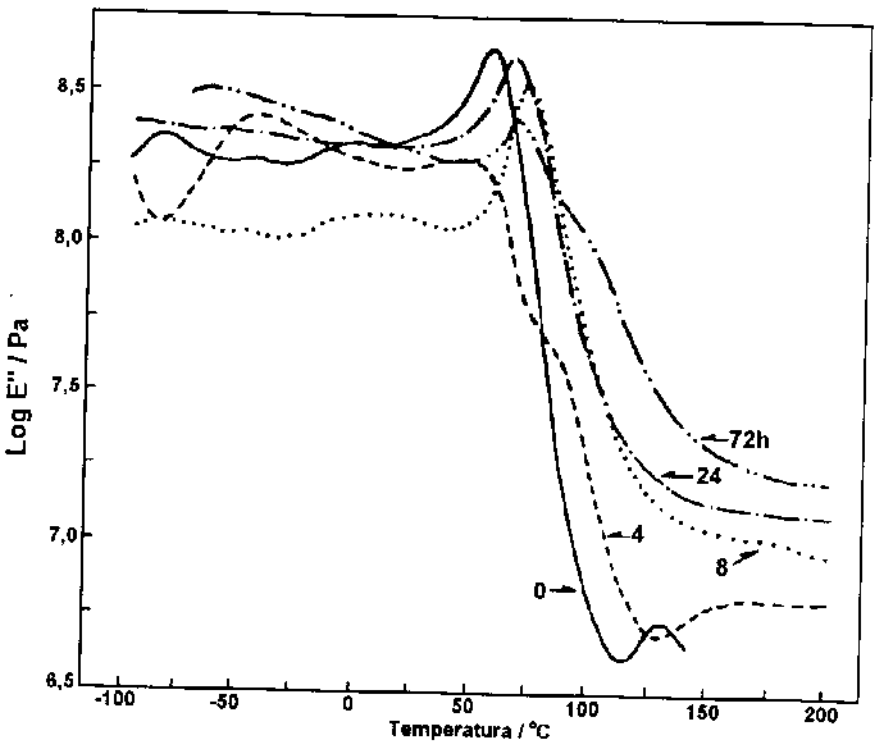


Figura 4.3: log E" x T para blendas PVC/PPy, obtidas a partir da matriz PVC/$FeCl_3$-20%, em função do tempo de exposição aos vapores de pirrol.

O aumento do tempo de exposição ao pirrol causa o aumento da concentração de PPy até cerca de 10h (**figura 4.2**). A partir daí a composição da blenda praticamente não se altera. No entanto, a Tg determinada por DSC continua a se deslocar para temperaturas mais altas. Observando-se os resultados de DMA da **figura 4.3** tem-se uma melhor definição das modificações que se processam nestas blendas em função do tempo de exposição. A amostra exposta a pirrol por 4h apresenta máximo na curva log E" x T deslocado para temperaturas mais baixas, um ombro a temperaturas mais altas comparativamente ao PVC/$FeCl_3$ e um maior número de processos de relaxações secundárias. Isto é atribuído à formação de oligômeros de pirrol, que inicialmente plastificam a matriz, já que esses processos ou desaparecem ou são deslocados para maiores temperaturas com aumento do tempo de exposição. O crescimento da cadeia de PPy resulta em material mais rígido, o que pode ser constatado pelo aumento da Tg para as amostras expostas a pirrol a tempos acima de 8h. É interessante notar ainda que, mesmo havendo um único máximo nas curvas log E" x T, para amostras expostas a 8 e 24h, este máximo é muito mais largo que para o PVC puro. A largura deste pico é um reflexo do número de processos de relaxação e, em casos de sistemas multicomponentes, pode refletir microheterogeneidades [13]. A amostra exposta por 72h apresenta um ombro na curva log E" x T, evidenciando separação de fases. A não observação de ombros no pico relativo à transição vítrea, para tempos de exposição intermediários (8 e 24h), não significa que não haja separação de fases, mas que, nas condições em que os experimentos foram realizados, não é possível resolver as diferentes transições. É importante lembrar que as transições secundárias, e mesmo a transição vítrea, deslocam-se em função do grau de polimerização.

A **figura 4.4** mostra as curvas de DSC para as blendas PVC/PPy sintetizadas a partir de matrizes PVC/$FeCl_3$ a diferentes concentrações (1, 5, 10, 20 e 35%), expostas a vapores de pirrol por 6h. Na **figura 4.5** estão relacionadas as Tg do PVC nas blendas PVC/PPy e nos filmes PVC/$FeCl_3$, em função da concentração de $FeCl_3$,

obtidas das curvas de DSC da **figura 4.4** e da **figura 1.4** (**capítulo 1**), respectivamente. Nota-se que as transições vítreas das blendas estão relacionadas com as transições vítreas dos filmes PVC/$FeCl_3$ a partir dos quais foram obtidas. Nesse caso, é preciso levar em consideração dois efeitos importantes: a plastificação do PVC pelo agente oxidante (**capítulo 1**) e a polimerização do monômero heterocíclico que ocorre no sentido superfície-interior do filme, formando um gradiente de concentração do polímero condutor (**capítulo 2**). Assim, se por um lado o aumento da concentração de cloreto férrico ocasiona a queda da Tg por efeito de plastificação, por outro favorece a uma maior deposição superficial de PPy. Estes dois fenômenos ficaram bem evidenciados quando examinamos as propriedades mecânicas das blendas PVC/PPy (**capítulo 3**).

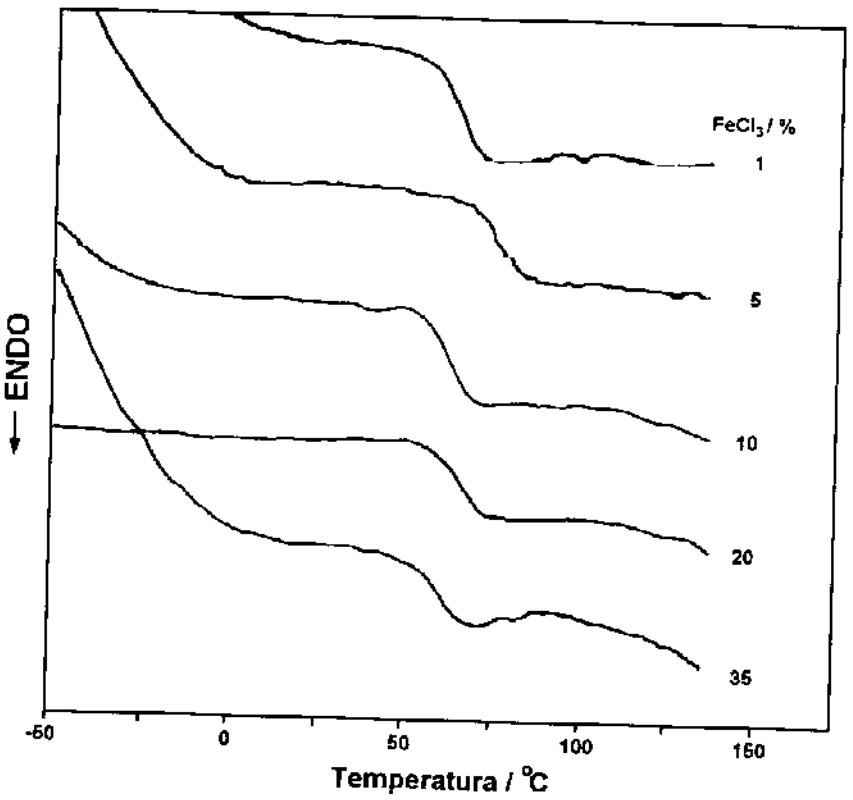


Figura 4.4: Curvas de DSC ($20^{\circ}C.min^{-1}$) para blendas PVC/PPy obtidas a partir de matrizes PVC/$FeCl_3$ a diferentes concentrações e 6h de exposição ao pirrol

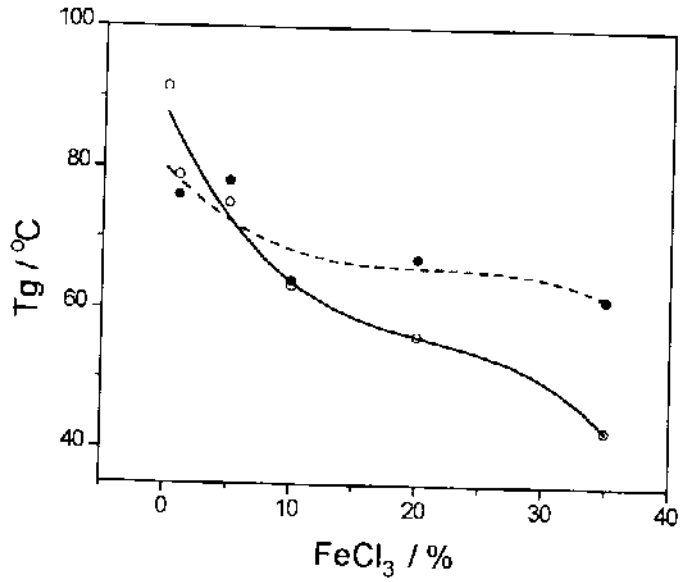


Figura 4.5: Influência da concentração de $FeCl_3$ na transição vítrea do PVC (-O-) e das blendas PVC/PPy (--●--), obtidas pela exposição ao pirrol por 6h (dados obtidos por DSC das **figuras 1.4** e **4.4**, respectivamente).

