

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
Ciência e Tecnologia de Polímeros

***ESTUDO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO POLIPIRROL
OBTIDO POR SÍNTESE FOTOQUÍMICA***

Autor : José Furquim Neto

Orientador : Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

**Dissertação de Mestrado apresentada
à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.**

**Campinas - São Paulo
Dezembro de 2002**

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	UNICAMP
	F982e
V	EX
TOMBO BC/	54716
PROC.	124703
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/07/03
Nº CPD	

21821D. 2916180

CM00186325-6

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

F982e

Furquim Neto, José

Estudo de propriedades elétricas e características físico-químicas do polipirrol obtido por síntese fotoquímica / José Furquim Neto.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.


Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fotoquímica. 2. Polímeros condutores. 3. Polímeros. 4. Semicondutores. 5. Polimerização. I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

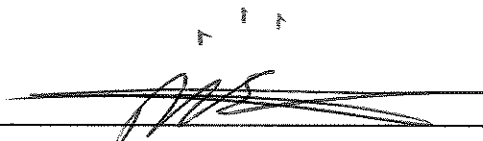
Dissertação de Mestrado defendida por José Furquim Neto e aprovada em 18 de dezembro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos – Orientador



Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana (titular)



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira (titular)

2002.12.18

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops and a horizontal stroke, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)

*À minha esposa Tânia e ao
meu filho Nicolas*

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela confiança, dedicação e colaboração na realização deste trabalho.

A Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, em especial ao Departamento de Tecnologia de Polímeros pela oportunidade profissional e colaboração para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Aos professores do DTP/FEQ pela atenção e paciência.

Aos funcionários do DTP/FEQ, Teresa e Disney pela colaboração e atenção. Aos técnicos, Rodolfo e Luiz Henrique pela ajuda prestimosa nas análises térmicas, DSC e FTIR.

Ao técnico Sandro do DESQ/FEQ pela ajuda na preparação de pastilhas e análises de difração de Raios-X.

Ao técnico Luiz do laboratório de uso comum pelas análises de granulometria e de microscopia eletrônica.

Aos meus amigos de departamento pela amizade e incentivo para conclusão do trabalho: Marcos Paulo, Alex, Iliana, Jorge, Élvio, Ângela, Cris, Máyra, Lizandra, Gustavo, Ticiane, Cristiane, Andréa, Marcos, Clara, além dos amigos da FEQ. Em especial à Ruth, Noeli e Zaida.

À minha família, meu pai José, minha mãe Nanci, meus irmãos Wilson e Patrícia, também aos meus sobrinhos, aos meus queridos avós, tios, primos e todos os parentes que nunca deixaram de me incentivar.

A todos que de maneira direta ou indireta participaram e auxiliaram na realização deste trabalho.

Certa vez, um sábio foi procurado por um camponês que insistia em lhe perguntar como conseguir enorme riqueza e valiosos tesouros ...

Depois de muito ponderar, o sábio lhe diz: “.... se é seu desejo, até mesmo as pedras do oceano tornar-se-ão preciosas”

Lenda chinesa

RESUMO

O interesse científico-tecnológico pelos polímeros condutores tem aumentado pelo fato da possibilidade de aplicações em substituição aos metais tradicionais. Destacando a Polianilina, Politiofeno, Poli (p-fenileno) e Polipirrol e seus derivados. O Polipirrol pode ser obtido por síntese química, eletroquímica e mais recentemente por síntese fotoquímica onde é aplicada radiação ultravioleta em solução de monômero contendo fotoiniciador. A síntese fotoquímica tem sido demonstrada ser promissora e vantajosa, pois em comparação com as outras, pois é mais rápida e barata e gera menos resíduos no ambiente, embora o polímero apresente baixos valores de condutividade elétrica e propriedades mecânicas.

O presente trabalho tem o objetivo de contribuir com o desenvolvimento da obtenção de Polipirrol pela síntese fotoquímica na presença de fotoiniciador catiônico de sal de ferro-areno, tendo em vista fatores que influenciam na síntese, como tempo e dose de radiação ultravioleta, concentração de fotoiniciador, uso de dopantes aromáticos sulfonados (ácidos p-toluenosulfônico (APTS), dodecilbenzenosulfônico (ADBS) e naftalenosulfônico (ANS)) e as respectivas relações com a condutividade elétrica medida pelo método de placas paralelas. Caracterizações físico-químicas através de técnicas de espectroscopia de infra-vermelho (FTIR/ATR), análises termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise granulométrica.

Obteve-se o polímero na forma de pó preto muito duro e estável até cerca de 200°C. Os resultados mostram que a produção de Polipirrol é proporcional à dose Ultra-Violeta e à concentração de fotoiniciador. Os termogramas indicam degradação térmica entre 200 e 400 °C, com grande porcentagem de resíduo (~ 40%) a 600 °C. A condutividade elétrica tende a aumentar com o aumento de dose ultravioleta e para Polipirrol puro foi da ordem de 10^{-12} S/cm enquanto que para Polipirrol com APTS foi de 10^{-9} S/cm e Polipirrol com ADBS de 10^{-10} S/cm em relação ao Polipirrol com ANS (10^{-11} S/cm). Todas as amostras tiveram perda da condutividade significativa após 30 dias quando armazenadas sob condições ambientes.

Palavras chaves: *polímeros condutores, polipirrol, síntese fotoquímica*

ABSTRACT

The scientific and technological interest for the conducting polymers has increased for the fact of the possibility applications in substitute to traditional metals. Emphasize the Polianilin, Politiofen, Poli(p-fenilen) and Polypyrrole and its derivatives. The Polypyrrole (PPy) can be obtained by chemistry synthesis, eletrochemistry and more recently photochemically. It's applied ultraviolet radiation in monomer with photoinitiator solution. Photochemistry synthesis has been demonstrated to the promised and advantageous due to faster and cheaper and it generates less residues to the environment, though PPy presents low values of electrical conductivity and mechanical properties.

The present work has the objective to contribute with the development of the PPy obtained by photochemical synthesis, in this work was studied of factors as time and ultraviolet radiation, photoiniciador concentration, use of aromatics dopants (p-toluenosulfonic acid (APTS) dodesilbenzenosulfônico acid (ADBS) and naftalenosulfônico acid (ANS)) and respective relations with the electrical conductivity (parallel plates method). Physic-chemistry characterizations used were: infra-red ray spectroscopy (FTIR/ATR), termogravimetricals analysis (TGA), diferencial scanning calorimetry (DSC), X-Ray analysis, scanning eletronic microscopy (SEM) and granulometrical analysis.

Obtained very hard black powder of PPy stable until about 200 °C. Results have show that the production of PPy is proportional to ultraviolet dose and photoinitiated concentration. Termograms had showed thermal degradation between 200 and 400 °C with great residue until 600 °C. The electrical conductivity tends to increase with the ultraviolet increase dose and for pure PPy it was of the order of 10^{-12} S/cm while that for PPy with APTS it was of 10^{-9} S/cm and PPy with ADBS of 10^{-10} S/cm in relation to the PPy with ANS (10^{-11} S/cm). All the samples had loss of the significant conductivity after 30 days when stored in environment.

Keywords: *conductors polymers, polypyrrole, photochemical synthesis*

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA / AGRADECIMENTOS / EPÍGRAFE.....	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
SUMÁRIO.....	x
LISTA DE FIGURAS	01
LISTA DE TABELAS.....	03
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	04
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	05
1.1 INTRODUÇÃO.....	05
1.2 OBJETIVOS.....	08
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	09
2.1 POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES ELÉTRICOS	09
2.1.1 Dopantes.....	12
2.1.2 Influência da morfologia.....	15
2.2 APLICAÇÕES DE POLÍMEROS CONDUTORES.....	15
2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO POLIPIRROL.....	17
2.3.1 Síntese química.....	18
2.3.2 Síntese eletroquímica.....	19
2.3.3 Síntese fotoquímica.....	21
2.3.3.1 Fotoiniciador sal de ferro-areno.....	25
2.4 MODELO DE CONDUÇÃO ELÉTRICA.....	26
2.4.1 Teoria de bandas.....	26
2.4.2 Teoria de bandas modificada.....	27
2.5 TÉCNICAS DE MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	32
2.5.1 Placas paralelas (ou duas pontas).....	32
2.5.2 Quatro pontas.....	34
2.5.3 Coleman.....	36
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 MATERIAIS.....	38
3.1.1 Monômero Pirrol (Py).....	38
3.1.2 Fotoiniciador	39
3.1.3 Dopantes aromáticos.....	40
3.1.4 Solventes.....	41
3.1.5 Sistema de irradiação de luz ultravioleta (UV).....	41

3.2 METODOLOGIA.....	43
3.2.1 Preparação da solução monomérica.....	43
3.2.2 Concentração dos dopantes.....	43
3.2.3 Síntese do Polipirrol (PPy).....	44
3.2.4 Caracterização físico-química do Polipirrol (PPy).....	45
3.2.4.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR/ATR).....	45
3.2.4.2 Análises termogravimétricas (TGA).....	45
3.2.4.3 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
3.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3.2.4.5 Análise granulométrica	46
3.2.5 Caracterização de condutividade elétrica.....	47
3.2.6 Estudo da condutividade elétrica em função do tempo.....	47
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 48
4.1 INTRODUÇÃO	48
4.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO FOTOINICIADOR NA OBTENÇÃO DO PPy.....	49
4.3 INFLUÊNCIA DA DOSE UV	51
4.4 EFEITO DA PRESENÇA DE DOPANTES NA ESTABILIDADE TÉRMICA DO PPy.....	52
4.5 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA.....	55
4.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	60
4.7 ESTABILIDADE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	62
 CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	 64
 CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	 65
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Protonação do Pirrol	17
Figura 2.2 – Mecanismo de síntese química do Polipirrol proposto por JONES e BEEN (1977)	19
Figura 2.3 – Mecanismo de formação do Polipirrol via síntese eletroquímica	21
Figura 2.4 – Mecanismo de formação de Polipirrol em massa via síntese fotoquímica na presença de iniciador sal de ferro-areno	23
Figura 2.5 – Diagrama da teoria de bandas	26
Figura 2.6 – Diagrama do mecanismo de condução elétrica para polímeros	28
Figura 2.7 – Extensão dos polarons e bipolarons para o Polipirrol	29
Figura 2.8 – Rede de condutividade nos polímeros, onde: A – ao longo da cadeia, B – entre cadeias e C – entre partículas	30
Figura 2.9 – Técnica de placas paralelas	33
Figura 2.10 – Técnica de quatro pontas	34
Figura 2.11 – Técnica de Coleman (quatro fios)	36
Figura 3.1 – Monômero Pirrol (Py)	39
Figura 3.2 – Fotoiniciador sal de ferro-areno (Irgacure 261)	39
Figura 3.3 – Ácido p-toluenosulfônico (APTS)	40
Figura 3.4 – Ácido naftalenosulfônico (ANS)	40
Figura 3.5 – Ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS)	41
Figura 3.6 – Esquema de equipamento de radiação UV	41

Figura 3.7 – Temperatura em função do tempo de exposição da lâmpada com (■) e sem exaustão (◆)	42
Figura 4.1 – Espectroscopia em infravermelho de amostras de PPy, preparados para vários valores (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 M) de concentrações de fotoiniciador (Irgacure 261)	49
Figura 4.2 – Rendimento (η) do PPy em função da concentração de fotoiniciador	50
Figura 4.3 – Massa obtida de PPy em função da dose de radiação UV (J/cm^2)	51
Figura 4.4 – Termogramas do PPy/ADBS (a), PPy puro (b), PPy/APTS (c) e PPy/ANS (d)	52
Figura 4.5 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para amostras do polímero PPy preparado por síntese fotoquímica (radiação UV)	54
Figura 4.6 – Distribuição de diâmetro de partículas para o PPy puro	55
Figura 4.7 – Micrografia do PPy puro, ampliada (A) 500 X, (B) 4 000 X e (C) 15 000 X	57
Figura 4.8 – PPy puro obtido por síntese fotoquímica, 4 000 X (A), PPy por síntese química, 20 000 X (B) e nanotubos de PPy por síntese química, 30 000 X (C) – DEMOUTIER (1998)	58
Figura 4.9 – Micrografias de filme de PPy/APTS via síntese eletroquímica ampliada 15 000 X (A) e PPy/DS, 15 000 X (B) – ZHAO (1998)	59
Figura 4.10 – Valores de condutividade elétrica (σ , S/cm), em função da densidade de dose de radiação UV, para o polímero PPy obtido via síntese fotoquímica (concentração de fotoiniciador = 0,6 M)	60
Figura 4.11 – Condutividade elétrica do PPy puro (◆), PPy/APTS (■), PPy/ANS (▲) e PPy/ADBS (x)	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais polímeros condutores elétricos (LUNARDI e BRETAS (1987))	11
Tabela 2.2 – Condutividade de diversos materiais em S/cm (LUNARDI e BRETAS (1987))	14
Tabela 4.1 – Temperatura de perda de massa durante a degradação e porcentagem de resíduo a 600 °C para PPy puro, PPy/dop e dop	53
Tabela 4.2 – Condutividade elétrica media para o PPy puro e com dopantes	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	–	Área (cm^2)
ADBS	–	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
ANS	–	Ácido naftalenosulfônico
APTS	–	Ácido p-toluenosulfônico
ATR	–	Reflectância total atenuada
DS	–	Dodecilsulfonato
DSC	–	Calorimetria Diferencial Exploratória
d	–	Espessura da amostra (técnica de placas paralelas) (cm)
E	–	Campo elétrico (V/cm)
fot	–	Fotoiniciador
FTIR	–	Infravermelho por transformada de Fourier
i	–	Corrente elétrica – Ampére (A)
IV	–	Infravermelho
j	–	Densidade de corrente (A/cm^2)
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
PAC	–	Poliacetileno
PAni	–	Polianilina
PC	–	Policarbonato
PET	–	Polietileno tereftalato
PPP	–	Poli p-fenileno
PPS	–	Poli (p-fenileno sulfito)
PPy	–	Polipirrol
PT	–	Politiofeno
PVA	–	Polivinil acetato
PVDF	–	Polifluoreto de vinilideno
Py	–	Monômero Pirrol
RX	–	Raios X

s	-	Distância entre pontas (cm)
Tf	-	Temperatura de fusão (°C)
Tg	-	Temperatura de transição vítrea (°C)
TGA	-	Análise termogravimétrica
THF	-	Tetrahidrofurano
UV	-	Ultravioleta
V _o	-	Tensão elétrica (Volts)

LETRAS GREGAS

α , α'	-	posições do carbono: 2 e 4 no anel do Pirrol
β , β'	-	posições do carbono: 3 e 5 no anel do Pirrol
π	-	elétrons conjugados
ρ	-	resistividade elétrica
σ	-	condutividade elétrica

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas constituídas por repetição de unidade monomérica (monômeros). Atualmente tem-se uma gama enorme de tipos de polímeros utilizados para os mais diversos fins. Uma das propriedades mais conhecidas é a capacidade de isolamento elétrico, por isso é tão largamente utilizado para recobrimento de fios elétricos. A partir da década de 70, uma nova classe de polímeros orgânicos despertou a atenção de vários pesquisadores, devido a sua capacidade de conduzir corrente elétrica, dentre eles podemos citar: Poliacetileno, Poli (p-fenileno), Poliamida e alguns envolvendo monômeros heterocíclicos como o Polipirrol, Politiofeno e o Polifurano. O interesse na preparação e na caracterização é estudado por uma gama de pesquisadores, dentre eles podemos citar DIAZ, KANAZAWA e GARDINI (1979). O interesse maior na obtenção de polímeros condutores é a substituição de metais, pois apresenta baixo peso molecular, baixo custo, facilidade de síntese e certa estabilidade ambiental. No entanto, apresentam certas limitações como a baixa propriedade mecânica e difícil processamento.

Já no final da década de 80, após um período de queda nas pesquisas com polímeros condutores causada pelo difícil entendimento de como se daria a condutividade elétrica através da estrutura química dos polímeros, pesquisadores como TRUONG (1992) desenvolveram novas técnicas de síntese solucionando em parte essas dificuldades. Tornou-se promissor o desenvolvimento científico e tecnológico dos polímeros condutores.

Um grande obstáculo para um avançado desenvolvimento de certos polímeros condutores é a dificuldade de entender os mecanismos relacionados ao transporte de corrente elétrica. Poucos trabalhos são reportados quanto ao transporte de cargas. Sabe-se

que esses polímeros apresentam sistema π conjugados, com ligações simples e duplas alternadas na cadeia principal. Uma forma de alavancar os estudos e o entendimento das aplicações seria entender as relações entre as estruturas químicas e as propriedades elétricas assim como os fatores que influenciam a estabilidade ambiental desses materiais.

Dentre os polímeros heterocíclicos condutores, o PPy passou a ser muito pesquisado por apresentar alta condutividade elétrica, boa estabilidade ambiental e facilidade de síntese. DIAS, KANAZAWA e GARDINI (1979) estudaram a síntese eletroquímica do PPy e KANAZAWA *et al* (1982) produziu filmes de PPy através de síntese química. Dando seguimento aos estudos com polímeros condutores, chegou-se a uma inovadora técnica de síntese que tem demonstrado ser uma das mais promissoras, RABEK *et al* (1992), iniciou estudos sobre a fotopolimerização do monômero Pirrol (Py) sob luz UV-visível em presença de sais organo-metálicos de ferro-areno como fotoiniciador onde a polimerização se dá por mecanismo não radicalar em presença de oxigênio.

Uma das maneiras de se melhorar as propriedades mecânicas é desenvolver compósitos onde o PPy é incorporado numa matriz rígida. Desenvolveu-se no Departamento de Tecnologia de Polímeros, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas (UNICAMP), compósitos condutores de PPy com membranas microporosas de Polifluoreto de vinilideno (PVDF) – (CAMPOMANES (1995) e SELLIN (1998)) e compósitos de PPy com Polietileno Tereftalato (PET) amorfo com solvente clorado (MARTINS (1998)).

Com o objetivo de ampliar e melhorar os estudos do PPy polimerizado via síntese fotoquímica, desenvolveu-se nesse trabalho a obtenção de Polipirrol sintetizado fotoquimicamente sob a forma de pó, o estudo de fatores como a influência das soluções de monômero e fotoiniciador, tempo e dose de irradiação UV, efeito do tempo sob a condutividade elétrica bem como a utilização de dopantes aromáticos sulfonados, utilizando técnicas de espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétricas (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1.2 OBJETIVOS

Objetivo Principal:

Sintetizar o PPy através da polimerização fotoquímica do monômero Py na presença de sal de ferro-areno (fotoiniciador catiônico) sob irradiação UV.

Objetivos Secundários:

Analisar a influência dos parâmetros de síntese fotoquímica como a diluição do monômero e do fotoiniciador, temperatura e tempo de radiação UV.

Análise da condutividade elétrica do Polipirrol através da técnica de placas paralelas.

Caracterização físico-química do PPy através das técnicas de análises de infravermelho módulo ATR (FTIR/ATR), análises termogravimétricas (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e granulometria.

Análise da estabilidade térmica e ambiental do Polipirrol.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES ELÉTRICOS

Dentre todos os tipos de materiais com diferentes propriedades podemos agrupá-los quanto a capacidade de conduzir corrente elétrica. Assim, aqueles que apresentam alta capacidade de condução são chamados condutores que são representados pelos metais e suas ligas, os que apresentam baixa capacidade são chamados isolantes, representado pelos materiais poliméricos e cerâmicos, e os intermediários, chamados de semicondutores.

Podemos definir, então, como condutores aqueles que apresentam condutividade acima de 10^2 S/cm, semicondutores entre 10^{-7} e 10^{-2} S/cm e de isolantes aqueles abaixo de 10^{-7} S/cm, onde se enquadra a maioria dos materiais poliméricos (LUNARDI e BRETAS (1987)).

Nos últimos 30 anos uma nova classe de polímeros, cujas propriedades elétricas foram melhoradas tornando-se ótimos condutores. A maioria, derivado de monômeros heterocíclicos, de cadeia predominantemente aromática e alifática com a peculiaridade de apresentar condutividade similar aos dos metais e processabilidade dos polímeros tradicionais.

A descoberta do polímero condutor, conforme publicado na revista “Polímero: Ciência e Tecnologia” (1996) sobre o título de “Plástico que conduz eletricidade: ficção ou realidade?”, relata que aconteceu por acaso, quando no início da década de 70, um estudante do professor Hideki Shirakawa, no laboratório do Instituto de Tecnologia de

Tóquio, estava tentando sintetizar Poliacetileno a partir do acetileno comum. O polímero já havia sido formado, porém muito pouco se sabia sobre esse material. Naquela oportunidade o estudante obteve um filme brilhante, prateado e flexível. ao conferir seus cálculos, o estudante encontrou um erro: a quantidade de catalisador utilizada tinha sido 1000 vezes maior que o calculado. Assim o Poliacetileno efetivamente produzido se encontrava agora em uma forma até então não obtida.

Quando, posteriormente, Alan MacDiarmid visitou o laboratório do Dr. Shirakawa e começaram os estudos com o Poliacetileno com um possível metal sintético. Mas foi no laboratório de MacDiarmid na universidade da Pensilvânia que demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condutividade elétrica em polímeros. Ao dopar o Poliacetileno com iodo, o filme prateado se transformou em um filme com brilho metálico dourado, com sua condutividade aumentada em mais de mil vezes chegando a 50 S/cm. Esses polímeros, esses pesquisadores ainda continuam pesquisando as propriedades desses os polímeros condutores tentando compreender o fenômeno de condução elétrica combinando com estabilidade química, propriedades mecânicas e processabilidade significativa além de estabilidade ao ambiente.

Nem todos os polímeros podem ser considerados como potencialmente condutores elétricos pois existem pré-requisitos como possuir portador de carga (elétrons ou buracos) intrínsecos ou extrínsecos (usando dopagem) e sua estrutura química deve conter um sistema de orbitais moleculares que possam se superpor para permitir a mobilidade do portador de carga ao longo da cadeia da macromolécula do polímero.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) elétricos são aqueles que podem conduzir corrente elétrica e apresentam um sistema de ligações π conjugados, com ligações simples e duplas alternadas na cadeia polimérica os quais podem estar fazendo parte de uma cadeia alifática como o Poliacetileno, de uma cadeia aromática como o Poli(p-fenileno) ou de um anel heterocíclico como o Polipirrol, Politiofeno ou Polianilina (Tabela 2.1).

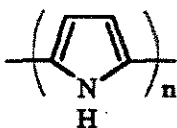


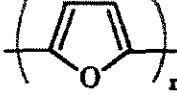
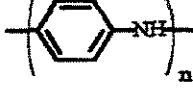
Segundo LUNARDI e BRETAS (1987) o Poliacetileno pode ser sintetizado através da passagem do monômero acetileno sob a superfície de um catalizador Ziegler. O

PPy é feito por polimerização eletroquímica e oxidação simultânea com H_2SO_4 , e também por polimerização química com agentes oxidantes como o KMnO_4 ou FeCl_3 .

O Poli (p-fenileno) pode ser produzido a partir do benzeno, por polimerização catiônica, com catalisador Friedel-Crafts de $\text{AlCl}_3 - \text{CuCl}_3$ a 35°C .

O Politiofeno pode ser sintetizado química e eletroquimicamente também. No primeiro caso pode se polimerizar o tiofeno usando cloreto de níquel ou de cobre como catalizador, no segundo caso o eletrólito consiste de uma solução de MX onde: $\text{M}^+ = \text{N}(\text{Bu})_4^+, \text{Li}^+$ e $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ em THF e o monômero.

Tabela 2.1 – Os principais polímeros condutores elétricos
- LUNARDI e BRETAS (1987)

Polímero	Estrutura	Materiais dopantes	Condutividade (S/cm)
Poliacetileno	$(\text{CH})_n$	$\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Li}, \text{AsF}_5$	10000
Polipirrol		$\text{BF}_4, \text{ClO}_4^-,$ toxilato	500 - 7500
Politiofeno		$\text{BF}_4, \text{ClO}_4^-,$ toxilato, FeCl_4^-	1000
Polifenileno		$\text{AsF}_5, \text{Li}, \text{K}$	1000
Polifurano		$\text{BF}_4, \text{ClO}_4^-$	100
Polianilina		HCl	200

A substituição de um ou mais hidrogênios da estrutura destes polímeros, por grupamentos metil, fenil ou vinileno reduz a condutividade elétrica. Assim, por exemplo, se um hidrogênio do Poliacetileno é substituído por um grupamento metil formando o

Polimetilacetileno, a máxima condutividade alcançada após dopagem será de 3 S/cm, embora esse material tenha a vantagem de ser solúvel. Esta diminuição da condutividade pode ser atribuída à não coplanaridade das ligações duplas adjacentes, provocada pelo tamanho do grupo metil, o que diminui então a superposição dos orbitais e conseqüentemente a mobilidade dos transportadores de carga. Outro exemplo ocorre quando há a substituição de dois hidrogênios do grupo fenil por grupamentos metil no Poli óxido de fenileno (PPO), formando óxido de poli (2,6 dimetil-fenileno), que constitui um dos componentes da blenda conhecida por Noryl, da General Eletric. Após a dopagem, este último continua isolante, mas o primeiro alcança níveis de condutividade de 10^2 S/cm, evidenciando que estes fatores estéricos afetam a superposição dos orbitais e o transporte dos elétrons ou buracos.

De uma forma geral, os polímeros, são amplamente utilizados devido as suas vantagens com relação aos outros materiais como boa resistência mecânica, flexibilidade, estabilidade ambiental, baixo custo de produção, baixo peso específico e fácil processamento e conformação. Com o objetivo de combinar essas características com uma boa condutividade elétrica é que se tem estudado amplamente os polímeros condutores.

O PPy é um dos mais promissores, juntamente com a Polianilina, para desenvolvimento em diversas áreas. É um dos que tem sido intensamente estudado por apresentar as particularidades de ser do ponto de vista prático boa estabilidade química, facilidade de síntese, alta condutividade elétrica, principalmente se forem utilizados dopantes, além de apresentar graus de liberdade disponíveis para substituir grupos radicais e então modificar suas propriedades elétricas e físicas. Pode-se obter também compósitos e blendas com outros polímeros (SELLIN (1998, p 1-3) e MARTINS (1998, p 1-2)).

2.1.1 Dopantes

O conceito de dopagem química destes polímeros não consiste na tradicional substituição de átomos da rede cristalina por átomos doadores ou receptores de elétrons, como no caso do Germânio no Silício. Acredita-se que ocorra uma intercalação dos dopantes entre as macromoléculas: o dopante doaria ou aceitaria elétrons criando um

transportador de carga na macromolécula e este poderia movimentar-se produzindo corrente elétrica ao longo da cadeia.

Esta dopagem pode ser realizada de várias formas. A dopagem gasosa, que proporcionou até agora os melhores resultados, é realizada geralmente com gases como AsF_5 , SbF_5 , I_2 , Br_2 e SO_3 . De acordo com a espessura da amostra do polímero e do nível de dopagem desejado, controla-se a pressão de vapor do dopante, normalmente é realizada a temperatura de 50°C e pressão de 10^{-5} torr, durando de 4 a 6 dias.

A dopagem em solução é realizada comumente em solução de tolueno, pentano ou THF. Os dopantes podem ser I_2 , Na, K, Li, AlCl_3 ou FeCl_3 . Na dopagem eletroquímica, um dos eletrodos é revestido com o polímero. Se o Poliacetileno é utilizado como ânodo, o eletrólito pode ser naftalenato de Li em THF, ou uma solução 0,5 M de KI, se for utilizado como cátodo, o eletrólito pode ser LiClO_4 / carbonato de propileno.

A dopagem foto iniciada pode utilizar sais de triarilsulfônio que quando expostos à radiação UV produzem os correspondentes ácidos protônicos. Esta dopagem tem, obviamente, aplicações em litografia microeletrônica.