Analisando a **figura 4.5** podemos verificar que, com a incorporação de PPy, há aumento da Tg quando comparada à matriz. Este aumento está relacionado com o consumo da espécie oxidante e com a diminuição da mobilidade das cadeias de PVC devido à presença do polimero condutor de cadeias mais rígidas.

A **figura 4.6** mostra o módulo de perda em função da temperatura (log E" x T) para blendas obtidas a partir da exposição das matrizes PVC/$FeCl_3$, com diferentes concentrações de cloreto férrico, a vapores de pirrol por 6h. Observa-se, na faixa de temperatura correspondente à Tg do PVC, que os máximos da curvas log E" x T deslocam-se para diferentes temperaturas e tornam-se mais largos em função da concentração de cloreto férrico. Para concentrações de 1 e 5% observam-se picos bem definidos. Para 10 e 20% em $FeCl_3$ as blendas apresentam um pico e um ombro, e para 35% há um grande alargamento do máximo da curva. Na **figura 4.7** é apresentada a composição de blendas obtidas a partir de filmes de PVC contendo diferentes teores de cloreto férrico expostos por 6h a vapores de pirrol. A

concentração de PPy nas blendas é máxima para concentrações de $FeCl_3$ em torno de 10%.

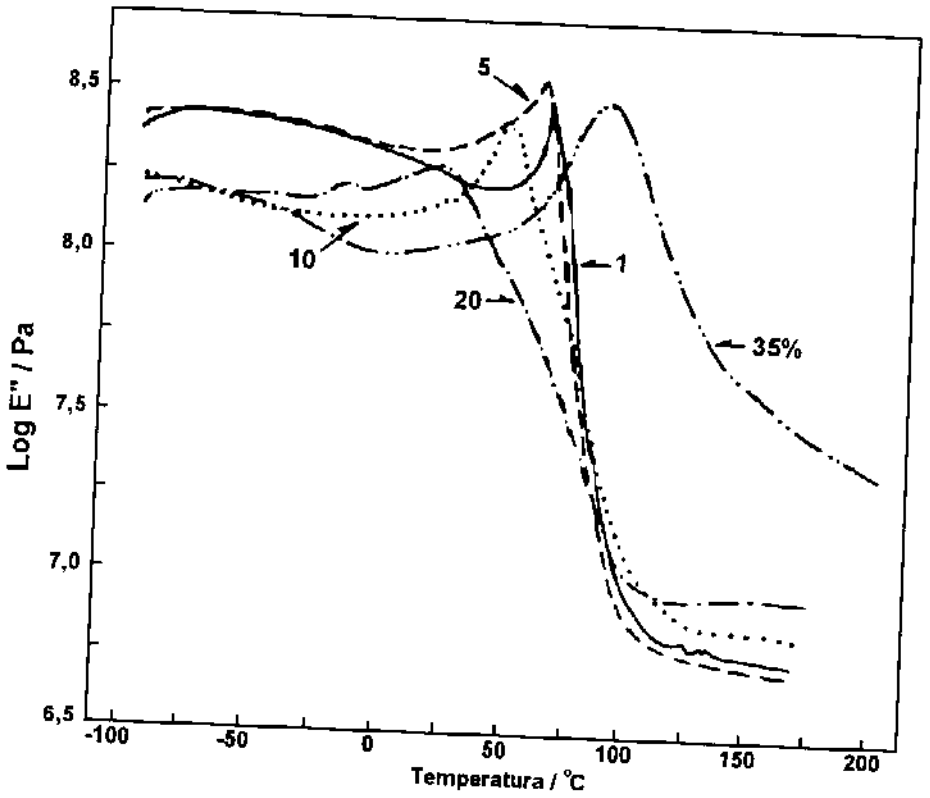


Figura 4.6: log E" x T para blendas PVC/PPy em função da concentração de $FeCl_3$ na matriz. Tempo de exposição de 6h.

O ombro observado nas curvas da **figura 4.6** para as blendas a 10 e 20% em $FeCl_3$ e o alargamento no pico para a blenda a 35% refletem a segregação das fases. No entanto, considerando os resultados apresentados no **capítulo 2**, que indicam a formação de estruturas do tipo sanduíche, em que o gradiente de concentração do polímero condutor através do filme aumenta com o incremento da concentração de $FeCl_3$ e que a composição das blendas PVC/PPy-5% e PVC/PPy-35% é muito semelhante (**figura 4.7**), podemos concluir sobre as diferenças morfológicas destes dois sistemas: ambos são heterogêneos, sendo que, no primeiro caso, a fase de PPy apresenta maior probabilidade de se encontrar dispersa na matriz de PVC (em concentração tão baixa,

aproximadamente 4%, não haveria como formar uma fase contínua), enquanto que, no segundo caso, a fase PPy estaria predominantemente na superfície. Estas diferenças morfológicas explicam o comportamento das curvas tensão-deformação para estas blendas (**figura 3.1**) : mesmo as amostras tendo igual teor de PPy , aquela a 35% em $FeCl_3$ sofre escoamento, ou seja, seu comportamento é ditado pelo interior da matriz, basicamente constituído por PVC e cloreto férrico (**figura 1.1**).

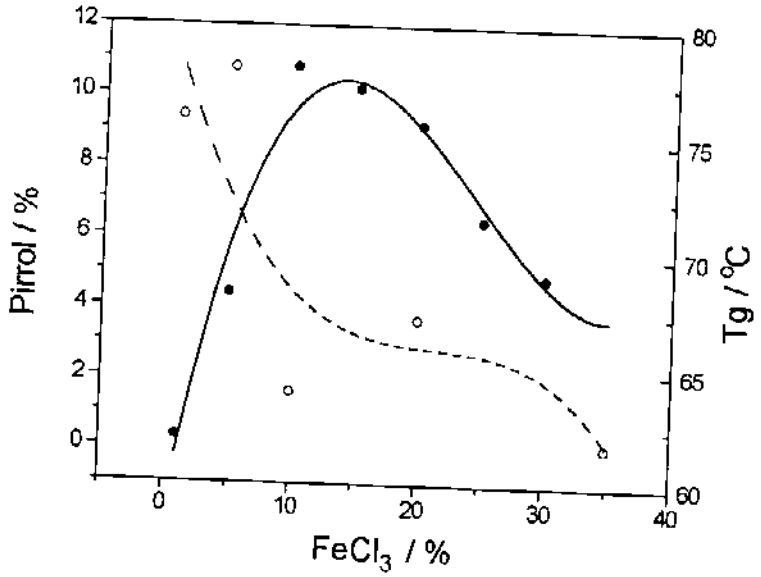


Figura 4.7: Fração percentual incorporada de PPy e Tg (obtidas por DSC), das blendas PVC/PPy, em função de concentração de $FeCl_3$ nos filmes PVC/$FeCl_3$. Tempo de exposição de 6h.

4.4
CONCLUSÕES

A observação visual direta é o método mais freqüentemente utilizado na determinação preliminar de miscibilidade em sistemas polímero-polímero. No entanto, a determinação da transição vítrea (ou transições) tem sido um critério usado para se estabelecer a miscibilidade nestas blendas poliméricas. A limitação básica na utilização da Tg decorre da capacidade de resolução das técnicas usadas na sua determinação. Para as blendas PVC/PPy, independentemente do tempo de exposição ou da composição, os dados obtidos por DSC sugerem miscibilidade entre os componentes poliméricos. No entanto, foi verificado por MEV (**capítulo 2**) que há separação de fases neste sistema. As informações obtidas por DMA, por outro lado, evidenciam esta separação de fases. A presença crescente de PPy, de cadeias rígidas, introduz impedimento físico e diminui a flexibilidade das cadeias de PVC na blenda, deslocando a Tg para maiores temperaturas. A menor sensibilidade do DSC, em relação ao DMA, aos processos de relaxação, explica sua descrição pouco precisa deste sistema multicomponente.

4.5
BIBLIOGRAFIA

[1] M. Rätzsch, G. Haudel, G. Pompe e M. Meyer, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A27** (1990) 1631.

[2] R.E. Wetton e P.J. Corish, *Polymer Testing*, **8** (1989) 303.

[3] F.W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, N.Y., 3ª ed., 1984, p. 175.

[4] O. Olabisi, L.M. Robeson e M.T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, N.Y., 1979, p. 3.

[5] S.W. Shalaby e H.E. Bair, In E.A. Turi (ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Orlando, 1981, cap. 4, p. 408-410.