A dopagem iônica, também chamada de implantação de íons como As, Kr, F, Cl, Br e I, e consiste no bombardeamento do polímero com um feixe destes íons, acelerado por uma elevada diferença de potencial. A densidade de corrente não deve ultrapassar a $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para evitar degradação do polímero.

Uma das vantagens observadas para filmes condutores de PPy é a de que a introdução de substituintes elimina a necessidade de se fazer tratamento químico posterior.

Segundo CAMPOMANES (1999, p 23-24), na síntese eletroquímica do PPy são utilizados ânions dopantes incluindo contraíons orgânicos e inorgânicos. Estes contraíons permitem efeitos específicos ao serem introduzidos na sua estrutura. Com isso, entende-se que o ânion é precisamente o que governa as propriedades dos polímeros como tamanho, geometria, cargas etc. A quantidade do ânion incorporado depende das condições de reação. Em geral, um ânion é incorporado a três unidades de Py.

Algumas considerações gerais são aplicadas para a seleção do ânion. Se o filme polimérico é orgânico, liso e flexível, pode ser facilmente separado do ânodo. Se este é

hidrófilo, por exemplo, ClO_4^- ou BF_4^- , o PPy formado é também hidrofílico. Variando as condições de processamento é possível obter diferentes tipos de polímeros com diferente morfologia de superfícies como por exemplo, estruturas porosas.

Os dopantes sulfonados melhoram a solubilidade e estabilidade térmica. Além de dopar o PPy, estes ácidos plastificam as cadeias por serem surfactantes, facilitando o processamento a quente. As moléculas surfactantes também induzem a solubilização do composto, pois a interação entre os solventes orgânicos e as grandes moléculas dopantes é maior que no caso de ânions menores como por exemplo o cloreto. Outra vantagem é o aumento na estabilidade térmica sem que haja decréscimo significativo de condutividade.

Estudando compósitos de PET/PPy sob síntese química, com ácido clorídrico, ácido p-toluenosulfônico (APTS) e ácido naftalenosulfônico (ANS), THIÉBLEMONT *et al* (1993) observou que os filmes formados dopados com Cl^- não são estáveis em ambiente inerte devido à decomposição ou remoção dos íons, ou da reação da cadeia principal com ânions ou alguns de seus fragmentos, enquanto que filmes dopados com APTS e ANS são mais estáveis sob ambiente inerte.

A tabela 2.2 mostra a condutividade elétrica (σ) medida em (S/cm) de polímeros conjugados e de materiais convencionais. Nota-se que quando adicionados dopantes a condutividade aumenta em várias ordens de grandeza.

Tabela 2.2 – Condutividade de diversos materiais (S/cm)-(LUNARDI & BRETAS (1987))

10^8	Cu, Ag, Grafite/AsFs
10^4	$[-\text{CH}-]_x/\text{AsFs}$, PPP/AsFs, $[-\text{SN}-]_x$
10^2	PPy/ BF_4
10^0	PPS/AsFs
10^{-2}	Grafite
10^{-4}	Ge — Polímeros Carregados com partículas de Al
10^{-6}	Si
10^{-8}	PPy
10^{-10}	Polímeros carregados com Negro de Fumo
10^{-12}	$[-\text{CH}-]_x$
10^{-14}	Nylon
10^{-16}	PPS, PPP
10^{-18}	S
10^{-20}	PTFE, PET, PS, PE
	Quartzo

2.1.2 Influência da morfologia

Segundo LUNARDI e BRETAS (1987), a porcentagem da cristalinidade, tamanho, forma e distribuição de tamanho dos esferulitos ou cristalitos apresentam influência nas propriedades elétricas dos polímeros condutores. O aumento da condutividade é proporcional à formação dos esferulitos e aumenta com o número de esferulitos por unidade de volume mas diminui com o aumento do diâmetro dos esferulitos.

Estas variáveis podem ser controladas impondo diferentes condições de processamento, e o interesse pela sua influência na condutividade deriva do fato de que diferentes morfologias e texturas determinam diferentes coeficientes de difusão do dopante no interior do material, afetando o nível de dopagem pretendido.

Sabe-se que os materiais com maior condutividade apresentam morfologia fibrilar, com a condutividade aumentando à medida que o diâmetro das fibrilas decresce. Para o Poliacetileno dopado com I_2 , apresentando morfologia fibrilar tem condutividade de 250 S/cm, estrutura fibrilar com diâmetro menor de fibrila (da ordem de 300 Å) a condutividade é da ordem de 700 S/cm. Para forma globular com fibrilas curta a condutividade cai para 80 S/cm e para estrutura completamente globular a condutividade é de apenas 5×10^{-4} S/cm.

2.2 APLICAÇÕES DE POLÍMEROS CONDUTORES

Vários pesquisadores e empresas já dominam a fabricação de dispositivos de polímeros condutores e semicondutores. Companhias com Hoescht e Ciba-Geigy produzem folhas plásticas cobertas com polímeros condutores para protegerem equipamentos e dispositivos eletrônicos sensíveis durante etapas da fabricação. Agem como filmes antiestáticos, protegendo as peças de descargas elétricas indesejáveis.

A Bridgestone – Seiko produz baterias de Polianilina e Varta conjuntamente com a Basf produz baterias de Lítio/Alumínio/PPy. A densidade de energia armazenada é proporcional a capacidade do polímero de armazenar energia. A Basf produz também capacitores eletrolíticos tipo Alumínio/Óxido de Alumínio/PPy.

Na área médica, polímeros condutores são utilizados como eletrodo para cardiografia e tem a vantagem por ser fisiologicamente compatível sob alta voltagem e transparente aos raios-X. Polímeros condutores são capazes de absorverem ou liberarem substâncias como resposta a um impulso elétrico, assim podem atuar em terminações nervosas produzindo a chamada “*sinapse*” entre células nervosas atuando como nervo artificial.

Para um polímero ser utilizado como sensor, este deve apresentar mudanças nas propriedades elétricas ocasionadas por um agente externo (a própria substância que se quer detectar). A seletividade e estabilidade ambiental neste caso é de suma importância. Sensores de gases para altas temperaturas utilizando PPy já foram fabricados na Inglaterra e sensores de microtubos de PPy para identificar glucose na presença de p-benzoquinona.

No Brasil, vários grupos de pesquisas já estudam os polímeros condutores a longa data. Destacando o grupo de polímeros condutores do instituto de química da UNICAMP encabeçado pelo professor Marco-Aurélio De Paoli, aonde são estudados o PPy, PANi e outros polímeros derivados. Com elevado interesse nas propriedades eletrocromicas onde esses polímeros possam ser utilizados em “janelas inteligentes”, ou seja, filmes finos de polímeros condutores grudados nas janelas que respondem a estímulos elétricos modificando suas propriedades ópticas escurecendo ou não o ambiente.

O grupo de polímeros Bernard Gross do instituto de física de São Carlos da USP que a mais de 20 anos pesquisam as propriedades elétricas e fisico-químicas de materiais poliméricos tem elaborado juntamente com pesquisadores internacionais, incluindo o prêmio Nobel de química de 2000, Alan G. MacDiarmidi, estudam, entre outros, dispositivos eletrocromicos como transistores, diodos emissores de luz etc.

Dentre as várias aplicações previstas esta a capacidade de converter eletricidade em luz sem gerar calor (chamada luz fria) podendo ser usado como luz de advertência (LED) ou diodo emissor de luz em painéis de automóveis por exemplo.

Uma das aplicações mais esperadas é o de revestimento por películas de polímeros condutores de telas planas de televisores. e uma das aplicações mais espantosas é o revestimento de aviões invisíveis ao radar, como os caças norte-americanos F-117 Stealth.

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO POLIPIRROL

O monômero Pirrol é um composto heterocíclico com cinco posições que possui caráter aromático devido aos elétrons π deslocalizados no anel. Quando comparado com anilina apresenta basicidade muito fraca, sendo extremamente reativo devido à alta densidade eletrônica no anel. Através de protonação, nos átomos de carbono do anel do Pirrol, cátions são gerados e estes formam aligômeros que levam à polimerização.

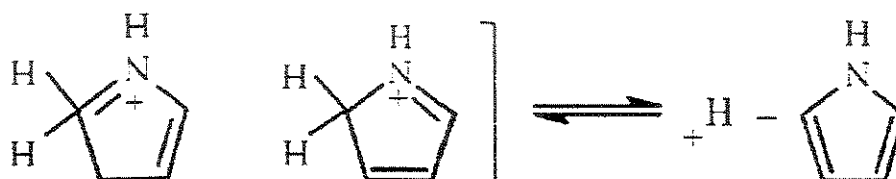


Figura 2.1 – Protonação do Pirrol

Embora apresente basicidade fraca, o Pirrol é extremamente reativo com respeito à substituição eletrofílica, podendo sofrer reações similares a nitração, característica dos derivados do benzeno, fenóis e aminas. A representação do Pirrol como um híbrido de estrutura mostrada na figura 2.1. Essas estruturas são possíveis graças ao caráter eletrodoador do átomo de nitrogênio presente no anel, que por sua vez assume uma carga positiva sendo que os átomos de carbono do anel suportam uma carga negativa ressonante.

Compostos de Pirrol em presença de oxidantes é conhecida desde 1888. O polímero PPy foi reconhecido primeiramente, por pesquisadores italianos (GARDINI (1973)) que através da polimerização muito rápida do monômero Pirrol na presença de agentes oxidantes obtiveram um pó preto condutor. Entretanto, o polímero obtido apresentou propriedades físicas muito pobres e de difícil caracterização. Filmes com boa qualidade foram obtidos por DIAS, KANAZAWA E GARDINI (1979) por síntese eletroquímica. MYERS (1986) desenvolveu nova síntese química e mais recentemente

RABEK *et al* (1992) utilizou síntese fotoquímica com a presença de fotoiniciado sal de ferro-areno.

2.3.1 Síntese química

A polimerização química oxidativa é a técnica mais utilizada para produzir compósitos devido ao baixo custo dos reagentes e possibilidade de formação de filmes condutores em maior escala. A partir dessa polimerização obtém-se um material na forma de pó preto finamente dividido, insolúvel, onde a condutividade encontra-se na faixa de 10^{-5} a 10^{-1} S/cm. Obteve um pó escuro utilizando como agente oxidante cloreto férrico (FeCl_3), com taxa molar de $\text{Fe}^{+3}/\text{Py} = 2,25$ que é comumente usado por ser facilmente manejável e por produzir materiais com melhor condutividade e altas taxas de síntese.

A síntese química do Polipirrol ocorre segundo a equação proposta por PRON (1985).



Com duração aproximada de 8 horas, a síntese é caracterizada pela formação de um precipitado coloidal negro, que numa etapa posterior é recuperado por filtração, lavado com água destilada para retirar excesso de monômero e catalizador e finalmente seco a vácuo a 60 °C.

Nenhuma regra geral tem sido usada na polimerização química, porém é parcialmente conhecido que o tipo de agente oxidante, solvente, razão molar inicial entre o Pirrol e o oxidante e a temperatura, desempenham importante papel na determinação da condutividade. Um mecanismo para síntese química do Pirrol, baseado em ácidos fortes como iniciadores, proposto por JONES e BEEN (1977) é mostrado na figura 2.2.

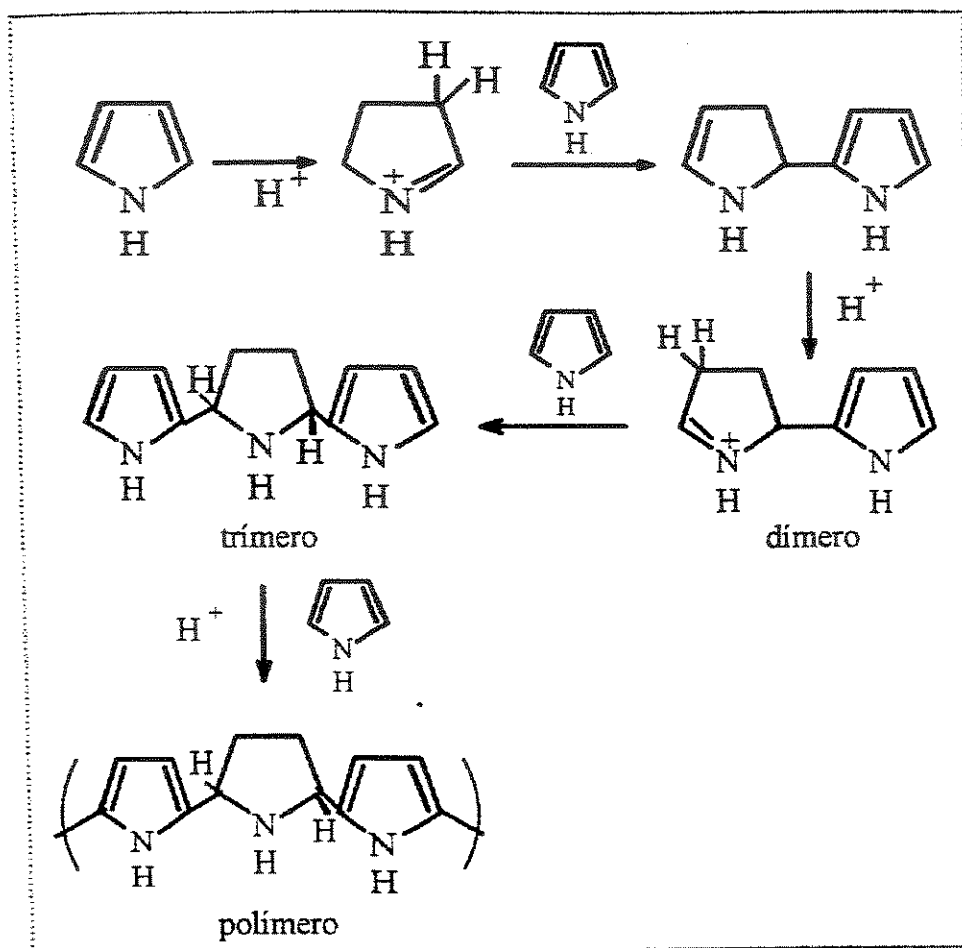


Figura 2.2 – Mecanismo de síntese química do Polipirrol

proposto por JONES e BEEN (1977)

2.3.2 Síntese eletroquímica

Dentre os polímeros condutores, o PPy é o de mais fácil preparação por síntese eletroquímica. DALL'OLIO (1968), utilizando ácido sulfúrico como eletrólito produziu um filme depositado em um ânodo de platina com condutividade de 8 S/cm.

DIAZ, KANAZAWA e GARDINI (1979), através da modificação da técnica de DALL'OLIO (1968), obtiveram filmes potenciostaticamente sobre a superfície do eletrodo de platina em uma célula de dois eletrodos contendo Et_4NBF_4 como eletrólito. O material

apresentou condutividade entre 10 a 100 S/cm e boa estabilidade sob condições eletroquímicas.

A polimerização eletroquímica, geralmente ocorre através da dissolução do Pirrol num solvente adequado e na presença de um eletrólito. Alguns eletrólitos usados nesta técnica apresentam como contraíons: ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , Br^- , SO_4^- entre outros. Outra vantagem dessa síntese reside no fato de que a forma condutiva do PPy é gerada diretamente, uma vez que os contraíons do eletrólito são incorporados diretamente no material durante a síntese.

O processo pode ser conduzido potenciostaticamente (voltagem constante) ou galvanostaticamente (corrente constante). O filme é formado homogeneamente no ânodo e pode ser removido facilmente.

O mecanismo de polimerização eletroquímica do Pirrol, acredita-se acontecer via radicalar cationica do monômero, que então reage com um segundo radical cátion para dar um dímero pela eliminação de dois prótons. Sob a aplicação de um potencial necessário para oxidar o monômero, o dímero ou oligômeros maiores também seriam oxidados e assim reagiriam com radical cátion do monômero resultando uma cadeia do PPy. O crescimento da cadeia é então terminado quando o radical cátion da cadeia polimérica torna-se muito reativo, ou quando o final reativo fica estericamente bloqueado pela etapa seguinte da reação, como mostrado na figura 2.3.

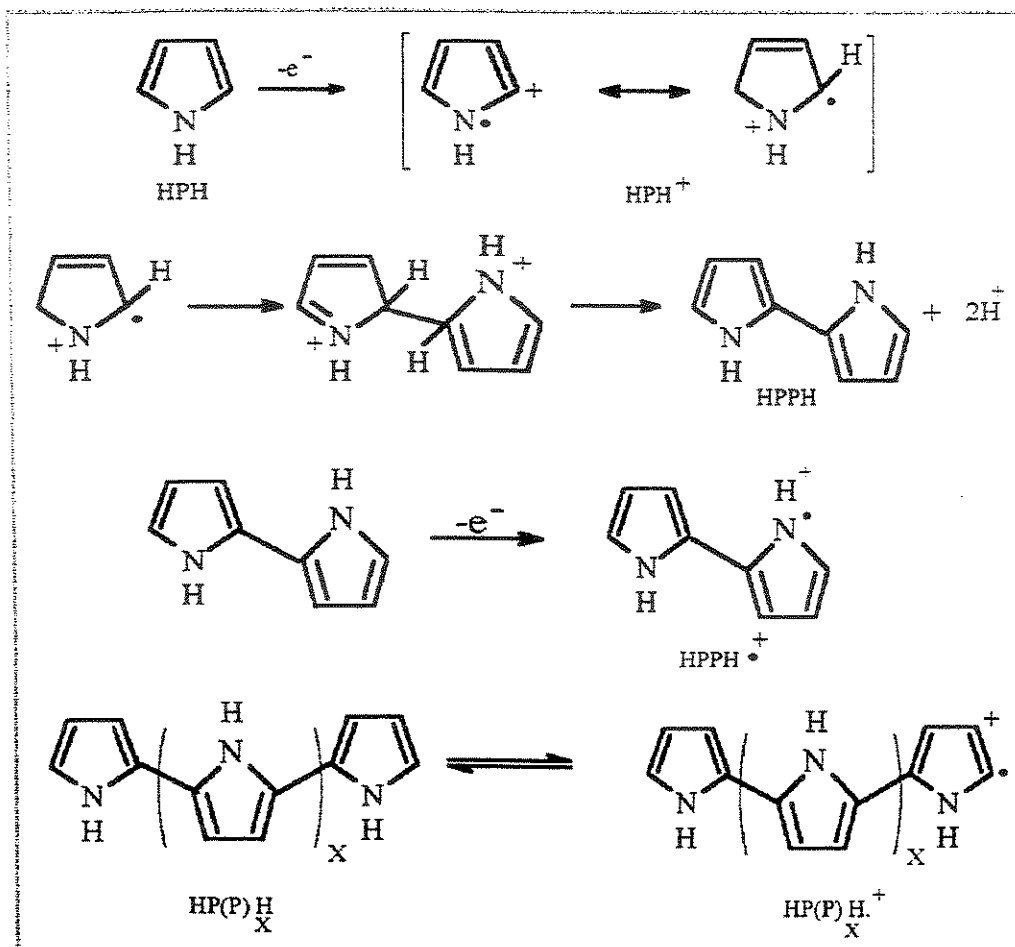


Figura 2.3 – Mecanismo de formação do Polipirrol via síntese eletroquímica

2.3.3 Síntese fotoquímica

Nos últimos anos, muitos trabalhos foram produzidos sobre polímeros condutores baseados em sínteses química e eletroquímica, mais recentemente sobre a síntese fotoquímica.

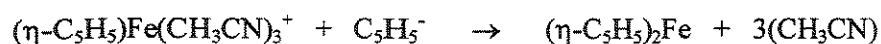
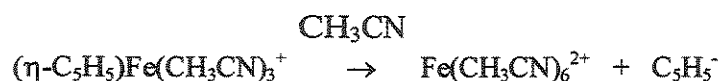
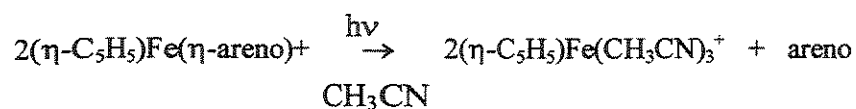
RODRIGUES e GONZALES (1989) obtiveram PPy através de fotopolimerização na presença de luz solar por 24 horas e sem adição de fotoiniciador usando solução de HClO_4 em água, depositando filmes de Polipirrol sobre diferentes substratos. Atingindo condutividade entre 10^{-7} e 10^{-3} S/cm, dependendo da espessura e do agente dopante utilizado.

SEGAWA, SHIMIDZU e HONDA (1989) desenvolveram a síntese fotoquímica em presença de complexos organo-metálico capazes de promover a formação de agentes oxidantes quando expostos à irradiação Ultra-Violeta (UV), utilizando sal de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ onde bpy = bipyridina, apresentando intensa absorção no visível (452 nm) com condutividade da ordem de 10^{-4} S/cm. KERN e SAUVAGE (1989) descreveram fotopolimerização do PPy utilizando complexo fotosensível a base de cobre, $\text{Cu}(\text{bpp})_2^+$, onde bpp = 2.9-difenil-1,10-fenantrolina.

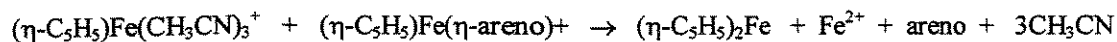
RABEK *et al* (1992) estudou a polimerização do Pirrol na presença de vários fotoiniciadores catiônicos, tais como sais de ferro-areno tendo como contraíon o hexafluoreto de fosfato (PF_6^-), sob irradiação UV e visível. O PPy sintetizado apresentou baixa condutividade elétrica, da ordem de 10^{-5} S/cm e propriedades eletroquímicas baixas, mas essa nova síntese apresentou um Polipirrol, estruturalmente e eletroquimicamente diferentes, daqueles obtidos por métodos químicos e eletroquímicos. Verificou que a reação ocorre na presença de oxigênio e é inibida pela fenantrolina. A baixa condutividade pode ser devido a pequenas partículas, que são difíceis de comprimir, para realização de medidas, além de serem frágeis e facilmente destruídas quando os eletrodos de medida fazem o contato. Descobriu-se também que a adição de solventes clorados acelera a polimerização. Pode ser obtido tanto em massa como em solução. A polimerização em massa, segundo o esquema da figura 2.4, o cátion ferro-ciclopentadieno formado durante a fotólise do fotoiniciador apresenta capacidade de coordenar até três moléculas de Pirrol, que numa etapa posterior de propagação reagiriam com mais monômeros disponíveis, levando a formação de cadeias maiores de PPy.

As espécies de ferro-areno e Fe^{2+} formadas em acetonitrila (CH_3CN) podem resultar de outros mecanismos independentes, mostrados a seguir:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Verifica-se que Fe^{2+} produzido durante a fotólise do fotoiniciador pode ser oxidado a Fe^{3+} podendo iniciar a polimerização do Pirrol. Este mecanismo parece bem provável uma vez que na presença de ar, Fe^{2+} transforma-se rapidamente em Fe^{3+} .

2.3.3.1 Fotoiniciador sal de ferro-areno

RABEK *et al* (1992) demonstrou que o monômero Pirrol pode ser obtido por fotopolimerização na presença de sal de ferro-areno sendo que o mecanismo de polimerização difere se a reação ocorre em monômero puro ou na presença de solvente clorado.

O sal de ferro-areno (Irgacure 261) é bastante solúvel na maioria dos solventes orgânicos tais como etanol, solventes clorados, acetonitrila etc. O Irgacure 261 é rapidamente fotolisável por irradiação visível (> 400 nm) e UV (254 nm). A adição de solventes clorados acelera extremamente a polimerização, podendo ocorrer até mesmo na luz ambiente.

2.4 MODELO DE CONDUÇÃO ELÉTRICA

A teoria das bandas de energia é usada para explicar a estrutura eletrônica que determina as propriedades elétricas dos materiais.

2.4.1 Teoria de bandas

No estado sólido, os orbitais atômicos sobrepõem-se com alguns orbitais dos átomos vizinhos em todas as direções, produzindo orbitais moleculares. As bandas estão ocupadas por elétrons e a banda inferior preenchida e a superior vazia. São dependentes do conteúdo de elétrons nos orbitais atômicos originais, assim como das energias dos próprios orbitais. Quando esses orbitais estão igualmente espaçados numa dada faixa de energia, formarão bandas contínuas (Figura 2.5). E o espaço de energia entre as bandas é chamado de lacuna de energia ou “gap”. A banda inferior preenchida é chamada de banda de valência enquanto que a superior é chamada de banda de condução.

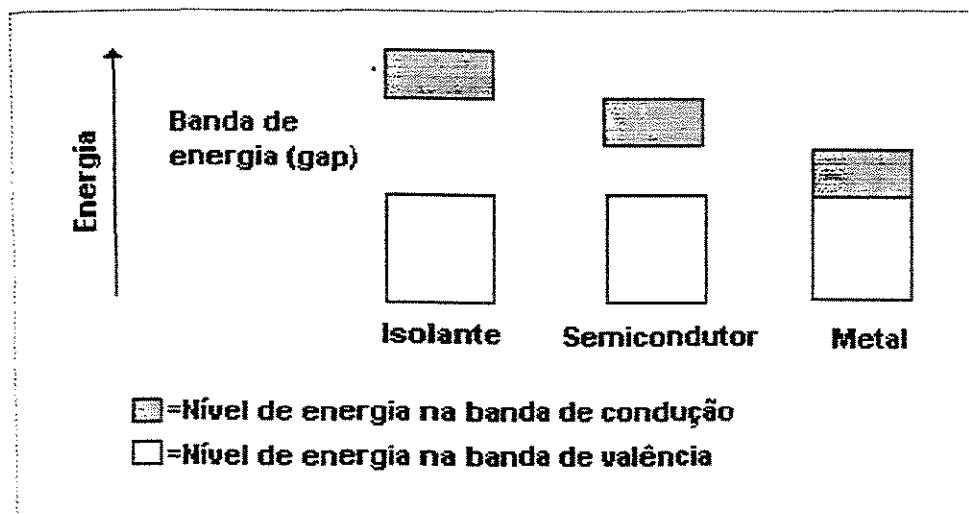


Figura 2.5 – Diagrama da teoria de bandas.

Quando o “gap” é muito amplo, a excitação à temperatura ambiente, é insuficiente para os elétrons superarem essa barreira de energia, portanto o sólido é isolante. Quando a banda condutora está parcialmente preenchida ou o “gap” for equivalente a zero, os

elétrons passam a banda de condução com maior facilidade e o material é considerado condutor elétrico. Se o “*gap*” é estreito à temperatura ambiente, a excitação térmica dos elétrons da banda de valência for suficiente para que eles passem para a banda de condução a condutividade aumenta. Este fato é característico de materiais semicondutores clássicos.

O modelo clássico das bandas de energia foi idealizado para sólidos cristalinos. Os polímeros, em geral, possuem uma parte amorfa e uma parte cristalina, o que dificulta os estudos relacionados a condução elétrica. A parte amorfa possui um intervalo de energia proibida entre as bandas de valência e condução, chamado de estado de “*energia permissível*”, onde a mobilidade dos transportadores de carga é menor. Estes estados localizados funcionam como armadilhas ou defeitos, atrasando ou espalhando o trânsito dos portadores de carga. Nos polímeros, estes estados localizados estão associados à grupos substituintes, ramificações, dobras de cadeia, interface, variações morfológicas etc. A condução elétrica se daria por saltos (*hooping*) entre esses estados localizados.

2.4.2 Teoria de bandas modificada

Na tentativa de explicar a condução elétrica em polímeros, utiliza-se um modelo de distribuição de níveis de energia onde se supõe que entre os níveis relativos às bandas de condução e de valência ocorram níveis intermediários denominados Polarons e Bipolarons (radicais cátions parcialmente deslocalizados). Quando um elétron é removido do topo da banda de valência de um polímero conjugado, por exemplo Poliacetileno ou Polipirrol, ele salta para o nível intermediário e em seguida para a banda de condução (Figura 2.6).