[6] Ídem ref. 4, p. 2.

[7] L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, N.Y., 1979, p. 99.

[8] Ídem ref. 4, 26.

[9] Ídem ref. 4, p. 117.

[10] J.L. McNaughton e C.T. Mortimer, *Differential Scanning Calorimetry*, Perkin-Elmer Corporation, Norwalk - Conn., Reimpresso de *IRS, Physical Chemistry Series 2*, Butterworths, London, vol. 10, 1975.

[11] Ídem ref. 4, p. 133.

[12] W.W. Wendlandt e P.K. Gallagher, In E.A. Turi (ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Orlando, 1981, cap. 4, p. 3.

[13] Ídem ref. 4, p. 282.

[14] M.I. Felisberti, L.L. de L. Freitas e R. Stadler, *Polymer*, **31** (1990) 1441.

[15] Ídem ref. 4, p. 120.

[16] R.E. Wetton, In J.V. Dawkins (ed.), *Development in Polymer Characterisation*, Elsevier, London, vol. 5, 1986, p. 179.

[17] L.E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, N.Y., vol. 1, 1974, p. 11.

[18] P. Gradin, P.G. Howgate, R. Seldén e R.A. Brown, In C. Booth e C. Price (eds.), *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, vol. 2, 1989, p. 533.

[19] Ídem ref. 2, p. 139.

[20] Ídem ref. 15, p. 139.

[21] Ídem ref. 15, p. 1143.

[22] M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 1687.

[23] V.-T. Truong, *Synth. Met.*, **52** (1992) 33.

[24] B.C. Ennis e V.-T. Truong, *Synth. Met.*, **59** (1993) 387.

capítulo 5

Estudo eletroquímico

5

As propriedades redox das blendas PVC/PPy, obtidas por polimerização química oxidativa, foram estudadas por voltametria cíclica e por espectroscopia de impedância. Para estes estudos foram usados filmes de 20 e 100 μm de espessura, já que filmes mais espessos seriam de difícil encharcamento na solução eletrolítica utilizada.

ÍNDICE

Introdução	100.
Parte experimental	101.
Resultados e discussão	
Análise elementar	103.
Voltametria cíclica	103.
Espectroscopia de impedância	106.
Morfologia	117.
Conclusões	119.
Bibliografia	120.

5.1 *INTRODUÇÃO*

No início da década de 80 foi relatada a polimerização eletroquímica do polipirrol em uma matriz isolante (PVC) [1,2]. Desde estas publicações, têm sido descritos outros métodos de preparação de compostos poliméricos condutores objetivando a modificação e a otimização das propriedades mecânicas dos PICs [3,4]. Um destes métodos é a síntese química que consiste da impregnação da matriz isolante por um agente oxidante e subseqüente exposição aos vapores do monômero, resultando na sua polimerização oxidativa [5]. Usando este método, Rabek *et al.* [6] têm obtido diversos compostos poliméricos com PPy, os quais mostram condutividade na faixa de 2 a $3x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$. Um destes materiais, consistindo de PPy e poli(óxido de etileno)-$FeCl_3$, mostrou bom comportamento eletroquímico.

Nos capítulos anteriores relatamos a síntese, a caracterização e o estudo de algumas propriedades das blendas compostas por PPy e PVC obtidas por síntese química. Estas blendas apresentam propriedades mecânicas diferenciadas das do PPy puro e boas propriedades condutoras (condutividade entre 10^{-4} e 10^{-1} $S.cm^{-1}$) [7,8]. Neste capítulo iremos discutir as propriedades eletroquímicas destas blendas em estudos de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância.

5.2
PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 Preparação das matrizes PVC/$FeCl_3$

Filmes de PVC impregnados com $FeCl_3$ a 20% em massa foram preparados por deposição de soluções em THF de PVC (Solvay do Brasil, Mn 70000 g/mol) e $FeCl_3$ (Merck, 99%) sobre placa de platina (1 cm x 1 cm), seguida por evaporação do solvente a vácuo.

5.2.2 Síntese das blendas PVC/PPy

Blendas PVC/PPy de 20 e 100 μm foram obtidas pela exposição das correspondentes matrizes PVC/ $FeCl_3$ a vapores de pirrol (Aldrich, 99%) por 64h em um frasco fechado, à pressão e temperatura ambientes. Após a polimerização, as blendas foram imersas em acetonitrila (Merck, seca e destilada) por 24h, de modo a eliminar resíduos de $FeCl_3$. Estas blendas preparadas sobre placas de platina pura (Degussa) foram usadas como eletrodo de trabalho nos experimentos eletroquímicos.

5.2.3 Medidas eletroquímicas

Foi usada uma cela eletroquímica de compartimento simples contendo três eletrodos. Como contra-eletrodo usou-se uma placa de platina pura (Degussa) e um par Ag/Ag^+ foi usado como eletrodo de referência. O meio eletrólito foi composto por uma solução a 0,1M de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (Aldrich, 99%) em acetonitrila seca. Durante os experimentos a atmosfera da cela foi mantida sob fluxo de nitrogênio seco. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados com um potenciostato programável PAR (EGG 273) interfaceado a um microcomputador PC-AT. Resultados de espectroscopia de impedância foram obtidos com um Analisador de Transferência de Fase Solartron (1255HF) conectado

a um potenciostato programável PAR (EGG 273) e interfaceado a um microcomputador PC-AT. Na faixa de freqüências examinada (entre 10^{-2} e 10^{5} Hz) foi obtida uma boa relação sinal/ruído. As medidas foram conduzidas a três diferentes estados de oxidação das blendas: estados reduzido (-0,4 V), intermediário (0,0 V) e oxidado (0,4 V). Uma perturbação senoidal de 0,010 V foi aplicada após atingir o estado estacionário. Um procedimento de ajuste complexo de mínimos quadrados foi usado para ajustar os dados de A.C. [9-13].

5.2.4 Caracterizações

As blendas foram caracterizadas por análise elementar e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Análise elementar foi realizada em um analisador Perkin-Elmer 2400 CHN. Imagens de MEV das superfícies de fratura das blendas recobertas com ouro foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol T-300 com voltagem de aceleração de 25 kV. A espessura das blendas foi medida com um micrômetro Mitutoyo 193.

5.3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Análise elementar

Por análise elementar foi determinado que o teor médio de nitrogênio nas blendas de 20 μm era de 8,3% e nas blendas de 100 μm de 8,2%. Desde que o conteúdo de nitrogênio é resultado da incorporação de pirrol à matriz, estes dados mostram que há praticamente a mesma quantidade de pirrol em ambas as blendas. Considerando-se que todo pirrol incorporado é polimerizado a polipirrol, a concentração de polipirrol será de 38,6% na blenda de 20 μm e de 38,1% na de 100 μm.

5.3.2 Voltametria cíclica

Como relatado por Rabek *et al.* [6], o comportamento eletroativo da blenda se manifesta após ativação por meio de diversas varreduras de potencial até 1,2 V. A **figura 5.1** mostra os voltamogramas cíclicos de ambas as blendas quando o potencial é variado linearmente entre -0,800 e 0,800 V.

Nota-se que a blenda de 20 μm mostra a melhor eletroatividade, como um reflexo de diferenças morfológicas. Neste caso, os picos de oxidação e redução são facilmente observados, sendo, no entanto, mais largos que aqueles verificados com eletrodos cobertos com PPy puro [14]. Este comportamento é mantido mesmo após diversos ciclos. Rabek *et al.* [6] e Waller e Compton [15] também relataram a preparação de blendas poliéter/PPy e PVC/PPy, por meio de polimerização química oxidativa e por eletropolimerização, respectivamente. Comparando-se as voltametrias cíclicas disponíveis para estas blendas [15,16] com as da **figura 5.1**, verifica-se que o comportamento eletroquímico da blenda PVC/PPy de 20 μm apresentada neste trabalho é mais similar à do PPy puro que as dos primeiros.