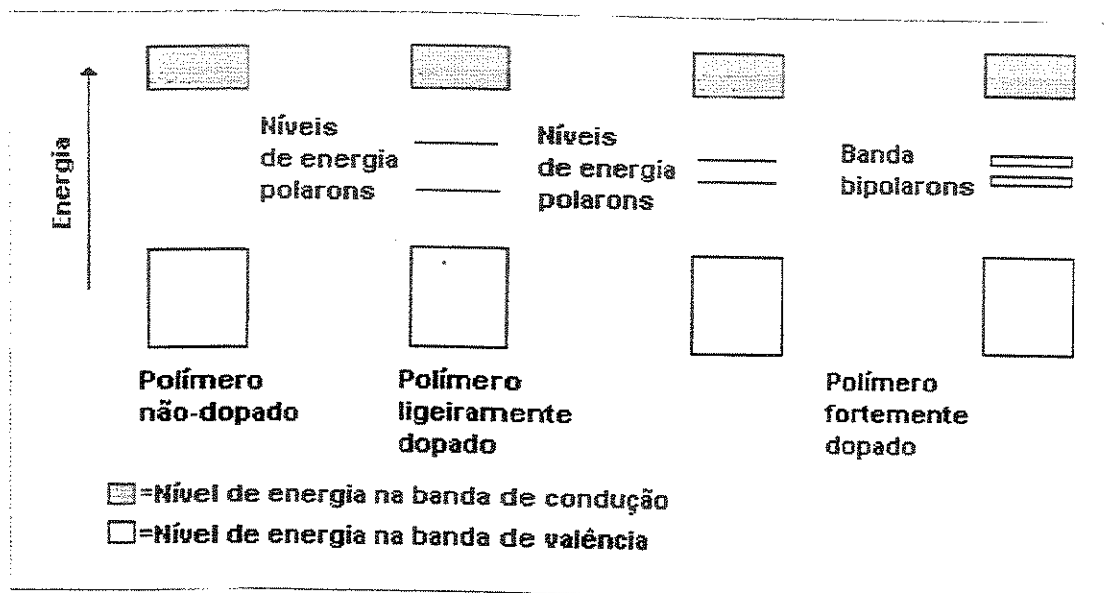


Figura 2.6 - Diagrama do mecanismo de condução elétrica para polímeros.

Na física do estado sólido, um radical catiônico parcialmente deslocalizado sob algum segmento polimérico é denominado “polaron” e se estabiliza pela polarização no meio circundante, possuindo um spin de $\frac{1}{2}$.

Quando um segundo elétron é removido da cadeia polimérica, duas situações são possíveis: uma o elétron é removido de outro ponto da cadeia, formando outro polaron, independente; outro é removido do polaron existente. Neste último caso forma-se um “bipolaron”, definido como um par de cargas (dipolaron) associada a uma forte distorção de retículo polimérico (Figura 2.7).

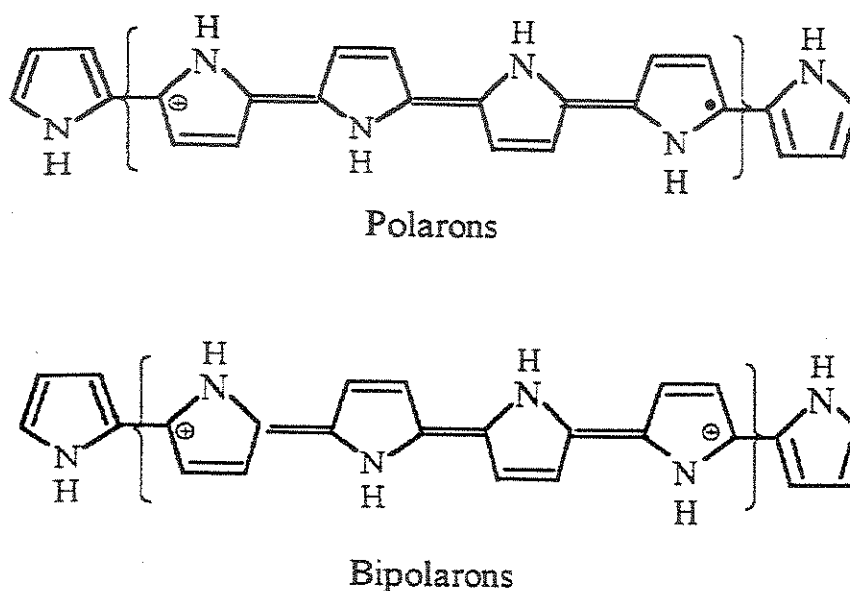


Figura 2.7 – Extensão dos polarons e bipolarons para o Polipirrol.

Os polarons ou bipolarons podem mover-se ao longo da cadeia polimérica por rearranjo das ligações simples e duplas no sistema π - conjugado, quando sob efeito de um campo elétrico.

Estes conceitos, podem explicar também certas mudanças de absorção óptica, observadas em certos polímeros condutores.

Entretanto, esses modelos foram idealizados, assumindo estruturas ideais – KANATZIDIS (1990). Atualmente as estruturas da maioria dos polímeros condutores elétricos, nos estados dopados e não dopados, são desconhecidas e todos os dados mostram que certos polímeros possuem em grande número de defeitos e o grau de polimerização é desconhecido assim como a homogeneidade dos dopantes.

MATVEEVA (1996) estudou, ao nível microscópico, certos polímeros condutores e sugeriu que a condutividade ocorre devido aos “saltos” dos portadores de carga (polarons e bipolarons) entre as cadeias poliméricas (Figura 2.8).

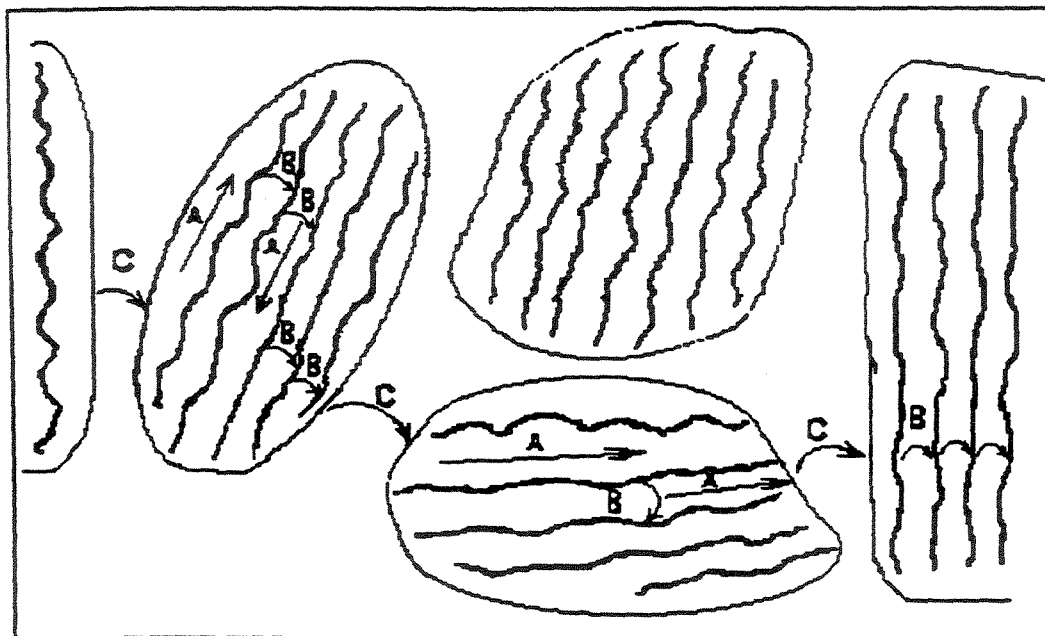


Figura 2.8 – Rede de condutividade nos polímeros onde: A – ao longo da cadeia, B – entre cadeias e C – entre partículas.

Pelo menos três elementos contribuem para a mobilidade dos portadores: o transporte intramolecular, governado pelo deslocamento dos polarons e bipolarons; o transporte intermolecular (entre cadeias) e o contato entre as partículas, governado pelos “saltos” dos portadores de carga.

SHEN e WAN (1998) doparam filmes de PPy com vários dopantes aromáticos e correlacionou cada um com o aparecimento de polarons ou bipolarons nas cadeias do PPy. Assim, tanto o APTS como ADBS e ANS proporcionam aparecimento de polarons e bipolarons, enquanto que para outros tais como, ácido alizadin vermelho (ARA) e ácido 8-hidroxi-7-iodo-5-quinoline sulfônico (ASQ) ocorra condução majoritariamente por bipolarons. Ele introduziu os dopantes solubilizando o PPy com solvente *m*-cresol a 3 %. A morfologia obtida para PPy com APTS e ADBS foi granular enquanto que para PPy com ANS foi fibrilar.

APPEL *et al* (1999) estudou as mudanças de estruturas eletrônicas de filmes de PPy preparados por síntese eletroquímica utilizando como dopantes, Tosilato e phthalicionina sulfato de cobre, onde propôs que o “gap” pode ser mudado dependendo do tipo de dopante utilizado. Tal variação está fundamentada na própria estrutura eletrônica do dopante.

A condutividade elétrica é produto do número de cargas transportadoras (η) e a mobilidade associada a essa carga (q). Quando as cargas transportadas são elétrons ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ C), tem-se que a condutividade é dada por:

$$\sigma = \eta \cdot e \cdot q$$

Pode-se concluir pela equação acima que quando maior o número de elétrons possíveis e quanto mais facilmente estiver ligado às moléculas dos polímeros, maior a condutividade e conseqüentemente maiores as chances do material ser condutor. Isso explica parcialmente o porque de polímeros de cadeias conjugadas, como PPy, PAc e PAni, existe a possibilidade de superposição de orbitais π e onde esses materiais exibem grande capacidade de conduzirem eletricidade, comparado aos polímeros comuns.

No caso de polímeros, pode-se conferir que as propriedades elétricas são apresentadas através de medidas de resistência elétrica. Considera-se dois tipos de resistividade:

A resistividade superficial, dada pela resistência entre duas bordas opostas de um quadrado unitário onde a unidade de resistividade é simplesmente dada em Ω (ohm), ocasionalmente descrita como ohm por cm quadrado (métodos de 4 pontas).

A resistividade volumétrica, dada pela resistência entre lados opostos de um cubo unitário, onde a resistência transversal é independente do tamanho do quadrado (método de 2 pontas ou placas paralelas).

2.5 TÉCNICAS DE MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Várias técnicas são utilizadas para se medir a condutividade elétrica (σ , S/cm) em diversos materiais. As utilizadas em polímeros são comumente utilizadas para semicondutores inorgânicos como silício e germano e cada uma possuem características diversas e sua utilização depende do tipo de condutividade que se quer medir.

2.5.1 Placas paralelas (ou duas pontas)

O sistema consiste de uma fonte de tensão, um eletrômetro (KEITHLEY modelo 610C) para leitura da tensão que passa pela amostra contido em um porta amostra entre dois eletrodos planos e paralelos (área de $1,33 \text{ cm}^2$) (Figura 2.9). A fonte permite a variação com campo elétrico (tensão aplicada) em ambiente de temperatura e umidade controlada. Como a corrente passa pelo interior da amostra, essa técnica mede a condutividade volumétrica (CAMPOMANES (1999, p 39-41)).

A condutividade foi calculada obedecendo a “Lei de Ohm” onde a densidade de corrente (J) é igual ao produto da condutividade (σ) pelo campo elétrico (E):

$$J = \sigma.E = i / A \quad (2.1)$$

Onde:

i = corrente que passa pela amostra (A)

A = área da amostra (cm^2)

A corrente (i) passa pela amostra de área (A). Sabendo-se que o campo elétrico (E) é dado pela razão entre a tensão aplicada (V_0) na amostra de espessura (d), temos:

$$E = V_o / d \quad (2.2)$$

Onde:

V_o = tensão aplicada na amostra (V)

d = espessura da amostra (cm)

Rearranjando a equação, temos:

$$\sigma = (d / A) \cdot (i / V_o) \quad (2.3)$$

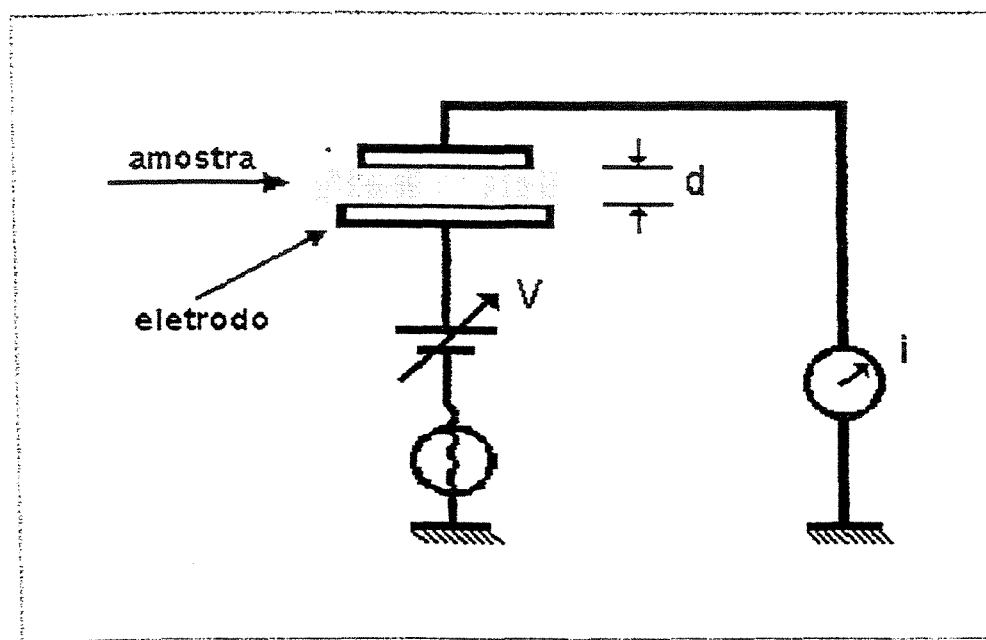


Figura 2.9 – Técnica de placas paralelas

A técnica de placas paralelas permite medidas de amostras com condutividade abaixo de 10^{-8} S/cm e as técnicas de quatro pontas e Coleman para condutividade acima de 10^{-7} S/cm.

2.5.2 Quatro pontas

Esta técnica é utilizada por pesquisadores para medir a resistividade (ρ) de polímeros semicondutores - FREITAS (1999). A geometria geralmente empregada, consiste de quatro pontas de material condutor como ouro, prata, tungstênio, germânio etc, dispostas em linha reta, colocadas entre distâncias geralmente iguais (Figura 2.10). Por essa técnica, mede-se a condutividade superficial do polímero, mas se a superfície e o volume forem suficientemente grandes, pode-se considerar o material como tendo volume semi-infinito - VALDES (1954).

Quando em contato com a superfície do polímero, uma corrente é fornecida (i) através das pontas metálicas externas e a diferença de potencial (V) é medida através das pontas internas.

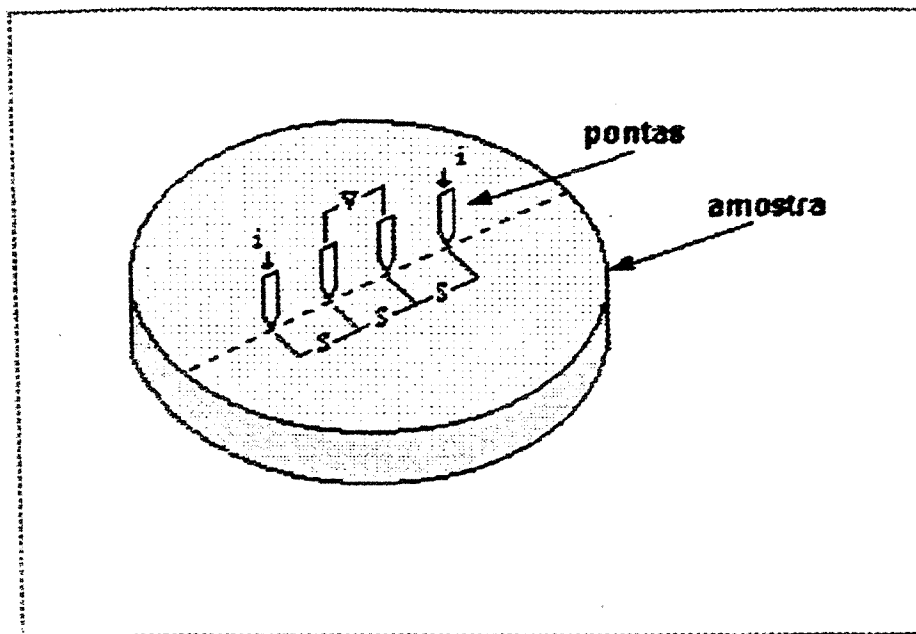


Figura 2.10– Técnicas de quatro pontas

A resistividade é dada por :

$$\rho = (V/i) \cdot (2 \pi \cdot S) \quad (2.4)$$

onde:

V = tensão aplicada (V)

i = corrente (A)

S = distância entre as pontas metálicas (cm)

A condutividade elétrica é então obtida pelo inverso da resistividade:

$$\sigma = 1 / \rho \quad (2.5)$$

Para considerar válida, tem-se de observar alguns requisitos tais como a superfície na qual as pontas se apóiam serem plana e não possuir fenda, o diâmetro de contato entre as pontas e o material deve ser pequeno se comparado a distância entre as pontas, dentre outras relativas a geometria da amostra.

Para alguns polímeros, a técnica de quatro pontas não é muito indicada, pois durante a medida, as pontas exercem uma certa pressão na superfície ocorrendo geralmente distorção, obstrução e diminuição da espessura da amostra, sendo fatores que levam a erros de medidas.

2.5.3 Coleman

Essa técnica é uma derivação da técnica de quatro pontas, onde COLEMAN (1975) desenvolveu para amostras de compostos orgânicos pequenos e frágeis. Utiliza quatro fios, em linha, de ouro ou cobre, colocada sobre a superfície do material a distâncias conhecidas (Figura 2.11).

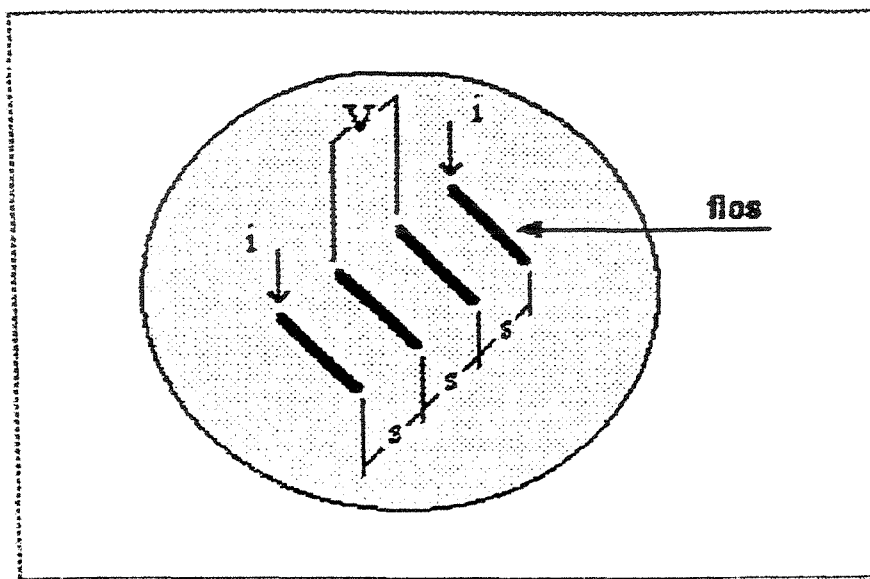


Figura 2.11– Técnica de Coleman (quatro fios)

Aplica-se uma tensão (V) nos fios externos e mede-se a diferença de potencial nos fios internos e a resistividade é dada por:

$$\rho = (V / i) \cdot (S \cdot d) \quad (2.6)$$

Onde:

V = tensão (V)

i = corrente aplicada (A)

S = distância entre os fios (cm)

d = espessura (cm)

A condutividade elétrica é então obtida pelo inverso da resistividade:

$$\sigma = 1 / \rho \quad (2.7)$$

Por esta técnica mede-se a condutividade elétrica superficial nos polímeros e para algumas condições de amostras finas em comparação à distância entre os fios (eletrodos) pode ser considerada como sendo a condutividade volumétrica.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste capítulo são descritos os principais materiais utilizados para a realização dos experimentos, o monômero Pirrol, o fotoiniciador catiônico sal de ferro-areno, dopantes aromáticos sulfonados e solventes utilizados bem como uma descrição do sistema de irradiação UV.

A seguir, são descritos os procedimentos experimentais adotados na preparação das soluções contendo monômero, fotoiniciador e dopantes aromáticos sulfonados. Preparação de amostras do polímero PPy, caracterizações físico-químicas e de condutividade elétrica.

3.1.1 Monômero Pirrol (Py)

Constitui um composto heterogênio que apresenta caráter aromático devido aos elétrons π estarem deslocados no anel. A sua estrutura química foi estabelecida pela IUPAC sendo as posições 2 e 5 como sendo α e α' e 3 e 4 como β e β' .

O monômero Pirrol (Py) (Figura 3.1) é um líquido incolor, porém escurece quando exposto ao ar e sofre decomposição. Na presença de luz pode ocorrer a polimerização. É solúvel na maioria dos solventes, mas apresenta baixa solubilidade em água.

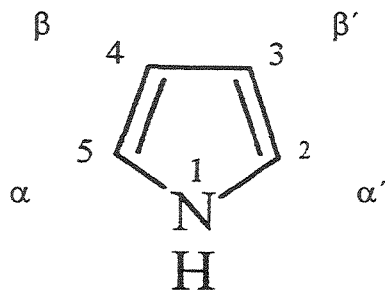


Figura 3.1 – Monômero Pirrol (Py)

Características Físico-Químicas:

Fornecedor: ALDRICH

Peso molecular: 67,09 g/mol

Teor de pureza: 98 %

Ponto de fusão: 23 °C

Ponto de ebulição: 131 °C

densidade específica: 0,967 g/cm³

3.1.2 Fotoiniciador

O sal de ferroareno (n^5 -2,4-ciclopentadieno-1-il)[(1,2,3,4,5,6,n)-(1-metiletil)-benzeno]-ferro(1+)-hexafluorfosfonato(1-), (Ciba Geigy – Brasil) cujo nome comercial é Irgacure 261 (Figura 3.2).

O Irgacure 261 apresenta-se sob a forma de pó amarelo cristalino e é solúvel no monômero e em alguns solventes orgânicos.

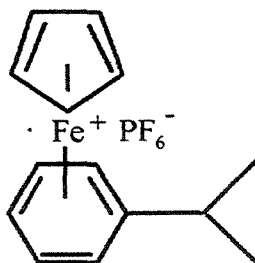


Figura 3.2 – Fotoiniciador sal de ferro-areno (Irgacure 261).

Características Físico-Químicas:**Fornecedor:** ALDRICH**Peso molecular:** 386,1 g/mol**Teor de pureza:** 99,5 %**Ponto de ebulição:** 85 - 88 °C**Densidade específica:** 1,6 g/cm³**3.1.3 Dopantes aromáticos**

Algumas substâncias são adicionadas para melhorar as propriedades elétricas do polímero PPy. Os dopantes utilizados foram:

1) Ácido p-toluenosulfônico (APTS) (Figura 3.3)**Fabricante:** Aldrich**Fórmula química:** CH₃C₆H₄SO₃H**Teor de pureza:** 98,5 %**Peso molecular:** 190,22 g/mol**Temperatura de fusão:** 103 – 106 °C**Figura 3.3** Ácido p-toluenosulfônico (APTS)**2) Ácido naftalenosulfônico (ANS) (Figura 3.4)****Fabricante:** Sigma**Fórmula química:** C₁₀H₇SO₃Na**Teor de pureza:** 90 %**Peso molecular:** 230,22 g/mol**Figura 3.4** Ácido naftalenosulfônico (ANS)

3) Ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS) (Figura 3.5)

Fabricante: Sigma

Fórmula química: $C_{12}H_{15}C_6H_4SO_3Na$

Teor de pureza: 80 %

Peso molecular: 348,48 g/mol

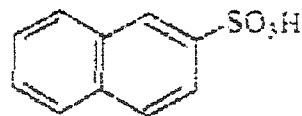


Figura 3.5 Ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS)

3.1.4 Solventes

Foi utilizado metanol para lavagem e síntese do polímero. Solventes THF e Acetona para solubilização dos dopantes aromáticos na preparação de solução para polimerização.

3.1.5 Sistema de irradiação de luz ultravioleta (UV)

O equipamento consiste basicamente por uma lâmpada de alto vapor de mercúrio de marca PHILIPS modelo HPL-H de potência nominal de 1000 W, alojada no interior de uma câmara refletora fornecendo irradiação UV e luz visível. A amostra a ser irradiada é colocada em placas de pétri logo abaixo da fonte de luz, conforme figura 3.6.

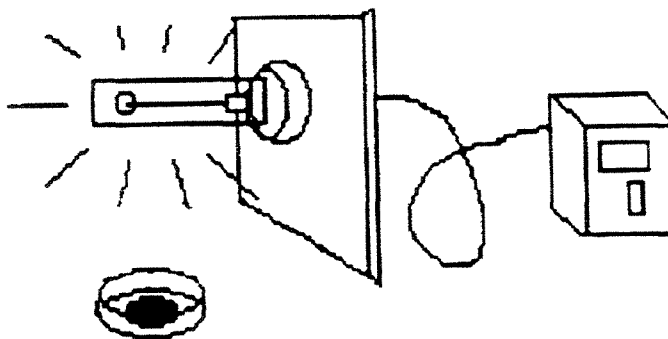


Figura 3.6 Esquema de equipamento de radiação UV.

O tempo de exposição e conseqüentemente a dose de irradiação podem ser controlados diretamente.

Devido a toxicidade dos vapores liberados, todo o sistema é montado numa capela própria contendo um sistema de exaustão, minimizando o efeito do aquecimento ambiente provocado pela lâmpada. A figura 3.7 mostra um gráfico da temperatura em função do tempo durante a radiação de UV pela lâmpada, tomada a uma distância de 15 cm (posição esta onde as amostras serão colocadas a serem irradiadas).

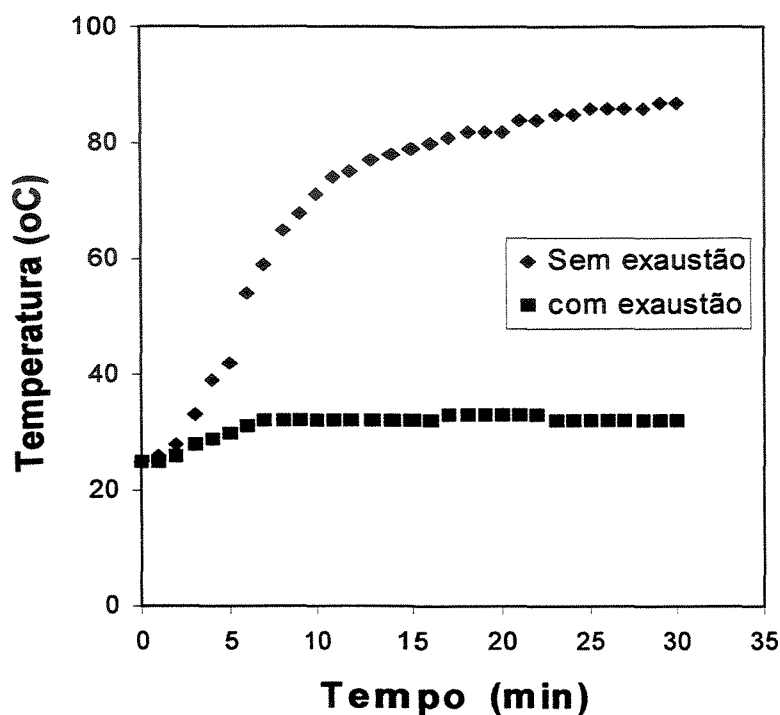


Figura 3.7 – Temperatura em função do tempo de exposição da lâmpada com (■) e sem exaustão (♦).