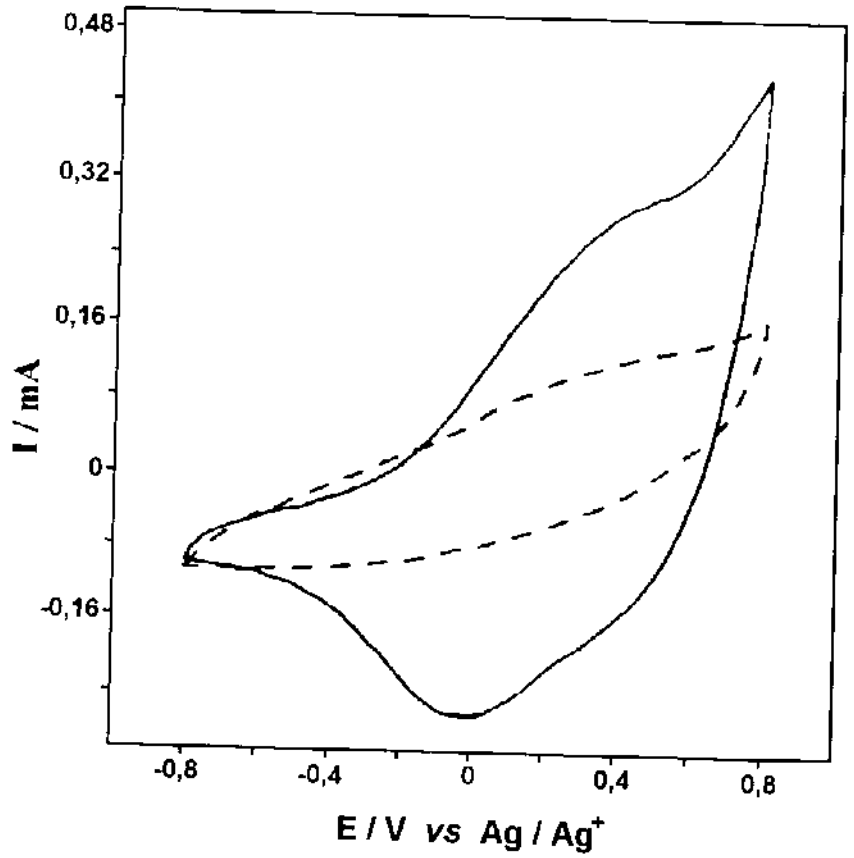


Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos (ν = 20 mV.s^{-1}) das blendas PVC/PPy de 20 (—) e 100 μm (----).

As cargas de oxidação, Q_{ox}, foram 4,2 mC.cm^{-2} para a blenda de 20 μm e 1,6 mC.cm^{-2} para a de 100 μm. Algumas aproximações podem ser feitas: **i)** em meio orgânico, Q_{ox} corresponde a 10% da carga de eletropolimerização (Q_{el}) do PPy [16], **ii)** a relação entre a espessura (esp) do filme de PPy e a carga de eletropolimerização é **esp** [μm] = **2,8 x 10^{-4} x Q_{el}** [C.cm^{-2}] [17] e **iii)** a densidade do PPy é 1,5 g.cm^{-3} [18]. Usando estas aproximações, nós encontramos que a massa de PPy eletroativo é de 1,8 mg para a blenda de 20 μm de 1 cm^2 de área e de 0,7 mg para a blenda de 100 μm de mesma área, ou seja, a quantidade de PPy eletroativo é de aproximadamente 33% para a blenda de 20 μm e de 2,6% para a de 100 μm. Estes resultados mostram que 85% do PPy polimerizado na blenda de 20 μ m é eletroativo enquanto que somente 7% é eletroativo para a blenda mais espessa.

A **figura 5.2** mostra os voltamogramas para a blenda de 20 μm a diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 20 e 50 $mV.s^{-1}$. Os potenciais de pico anódico e catódico movem-se simetricamente em sentidos opostos e a corrente diminui com aumento na velocidade de varredura. A principal explicação para este comportamento é a queda ôhmica criada pelo eletrólito e a resistência ôhmica polimérica não compensada [19]. O mesmo comportamento é observado para velocidades de varredura entre 50 e 500 $mV.s^{-1}$, sendo esta a velocidade máxima em que ainda se distinguem ambos os picos redox. Assumindo a seguinte relação aproximada para o potencial padrão da reação redox: $\mathbf{E^0 = 1/2\ (Epa/2 + Epc/2)}$, teremos para as quatro velocidades de varredura: $\mathbf{E^0 = 115\ mV \pm 3\ mV}$. Epa/2 e Epc/2 são, respectivamente, os potenciais nas alturas médias dos picos anódico e catódico. Usamos potenciais na altura média do pico ao invés de potencial do pico pois, no caso de picos largos, eles são mais facilmente determinados [20]. A expressão para a corrente de pico em função da velocidade de varredura (ν) mostra uma proporcionalidade entre a corrente de pico e ν^n, sendo $\mathbf{n = 0{,}6 \pm 0{,}05}$ para velocidades de 5, 10, 20 e 50 $mV.s^{-1}$, e $\mathbf{n = 0{,}5 \pm 0{,}05}$ para 100, 200, 300, 400 e 500 $mV.s^{-1}$. Quando $\mathbf{n = 1}$, o material eletroativo se localiza na superfície do eletrodo não estando envolvido no processo de difusão (comportamento de camada fina) [21,14], e quando $\mathbf{n = 0{,}5}$, a reação redox é controlada por difusão [20]. Os valores de **n** obtidos indicam que o sistema tem, para baixas velocidades de varredura, um comportamento intermediário entre camada fina e difusão linear semi-infinita; para altas velocidades de varredura o fator limitante da reação redox é a transferência de carga (isto é, a difusão dos íons mantém a eletroneutralidade do filme durante a reação redox). O controle difusional indica que a eletroatividade do material não se manifesta somente na superfície do filme mas sim em todo o volume da matriz. Um comportamento similar foi observado para filmes espesssos de PPy [22].

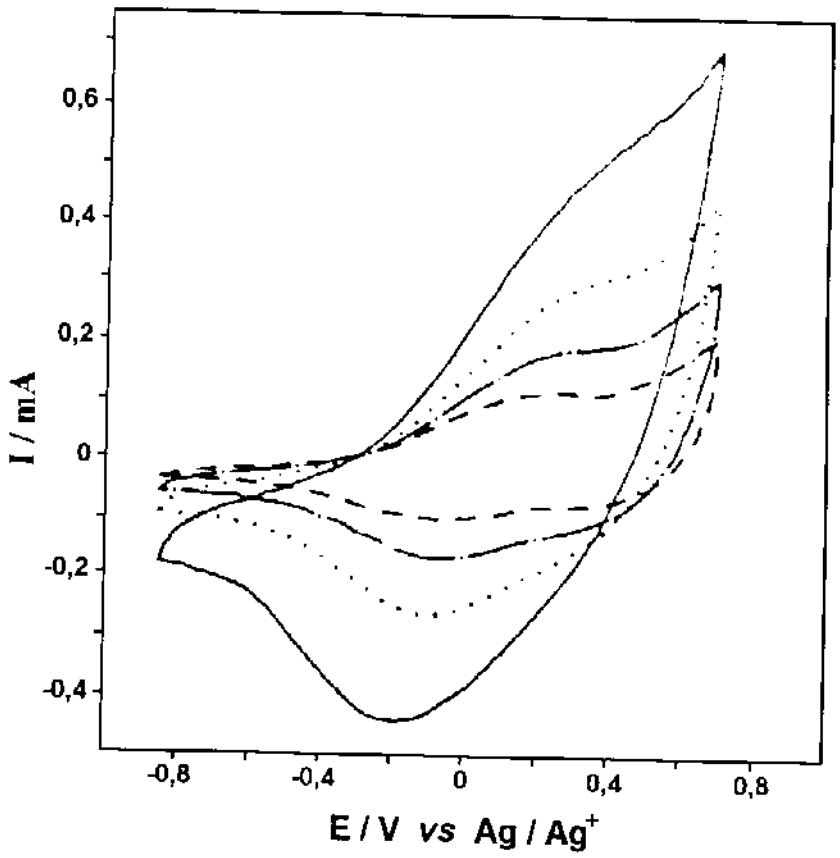


Figura 5.2: Voltamogramas cíclicos da blenda PVC/PPy de 20 μm a ν = 5 (---), 10 (-·-), 20 (·····) e 50 $mV.s^{-1}$ (—).

5.3.3 Espectroscopia de impedância

Nos últimos anos a espectroscopia de impedância tem se tornado uma poderosa técnica complementar à voltametria cíclica e outros métodos que envolvem perturbação de potencial, permitindo distinguir entre processos iônicos e eletrônicos durante as reações redox nos polímeros intrinsecamente condutores (PICs) [23]. Circuitos equivalentes são usados de modo a interpretar as medidas de impedância [22,24-27]. Estes circuitos são geralmente constituídos por:

i) resistores para simular o comportamento resistivo do PIC, o eletrólito e a transferência de carga;

ii) capacitores para simular o comportamento capacitivo das interfaces: eletrodo/PIC, PIC/eletrólito ou camada de PIC;

iii) linhas de transmissão para simular a difusão e a impedância faradica (também conhecida como impedância de Warburg);

iv) elemento de fase constante (CPE). Um CPE é um elemento linear passivo, cuja impedância tem deslocamento de fase independente da freqüência chamado "ângulo de fase constante" (CPA) [28-31]. O elemento de fase constante é dado pela seguinte equação:

$$Z_{CPE} = A\,(j\,\omega)^{-P_{CPE}}$$

onde "A" é uma constante real independente da freqüência, $j = (-1)^{1/2}$, ω é a freqüência angular e o parâmetro adimensional "p" é, em geral, um valor fracionário entre 0,5 e 1 [30,32]. A explicação física para este tipo de elemento tem dado origem a diversas publicações [29,32-34]. Nestas, tem sido mostrado que esta forma particular de impedância pode ser explicada em parte pela rugosidade do eletrodo de trabalho. No caso do estudo da capacitância de dupla camada de um eletrodo idealmente liso (como o eletrodo gotejante de mercúrio) com nenhuma espécie eletroativa presente, a impedância obtida corresponde ao comportamento de uma resistência ôhmica não-compensada em série com uma capacitância de dupla camada [29,35,36]. Por outro lado, para um eletrodo de superfície irregular, a impedância corresponde à resistência ôhmica não-compensada em série com o CPE [28,29,37]. Hoje, a melhor explicação física para este comportamento particular está ligada à geometria do eletrodo, geralmente de natureza fractal [33,34,38-40]. Recentemente, Albery *et al.* [41] propuseram um aperfeiçoamento do modelo clássico de linha de transmissão [24,27], introduzindo dois elementos resistivos suplementares, os quais simulam as mobilidades dos dois portadores de carga envolvidos na reação redox de um eletrodo recoberto por um polímero. Gabrielli *et al.* [42] têm desenvolvido dois modelos interessantes para explicar o comportamento eletroquímico de eletrodos

modificados com um filme polimérico redox. Um destes modelos é equivalente a uma linha de transmissão elétrica e pode ser aplicado aos PICs.