Embora as reações de síntese ocorram por tempo relativamente curto, após ligada, é esperado cerca de 15 minutos para que a lâmpada se estabilize e só então as soluções contendo monômero, fotoiniciador e/ou dopante são expostas. O tempo de reação é controlado desligando-se a lâmpada. Todas as amostras foram sintetizadas com o sistema de exaustão ligado onde a temperatura na região das amostras atingiu média de 32 °C e portanto o efeito de temperatura foi minimizado.

3.2 METODOLOGIA

A seguir, são descritos os procedimentos experimentais adotados na preparação das soluções contendo monômero, fotoiniciador e dopantes aromáticos. Preparação de amostras do polímero PPy, caracterizações físico-químicas através de técnicas de espectroscopia de infra-vermelho por reflectância atenuada (FTIR/ATR), análise termogravimétrica (TGA), análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise granulométrica além de análises de condutividade elétrica.

3.2.1 Preparação da solução monomérica

O monômero Pirrol foi destilado sob pressão reduzida e armazenado a baixas temperaturas para que não ocorra nenhuma reação de polimerização.

A taxa molar do fotoiniciador foi tomada como indicada por CAMPOMANES (1999, p 32) onde apresentou os melhores resultados de condutividade elétrica. Foram sugeridos por THIEBLEMONT *et al* (1993) e MEYER (1986) três taxas molares $[Fot]/[Py]$ = 2,3 , 1,0 ou 0,1. Portanto a taxa molar de trabalho foi escolhida como sendo 0,1 que corresponde à concentração de fotoiniciador de $[Fot] = 0.6$ M.

O fotoiniciador sendo solúvel no monômero, foi adicionado diretamente neste.

3.2.2 Concentração dos dopantes

Tendo em vista que os dopantes são praticamente insolúveis no monômero Pirrol, foi necessário solubilizá-los em solvente orgânico THF e em seguida adiciona-los na solução contendo monômero mais fotoiniciador.

A concentração de dopante foi escolhida tendo em vista os melhores resultados obtidos por CAMPOMANES (1999, p 32-33) e sugeridos por THIEBLEMONT *et al* (1993), onde:

$$\frac{[dop]}{[Py]} = 0,3 \quad (3.1)$$

$$[dop] = \frac{w_{dop} \cdot \% \text{ pureza}}{PM_{dop} \cdot V} \quad (3.2)$$

$$w_{dop} = \frac{0,3[dop]PM_{dop} \cdot V}{\% \text{ pureza}} \quad (3.3)$$

onde:

[dop] = concentração do dopante (mol/l)

[Py] = concentração do monômero (mol/l)

w_{dop} = massa do dopante (g)

PM_{dop} = peso molecular do dopante (g/mol)

% pureza = pureza do dopante (%)

V = volume de solução (l)

3.2.3 Síntese do Polipirrol (PPy)

As soluções contendo monômero Pirrol, adicionadas do fotoiniciador e dopantes são colocadas em placas de pétri e estas colocadas sob a lâmpada UV por tempos determinados que variaram de 5 a 15 minutos.

À medida que ocorre a polimerização há o aparecimento de um pó preto. Após o término da polimerização a solução é filtrada separando-se o pó que é lavado com metanol para retirada de excesso de monômero e fotoiniciador. Em seguida o material é secado em estufa a vácuo por 24 horas a 70 °C. O pó é acondicionado em dessecadores com atmosfera inerte para minimizar oxidação com o ar e efeito da umidade.

3.2.4 Caracterização físico-química do Polipirrol (PPy)

A seguir, são descritas as técnicas, utilizadas para caracterização do polímero PPy através de espectroscopia de infra-vermelho por reflectância atenuada (FTIR/ATR), análise termogravimétrica (TGA), análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise granulométrica.

3.2.4.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR/ATR)

Foi utilizado aparelho de análise de espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) marca PERKIN ELMER equipado com acessório de reflectância atenuada (FTIR-ATR) espectrometer NICOLET, modelo PROTEGE 460 utilizado para identificar amostras espessas que não podem ser caracterizadas pela IR de transmissão, pertencente ao laboratório do departamento de tecnologia de polímeros da faculdade de engenharia química da UNICAMP (DTP/FEQ/UNICAMP).

Análise FTIR/ATR é utilizada para acompanhar mudanças relativas na caracterização de polímeros. Essa técnica foi usada para identificar o Polipirrol, monômero residual e fotoiniciador.

Foi feita análise prévia do ar para descontar os sinais de CO₂ e H₂O (umidade do ar). O equipamento trabalha com feixe simples e a faixa de análise foi de 4000 a 400 cm⁻¹.

Amostras do polímero sintetizado foram prensadas em moldes sob pressão de 7 toneladas/cm² em 1 minuto, formando pastilhas com espessura de 0,5 mm e diâmetro de 1 cm para posterior caracterização.

3.2.4.2 Análises termogravimétricas (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento da marca PERKIN-ELMER modelo SPECTRUM 2000 pertencente ao laboratório do departamento de tecnologia de polímeros da faculdade de engenharia química da UNICAMP (DTP/FEQ/UNICAMP), onde as amostras foram aquecidas de 15 a 600°C com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto sob atmosfera inerte de nitrogênio.

Foram comparadas as estabilidades térmicas de diferentes amostras e também análise residual.

3.2.4.3 Análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Análises complementares do comportamento térmico foram feitas num equipamento TA Instruments modelo DSC 2020 pertencente ao laboratório do departamento de tecnologia de polímeros da faculdade de engenharia química da UNICAMP (DTP/FEQ/UNICAMP), em intervalo de temperatura de 25 a 350 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto em atmosfera inerte de nitrogênio.

3.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura onde foi utilizado microscópio de marca LEICA modelo LEO 440i pertencente ao laboratório de uso comum da faculdade de engenharia química da UNICAMP (FEQ/UNICAMP).

As amostras, em forma de pó, foram metalizadas e as estruturas foram registradas com ampliação de até 15 000 vezes.

3.2.4.5 Análise granulométrica

As análises para tamanho de partículas foram feitas no Mastersizer marca MALVERN modelo S – MAM 5005 onde um feixe de laser varre uma suspensão contendo água destilada juntamente com a amostra em forma de pó. Uma lente registra diâmetro de partículas variando de 0,03 A 800 µm.

3.2.5 Caracterização de condutividade elétrica

Foi utilizada a técnica de placas paralelas sob condições ambientais isenta de umidade onde o sistema é composto por uma fonte de tensão modelo TCH 30005 - Tectrol, um eletrômetro do estado sólido marca KEITHLEY modelo 610C para medir a corrente no estado estacionário que passa pela amostra, medidor de voltagem marca ANALOG modelo 3513 para controle da tensão aplicada pertencente ao laboratório do departamento de tecnologia de polímeros da faculdade de engenharia química da UNICAMP (DTP/FEQ/UNICAMP).

Foram obtidas pastilhas circulares sob pressão do pó de PPy em molde a 7 ton/cm^2 em 1 minuto e garantido que todas as pastilhas sempre tivessem diâmetro maior do que o diâmetro do eletrodo menor para o sistema de placas paralelas, conforme descrito no capítulo 2, item 2.5.1.

As espessuras das pastilhas foram medidas por um micrômetro de marca Mitutoyo alcançando em média 0,5 mm.

3.2.6 Estudo da condutividade elétrica em função do tempo

Estudou-se a estabilidade da condutividade elétrica do Polipirrol com e sem dopantes em função do tempo de armazenagem que variou de 30 a 80 dias. As amostras foram armazenadas em dessecador sob condições ambientes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INTRODUÇÃO

Apresentam-se a seguir os resultados experimentais obtidos neste trabalho, os quais visam estudar a síntese fotoquímica do PPy em função de dose de irradiação, concentração de fotoiniciador e de dopantes, bem como estudar as características físico-químicas do polímero formado e também o comportamento da condutividade elétrica.

No item 4.2 é apresentada a influência da concentração molar do monômero na polimerização, enquanto que no item 4.3 é apresentada a influência da dose de irradiação ultravioleta na polimerização. O item 4.4 mostra a caracterização térmica do PPy e o efeito da adição de dopantes na estabilidade do PPy. No item 4.5 é mostrada a influência do tamanho de partículas através de técnicas para se medir diâmetro de partículas como análise granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). E por fim, no item 4.6 e 4.7 é mostrada a caracterização da condutividade elétrica do PPy sem e com dopantes e a estabilidade dessa condutividade ao longo do tempo sob condições ambiente.

4.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO MONÔMERO NA OBTENÇÃO DO PPy

Esse estudo visa encontrar melhores concentrações de fotoiniciador a fim de se obter maior conversão de PPy. Variou-se a concentração do fotoiniciador de 0,2 a 0,8 moles com tempo de irradiação de 15 minutos para mesma quantidade de monômero.

A figura 4.1 apresenta resultados em espectroscopia de infravermelho (FTIR/ATR) para o PPy puro, sem dopantes. De acordo com a literatura (SKOTHEIM (1986)) o PPy apresenta absorções de infravermelho ao redor das linhas 898 para CH, 1173, 1313 e 3400 cm^{-1} para o NH. ao redor de 840 cm^{-1} esta associado ao PF_6^- (RABEK *et al* (1992)).

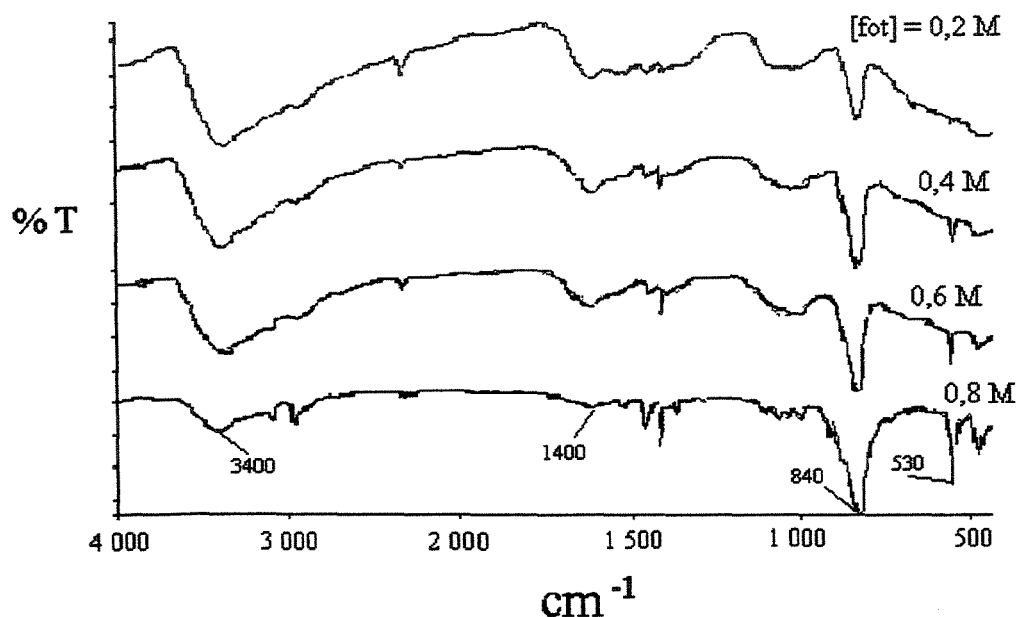


Figura 4.1 - Espectroscopia em infravermelho de amostras de PPy, preparadas para vários valores (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 M) de concentrações de fotoiniciador (Irgacure 261).

Em nossos dados observam-se modificações na quantidade de infravermelho absorvida nas linhas situadas ao redor de 530, 800, 1100, 1400 e 3400 cm^{-1} .

Assim, os valores 1100, 1400 e 3400 cm^{-1} , indicam a presença de Polipirrol nas amostras. Observa-se também que com aumento da concentração de fotoiniciador, ocorre aumento na absorção em 1400 cm^{-1} (PPy). Em torno de 840 cm^{-1} esta relacionado com o fotoiniciador (PF_6^-) indicando que a lavagem não retirou totalmente o fotoiniciador.

O rendimento da síntese de PPy, em porcentagem, em função da concentração do fotoiniciador é mostrado na figura 4.2.

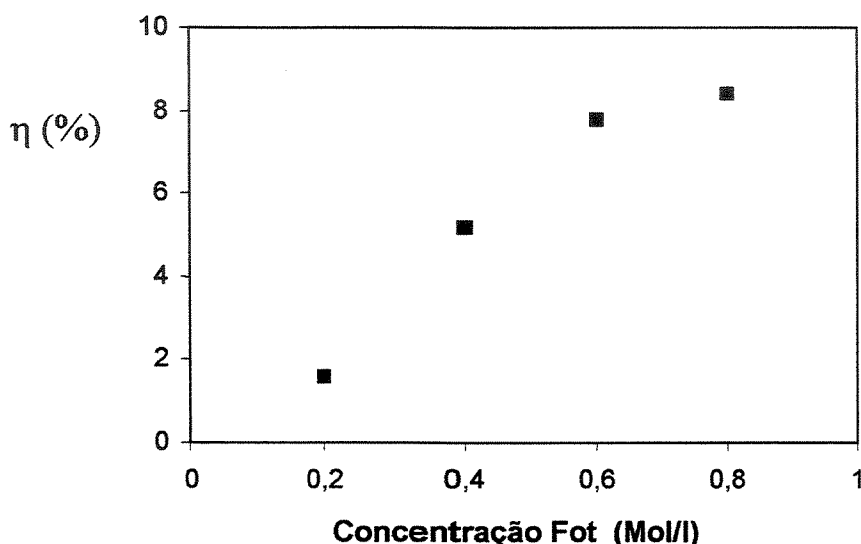


Figura 4.2 – Rendimento (η) do PPy em função da concentração de fotoiniciador.