Inicialmente foi estudado o comportamento de eletrodos recobertos com filmes de PVC puro de 20 μm e de 100 μm de espessura. Na faixa de potencial de -1,0 a 1,0 V, os diagramas de Nyquist são quase os mesmos e consistem de dois arcos semi-circulares (**figura 5.3**). Este gráfico de impedância de Nyquist é similar àquele observado por Waller e Compton [15].

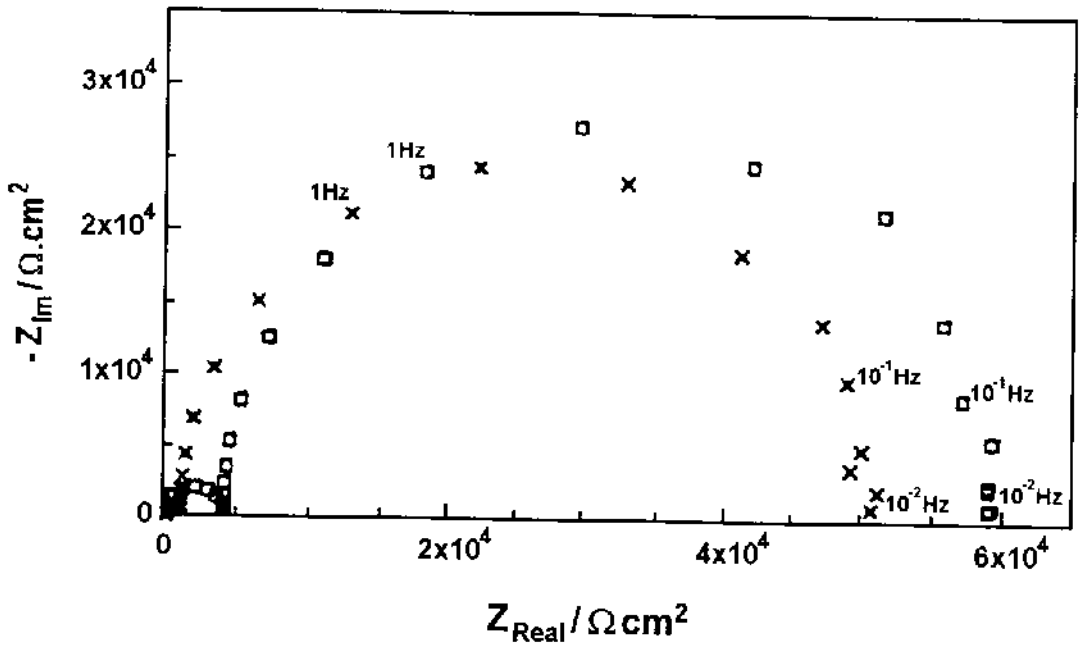


Figura 5.3: Diagramas de impedância para os filmes de PVC de diferentes espessuras a 0,0 V *vs.* ECS: 20 (x) e 100 μm (□).

Este comportamento pode ser simulado por um circuito equivalente representado na **figura 5.4**, onde R_o é a resistência ôhmica não-compensada; R_1, C e C_{PE1} são, respectivamente, resistência, pseudo-capacitância e elemento de fase constante relativos ao volume da camada de PVC; R_2, C_{dl} e C_{PE2} são resistência, capacitância de dupla camada e elemento de fase constante relativos à interface PVC/eletrólito.

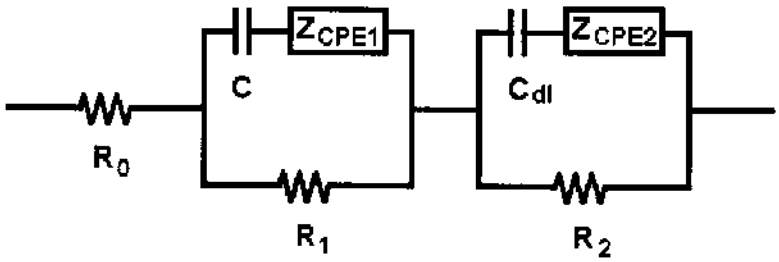


Figura 5.4: Circuito equivalente simulando o comportamento de um eletrodo recoberto com PVC.

Na **tabela 5.1** estão listados os parâmetros do circuito equivalente obtidos do melhor ajuste do comportamento de um eletrodo coberto por PVC. A magnitude dos parâmetros permite associar os semi-círculos a altas freqüências com a interface PVC/eletrólito e os semi-círculos a baixas freqüências com o volume da camada polimérica. Isto foi confirmado pelo fato de que para ambas as espessuras os semi-círculos a altas freqüências são quase os mesmos.

O incremento da resistência ôhmica não-compensada, R_o, com a espessura do filme permite supor, considerando que o filme de PVC é poroso, que R_o é constituido por duas resistências em série: **i)** a resistência da solução entre o eletrodo de referência e a superfície do filme de PVC e **ii)** a resistência no interior dos poros do PVC.

Os experimentos com as blendas foram realizados nos estados oxidado (0,40 V), intermediário (0,00 V) e reduzido (-0,40 V). Somente o primeiro caso é discutido já que em todos os casos a evolução dos sinais com a freqüência foi similar. Em todos os casos foi notado o efeito de histerese.

Tabela 5.1: Parâmetros calculados para obter o melhor ajuste para o circuito equivalente de um eletrodo recoberto com PVC (R_o, R_1 e R_2 em $\Omega.cm^2$, C e C_{dl} em $F.cm^{-2}$, A_{CPE1} em $\Omega.cm^2\ s^{-P_{CPE1}}$ e A_{CPE2} em $\Omega.cm^2.s^{P_{CPE2}}$).

	PVC 20 μm	PVC 100 μm
R_o	35	90
R_1	1×10^3	4×10^3
C	5×10^{-7}	1×10^{-8}
A_{CPE1}	5×10^3	$3{,}3 \times 10^4$
P_{CPE1}	6×10^{-1}	7×10^{-1}
R_2	5×10^4	$5{,}5 \times 10^4$
C_{dl}	6×10^{-6}	5×10^{-6}
A_{CPE2}	5×10^3	4×10^3
P_{CPE2}	$8{,}5 \times 10^{-1}$	8×10^{-1}

As **figuras 5.5** e **5.6** mostram os diagramas de impedância para as blendas de 20 e 100 μm para os três diferentes estados de oxidação. Para todos os potenciais está presente um semi-círculo, característico da interface material/eletrólito e representando uma resistência de transferência de carga da reação redox em paralelo com a capacitância de dupla camada do eletrodo. A região linear de baixa freqüência, após o semi-circulo, com inclinação de 45° em relação ao eixo real, representa a impedância de difusão do sistema, Z_W (impedância de Warburg) [43].

$$Z_W = A_W (j\ \omega)^{1/2}$$

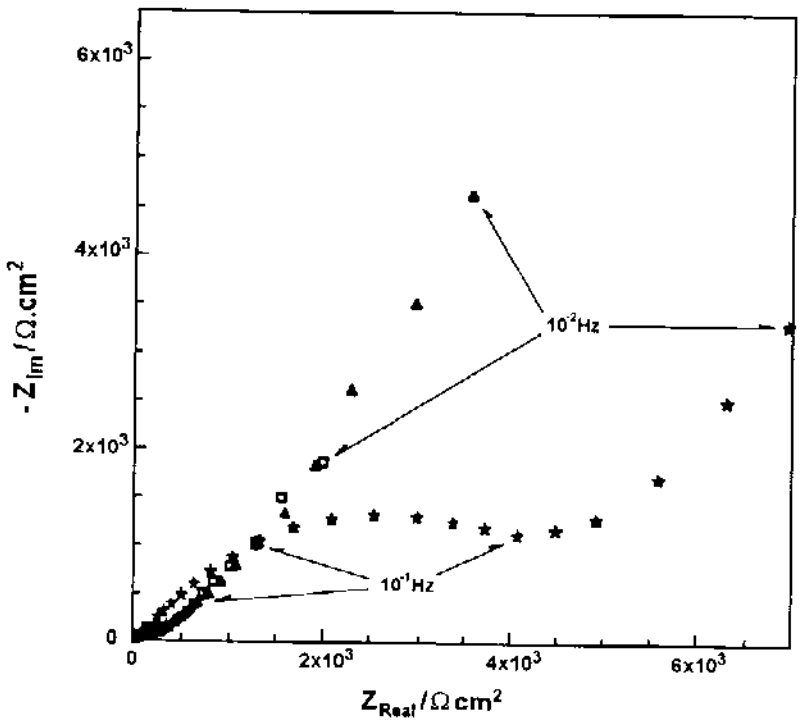


Figura 5.5: Diagramas de impedância para os três diferentes estados de oxidação da blenda PVC/PPy de 20 μm: -0,40 (*), 0,00 (Δ) e 0,40 V (□).

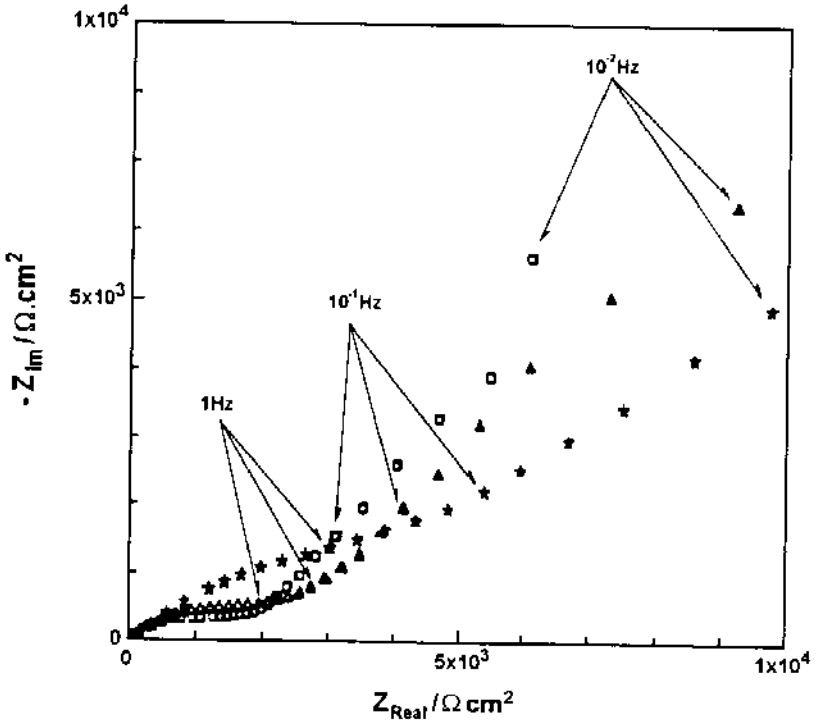


Figura 5.6: Diagramas de impedância para os três diferentes estados de oxidação da blenda PVC/PPy 100 μm: -0,40 (*), 0,00(Δ) e 0,40 V (□).

Quando o potencial aumenta, ocorrendo oxidação, a corrente de troca da reação aumenta, e cai a resistência de transferência de carga. Este comportamento explica a redução do diâmetro do semi-círculo com a progressão do processo de oxidação. Ao mesmo tempo, a influência da impedância de Warburg (visível a baixas freqüências) é maior. Nesta escala não é possível ver a resistência não-compensada, já que ambas são menores que 100Ω.

Na faixa de freqüência de 10^{-2} a 10^{5} Hz, os resultados de impedância mostram similaridades com os resultados para os filmes de PPy [44], mas para a blenda, entretanto, a influência da impedância de difusão é mais importante.

Para analisar os resultados de impedância foi usado um circuito equivalente de Randles modificado, **figura 5.7**, onde um elemento de fase constante foi introduzido em série com a capacitância de dupla camada usual [9,45,46]. O uso deste tipo de impedância é explicado pela distorção no gráfico a alta impedância, **figuras 5.5** e **5.6**, com relação ao semi-círculo ideal esperado para o caso do comportamento de Randles [28,29,37].

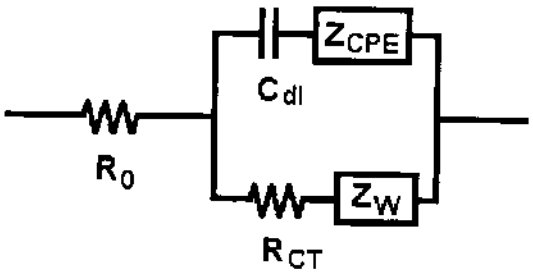


Figura 5.7: Circuito equivalente de Randles modificado onde R_o é a resistência ôhmica não compensada, R_{CT} é a resistência de transferência de carga, C_{dl} é a capacitância de dupla camada, $Z_{CPE} = A\,(j\,\omega)^{-P_{CPE}}$ é a impedância do CPE e $Z_W = A_W\,(j\,\omega)^{-P_W}$ é a impedância de difusão.

A **tabela 5.2** mostra os diferentes parâmetros obtidos para as blendas através do ajuste com o circuito equivalente de Randles modificado. Estes foram calculados pelo melhor ajuste usando uma rotina complexa não-linear de mínimos quadrados. As **figura 5.8** e **5.9** mostram as curvas experimental e teórica na representação de Bode (magnitude da impedância e ângulo de fase em função da freqüência), o qual permite uma melhor comparação na faixa de freqüência usada que a representação de Nyquist.

Tabela 5.2: Parâmetros calculados pelo melhor ajuste para o circuito equivalente de Randles modificado (R_o e R_{CT} em$\Omega.cm^2$, C_{dl} em $\mu F.cm^{-2}$, A_W em $k\Omega.cm^2\ s^{-P_W}$ e A_{CPE} em $k\Omega.cm^2.s^{-P_{CPE}}$).

	Blendas de 20 μm			Blendas de 100 μm		
	-0,40 V	0,00 V	0,40 V	-0,40 V	0,00 V	0,40 V
R_o	35	30	30	80	85	90
R_{CT}	5,4	4,3	3,1	5,1	2,6	1,4
A_W	0,7	1,2	0,6	7,0	2,5	1,5
P_W	0,55	0,55	0,55	0,40	0,50	0,55
C_{dl}	0,90	0,25	0,10	0,01	0,01	0,01
A_{CPE}	10	12	10	44	36	31
P_{CPE}	0,55	0,60	0,60	0,50	0,45	0,40

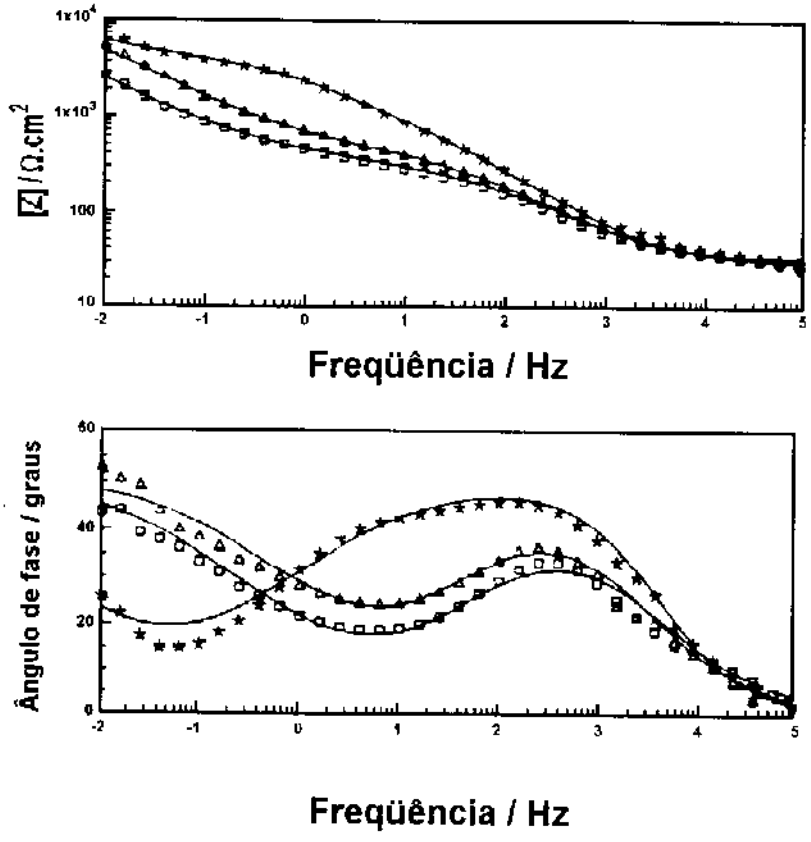


Figura 8: a) Magnitude da impedância e **b)** ângulo de fase como função da freqüência para a blenda de 20 μm: curvas experimentais a -0,40 (*), 0,00 (Δ) e 0,40 V (□) e curvas teóricas (—).

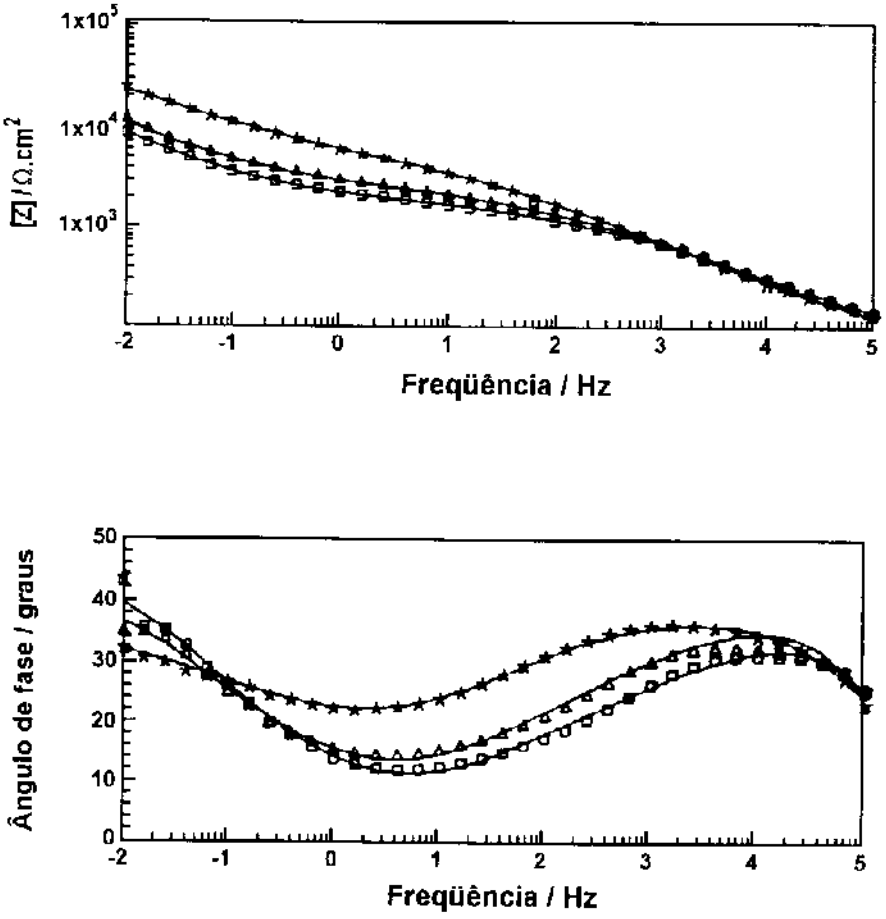


Figura 5.9: a) Magnitude da impedância e **b)** ângulo de fase como função da freqüência para a blenda de 100 μm: curvas experimentais a -0,40 (*), 0,00 (Δ) e 0,40 V (□) e curvas teóricas (—).

A magnitude e o comportamento da resistência ôhmica não-compensada (R_o) são quase os mesmos que os do filme de PVC puro (**tabela 5.1**), e mostra uma pequena influência do PPy no R_o.

A resistência de transferência de carga (R_{CT}), que é inversamente proporcional à resistência de troca, serve como um índice conveniente da facilidade cinética [47]. Para as duas espessuras, R_{CT} decai quando o potencial aumenta, mostrando o avanço da oxidação do PPy e confirmando a eletroatividade das duas blendas. Para a blenda mais grossa, a transferência eletrônica é mais fraca (quando E = 0,40 V, R_{CT} para o filme mais fino é cerca de 5 vezes menor).

Embora as capacitâncias de dupla camada obtidas para ambas as blendas sejam menores que para um filme espesso de polímero condutor depositado sobre platina, o qual usualmente é de poucos $\mu F.cm^{-2}$ [44,48], ou para o PVC depositado em eletrodo de platina (**tabela 5.1**), ela é ainda menor para a blenda mais grossa. A explicação proposta para este resultado é a seguinte: a polimerização do pirrol no interior do PVC obstrui os poros e dificulta a penetração do eletrólito em direção à superfície do eletrodo de platina. Este comportamento é mais pronunciado no caso da blenda mais grossa. Supõe-se que, para as duas blendas, a área superficial entre o eletrólito e o material seja menor que para o caso de um filme espesso de PCE ou de PVC, devido à obstrução dos poros.

O circuito equivalente, proposto para analisar as medidas de impedância das blendas, estava restrito a freqências variando de 10^{-2} Hz a 10^{5} Hz. A menores freqüências (abaixo de 10^{-2} Hz) será necessário levar em consideração a alta capacitância caracerística do efeito capacitivo que aparece nos experimentos de voltametria cíclica (**figura 5.1**) como um platô de corrente após o pico de oxidação [44].

5.3.4 Morfologia

As **figuras 5.10.a** e **5.10.b** mostram imagens de MEV das superfícies de fratura das blendas de 20 e de 100 μm, respectivamente. A morfologia varia consideravelmente com aumento na espessura do filme de PVC/$FeCl_3$. Esse aumento de espessura favorece o aumento no tamanho dos domínios de PPy. Para filmes de 20 μm, a superfície de fratura é lisa, não sendo possível a observação de segregação de fases para aumentos de até 3500 vezes. Por outro lado, para os filmes de 100 μm, observa-se nitidamente a separação de fases, sendo as estruturas esféricas atribuídas a domínios de PPy.

Estes resultados demonstram que a espessura da matriz PVC/$FeCl_3$ é um fator determinante para a morfologia das blendas PVC/PPy. Tal fato pode ser explicado se considerarmos as várias etapas de formação do PPy. O pirrol é sorvido pela matriz e, simultaneamente, polimerizado. À medida que as cadeias de PPy crescem, diminuindo a miscibilidade com o PVC, ocorre a separação de fases [49]. Esta, por sua vez, pode ocorrer por dois mecanismos distintos: binodal e espinodal. O que determina se a separação de fases ocorrerá por um ou outro mecanismo são a cinética de crescimento das cadeias e a cinética de separação de fases. Neste caso, a espessura da matriz PVC/$FeCl_3$ atuaria como uma barreira para a difusão do pirrol e, conseqüentemente, influenciaria a cinética de polimerização. O filme de 100 μm mostra fases esféricas, típicas de separação de fases por mecanismo binodal. Este tipo de mecanismo envolve as etapas de nucleação e crescimento, sendo a primeira etapa um processo que requer energia de ativação e, portanto, é uma etapa lenta. Desse modo, a separação de fases por mecanismo binodal só pode ser observada quando a polimerização é lenta, ou quando a temperatura é abaixada ou aumentada lentamente em sistemas com comportamento de fases do tipo *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) ou *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), respectivamente [49,50]. Para a blenda com espessura de 20 μm não foi observada a separação de fases, no entanto, espera-se que ocorra separação em conseqüência da

imiscibilidade entre o PVC e o PPy. Neste caso, nós acreditamos que a separação deva se passar por meio do mecanismo espinodal, originando uma morfogia do tipo rede para o PPy, de difícil visualização por MEV. A suposição de que a espessura da matriz de PVC determina o mecanismo, através do qual ocorre a separação de fases, explica as diferenças observadas no comportamento químico das blendas em função da temperatura.

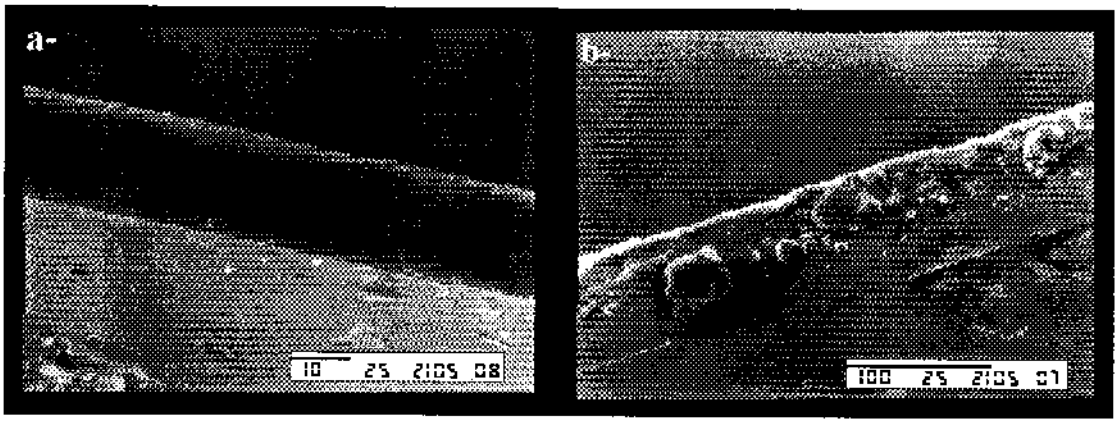


Figura 5.10: Imagens de MEV das superfícies de fratura das blendas PVC/PPy de **a)** 20 e **b)** 100 μm.

5.4
CONCLUSÕES

Por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância verificamos que as blendas PVC/PPy apresentam comportamento eletroativo que pode ser creditado às propriedades redox do PPy. Embora a concentração de PPy seja praticamente a mesma para as blendas de 20 e de 100 μm (cerca de 38%), a blenda mais fina mostrou melhor eletroatividade. Este comportamento eletroativo está de acordo com observações morfológicas que mostram diferentes mecanismos de separação de fases em função da espessura do filme: mecanismo espinodal para o filme fino e binodal para o espesso. A influência da difusão mostra que o material eletroativo está localizado no interior da matriz de PVC. Foi proposto um circuito equivalente de Randles modificado para simular o comportamento da impedância para freqüências entre 10^{-2} Hz e 10^{5} Hz. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a polimerização de pirrol na matriz de PVC foi mais homogênea para a blenda de 20 μm, como um reflexo da influência da espessura nos mecanismos de separação de fases.

5.5
BIBLIOGRAFIA

[1] M.-A. De Paoli, R. Waltman, A. Diaz e J. Bargon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1015.

[2] O. Niwa e T. Tamamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 817.

[3] G. Bidan, *J. Chim. Phys.*, **1** (1989) 86.

[4] E. Ruckenstein e J.S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42** (1991) 925.

[5] R. Yosomiya, M. Hirata, Y. Haga, H. An e M. Seki, *Makromol.Chem., Rapid Commun.*, **7** (1986) 697.

[6] J.F. Rabek, J. Lucki, H. Hereszti, B. Krische, B.J. Qu e W.F. Shi, *Synth. Met.*, **45** (1991) 335.

[7] V. Mano, M.I. Felisberti e M.-A. De Paoli, *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, p. 578.

[8] M.-A. De Paoli, M.I. Felisberti, R.A. Zoppi, V. Mano e E.L. Tassi, *J. Chim. Phys.*, **89** (1992) 1185.

[9] D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11** (1963) 431.

[10] P. Zoltowski, *J. Eletroanal. Chem.*, **178** (1984) 11.

[11] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, **20** (1986) 31.

[12] M.G.S.R. Thomas, P.G. Bruce e J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1521.

[13] J.R. Macdonald, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1483.

[14] A. Diaz, *Chemica Scripta*, **17** (1981) 145.

[15] A.M. Waller e R.C.G. Compton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **85** (1989) 977.

[16] S. Asavapiriyanont, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena e D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 229.

[17] R.M.C. Jacobs, L.J.J. Jansen e E. Barendrecht, *J. Roy. Neth. Chem. Soc.*, **103** (1984) 275.

[18] M. Salmon, A.Diaz, A.J. Logan, M. Krounbi e J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **84** (1982) 265.

[19] A.J. Bard e L.R. Faulkner, *Electrochemicals Methods - Fundamentals and Applications*, Wiley, N.Y., 1981, p. 220, 569.

[20] Ídem ref. 19, p. 219.

[21] E. Vieil, *J. Electroanal. Chem.*, **297** (1991) 61.

[22] R.A. Bull, F.R.F. Fan e A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1009.

[23] M. Musiani, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1665.

[24] I. Rubinstein, E. Sabatini e J. Rishpon, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 3078.

[25] T.R. Jow e L.W. Shacklette, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 541.

[26] M.J. Vander Sluijs, A.E. Underhill e B.N. Zaba, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20** (1987) 1411.

[27] R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **210** (1986) 1.

[28] W.H. Mulder e J.H. Sluyters, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 303.

[29] G.J. Brug, A.L.G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach e J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 275.

[30] R. de Levie, *Electrochim. Acta*, **10** (1965) 113.

[31] B. Sapoval, J.N. Chazalviel e J. Peyrière, *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 5867.

[32] W. Shelder, *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 127.

[33] a) L. Nyikos e T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 1533, b) ídem, **31** (1986) 1347, c) ídem, **34** (1989) 171, d) ídem, **34** (1989) 181, e) ídem, **35** (1990) 1567.

[34] W. Mulder, *J. Electroanal. Chem.*, **326** (1992) 231.

[35] Ídem ref. 19, p. 10.

[36] P. Delahay, *The Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience, New York (1965).

[37] A. Maritan e F. Toigo, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 141.

[38] a) R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **281** (1990) 1, b) R. de Levie e A. Vogt, *J. Electroanal. Chem.*, **278** (1990) 25, c) ídem, **281** (1990) 23.

[39] T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, **300** (1991) 1.

[40] K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, **300** (1991) 13.

[41] W.J. Albery, C.M. Elliot e A.R. Mount, *J. Electroanal. Chem.*, **288** (1990) 15.

[42] C. Gabrielli, T. Takenouti, O. Haas e A. Tsukada, *J. Eletroanal. Chem.*, **302** (1991) 59.

[43] Ídem ref. 19, p. 323, 327 e 336.

[44] a) J. Tanguy, N. Mermilliod e M. Hoclet, *J. Electrochem.Soc.*, **134** (1987) 795, b) J. Tanguy, J.L. Baudoin, F. Chao e M. Costa, *Electrochim. Acta*, **37** (1987) 795.

[45] a) J.E.B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, **1** (1947) 11, b) J.E.B. Randles e K.W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952) 93.

[46] P. Bruce e M.Y. Saidi, *J. Electroanal. Chem.*, **322** (1992) 93.

[47] Ídem ref. 19, p. 105, 323, 327.

[48] T. Matencio, Tese de Doutorado, U.J.F. Grenoble 1, França, 1991.

[49] T.R. Quadrado, J. Borrajo e R.J.J. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26** (1988) 1735.

[50] O. Olabisi, L.M. Robeson e M.T. Shaw, In *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, cap 2, 1979, p. 19.

CONCLUSÕES FINAIS

Para o seu desenvolvimento industrial, os polímeros intrinsecamente condutores devem apresentar boa estabilidade ambiental, processabilidade e possibilidade de obtenção em larga escala. O PPy e o PTh são PICs estáveis, fáceis de preparar e de boa condutividade, porém, têm emprego limitado devido a propriedades mecânicas que dificultam seu processamento pelos métodos utilizados comumentemente. A incorporação destes PICs a um polímero convencional, de comportamento conhecido, em um processso de mistura (blendagem), foi o meio que usamos para otimizar as propriedades do PPy e do PTh.

O método que empregamos na obtenção das blendas foi a polimerização química oxidativa de monômeros sorvidos na matriz isolante. Como matriz utilizamos PVC impregnado com um agente oxidante ($FeCl_3$). Este método mostrou-se eficiente na preparação das blendas entre PPy e PVC. A incorporação de PTh ao PVC, por outro lado, foi prejudicada pela presença de água.

As blendas PVC/PPy, obtidas por este método, apresentaram separação de fases, como um resultado da baixa miscibilidade entre o PPy e o PVC, e propriedades intermediárias às dos constituintes puros: condutividade na faixa de 10^{-4} a 10^{-1} $S.cm^{-1}$, comportamento mecânico governado pela concentração inicial de $FeCl_3$ e pelo tempo de exposição ao pirrol e propriedades redox do PPy influenciadas pela presença da fase isolante. Tanto o comportamento mecânico quanto o eletroquímico podem ser modificados por variação na concentração de cloreto férrico na matriz e no tempo de exposição aos vapores do monômero.

Estas blendas apresentam propriedades promissoras estando, no entanto, sujeitas à ação do $FeCl_3$ remanescente. A presença do cloreto férrico pode levar à sobre-oxidação do PPy, resultando no empobrecimento do seu comportamento eletroquímico. Como este material pode ser exigido por longos períodos de tempo em seu uso, é necessário verificar o efeito do envelhecimento sobre a condutividade e as

propriedades eletroquímicas. Esta influência do agente oxidante pode ser minimizada por alterações no método de síntese.

Faz-se necessário também testar a eficiência das blendas PVC/PPy na blindagem da radiação eletromagnética e na proteção anti-estática de circuitos eletrônicos, as quais parecem ser as aplicações mais imediatas deste material.

O sucesso na obtenção destas blendas abre caminho para o estudo de outros sistemas que não precisam se limitar ao PVC e ao PPy. Mesmo o politiofeno, que não se mostrou adequado ao método de síntese empregado, pode ser melhor explorado em experimentos que favoreçam a sua polimerização. Nesse sentido, podem ser exploradas outras matrizes isolantes, outros PICs e outros agentes oxidantes, bem como podem ser variados os métodos de síntese.

Há, na verdade, um grande número de sistemas a serem abordados, os quais podem originar blendas com excelentes propriedades, sejam mecânicas, sejam eletroquímicas. Estas abordagens devem vir acompanhadas de estudos que privilegiem a aplicação destas blendas como uma resposta ao grande interesse que têm despertado.