A quantidade de PPy formada tende a aumentar (não linearmente) com o aumento da concentração do fotoiniciador (RABEK (1992) e CAMPOMANES (1999, p 45-48). No entanto, vê-se na figura 4.2 que ao redor da $[\text{fot}] = 0,6$ moles/l obtém-se um ótimo rendimento de produção de PPy, ou seja, para valores abaixo deste o η é pequeno e acima de 0,6 moles/l o valor é muito pequeno.

4.3 INFLUÊNCIA DA DOSE UV

A figura 4.3 apresenta os valores da massa de PPy puro obtida na polimerização em função da dose de UV. A concentração de fotoiniciador foi a mesma para todas as amostras ($[fot] = 0,6 \text{ M}$). A dose de radiação ultravioleta é tomada pelo tempo que a solução fica sob a lâmpada.

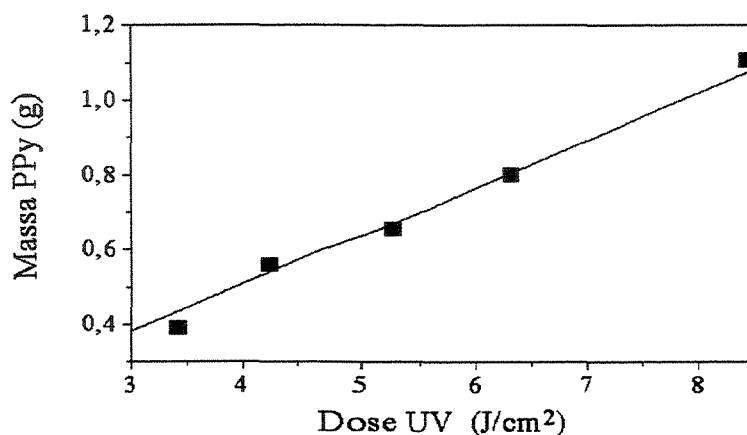


Figura 4.3 – Massa de PPy em função da dose de radiação UV (J/cm^2)

No intervalo estudado, observa-se que a massa de PPy obtida é proporcional a dose de irradiação aplicada.

Durante a polimerização, observou-se (a olho nú) o aparecimento de pó de cor negra na superfície da solução, fato este que pode estar contribuindo para baixar o rendimento, pois essa camada escura pode estar dificultando a passagem de irradiação UV para o interior da solução. O PPy formado apresenta-se sob a forma de grãos finos extremamente rígidos.

Como mostrado no capítulo 3, item 3.1.5, a temperatura gerada no sistema pode ter alguma influência enquanto que não foi investigado a influência da luz infra-vermelha e visível pelo fato da dificuldade de se encontrar um filtro adequado que bloqueie essas irradiações.

4.4 EFEITO DA PRESENÇA DE DOPANTES NA ESTABILIDADE TÉRMICA DO PPy

A figura 4.4 apresenta resultados de análise termogravimétrica obtidos para amostras de Polipirrol puro e com os dopantes ADBS, ANS e APTS, preparadas com concentração de fotoiniciador em 0,6 M (segundo a Eq. 3.1) e de tempo de irradiação de 15 minutos. As amostras foram aquecidas de 15 a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

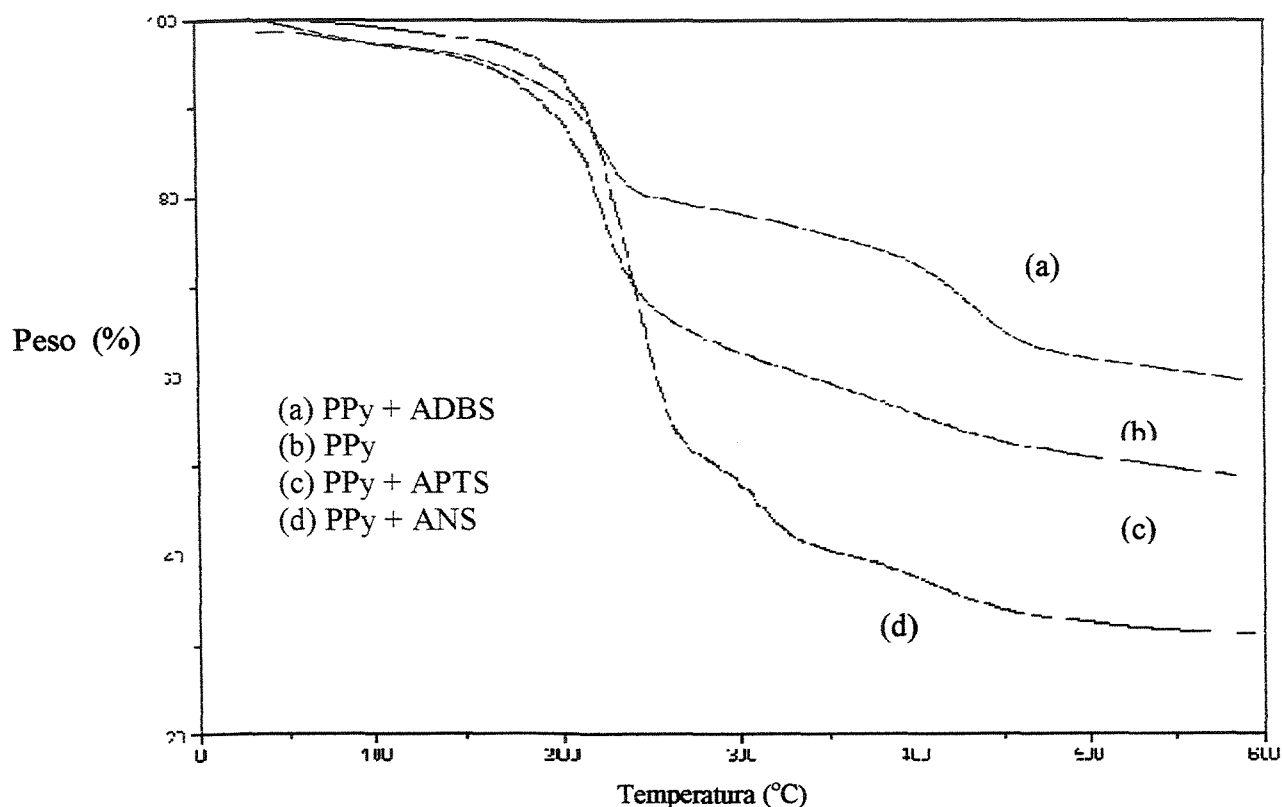


Figura 4.4 – Termogramas do PPy/ADBS (a), PPy puro (b), PPy/APTS (c) e PPy/ANS (d)

Tabela 4.1 – Temperatura de perda de massa durante a degradação e porcentagem de resíduo a 600°C para PPy puro, PPy/dop e dop.

Material	Temp. Degradação (°C)*	Resíduo a 600°C (%)
PPy puro	218	50
PPy + ADBS	220	64
PPy + ANS	234	32
PPy + APTS	245	34
ADBS	449	46
ANS	429	55
APTS	248	10

* Método da primeira derivada

Para todas as amostras observa-se boa estabilidade até cerca de 200 °C, a partir do qual ocorre perda gradual da massa apresentando percentual significativo de resíduo a 600 °C. Observou-se que para amostras de PPy com dopantes, apresentaram várias fases de perda de massa indicando várias fases de decomposição relacionadas possivelmente aos dopantes.

Observou-se que os dopantes, por apresentarem temperaturas de degradação elevadas, conferem ao PPy melhoria na estabilidade térmica (Tabela 4.1). Amostra do polímero com APTS mostrou ser mais estável onde a temperatura de perda de massa durante a degradação foi de 245 °C, como com menor porcentagem de resíduos a 600 °C (34%) e a amostra com ADBS apresentou maior porcentagem de resíduos a 600 °C (64%), mostrado na tabela 4.2.

Para as diferentes misturas, observou-se uma pequena perda de massa inicial referente à umidade e em torno de 200 °C, inicia-se a decomposição das estruturas poliméricas e aparecimento de uma etapa intermediária devido à degradação dos dopantes (Figura 4.4: a, c e d).

A figura 4.5 apresenta os resultados de calorimetria diferencial exploratória (DSC) para amostras de PPy, preparadas com concentração de fotoiniciador em 0,6 M e densidade de tempo de irradiação de 15 minutos. Desta figura observa-se um pico endotérmico ao redor de 127 °C, o qual deve estar associado a volatilização do fotoiniciador, água e outros aditivos (estabilizantes, solventes) residuais do monômero Pirrol. Pois de acordo com a

literatura temperatura de transição vítrea do PPy pode ocorrer ao redor de 350 °C (SKOTHEIM (1986)), sendo que este valor depende muito da técnica utilizada para obter o polímero (química, eletroquímica, fotoquímica), como também das condições de preparação, envolvendo o fator de pureza do monômero, o qual pode depender tanto da procedência (fabricante) quanto do lote (data de fabricação).

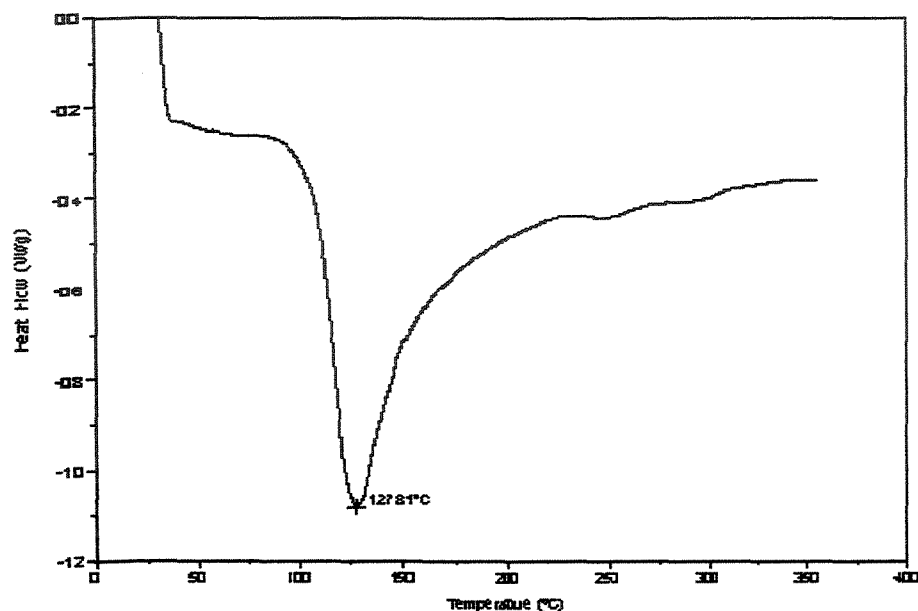


Figura 4.5 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para amostras do polímero PPy, preparado por síntese fotoquímica (radiação UV).

4.5 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA

O método de análise granulométrica consiste em adicionar partículas que se quer determinar em um líquido no qual ela seja totalmente insolúvel, no caso do PPy o líquido é água destilada. Água destilada e PPy são agitados num recipiente formando uma suspensão, que passa, através de sucção, por um feixe de raios-laser e um sistema de lentes onde são medidas todas as partículas. Um programa de análise determina a distribuição de diâmetro de partículas.

A figura 4.6 mostra resultado de análise de granulometria do PPy puro na forma de pó em água destilada.

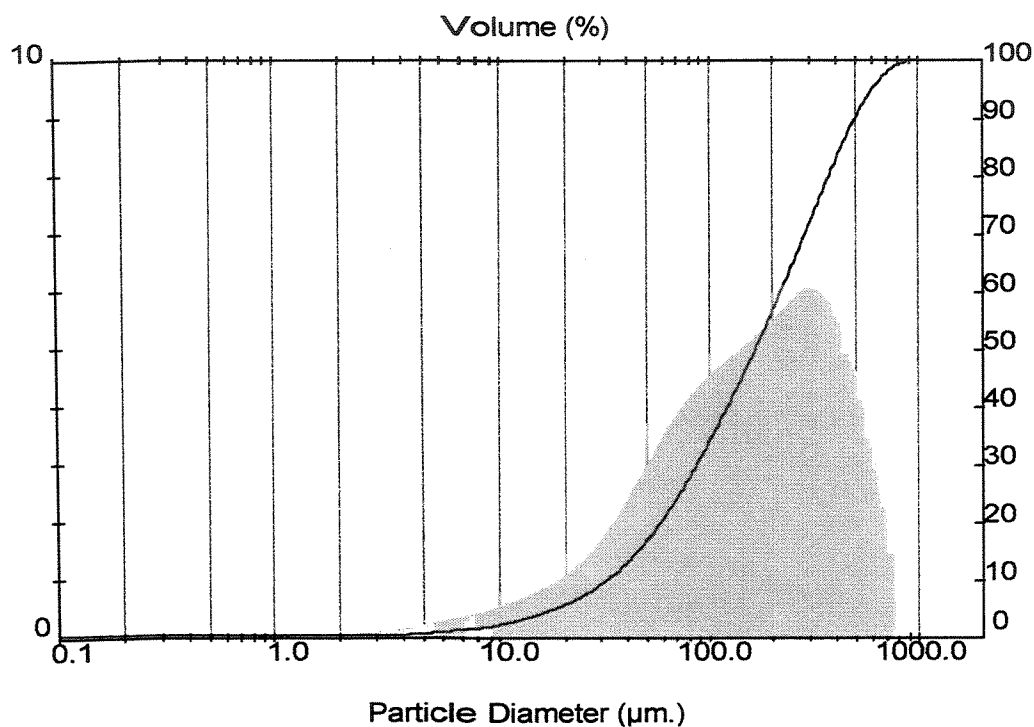


Figura 4.6 Distribuição de diâmetro de partícula para PPy puro

Apresentou distribuição larga, não simétrica, de tamanho de partículas e o diâmetro médio de partícula foi da ordem de 200 µm.

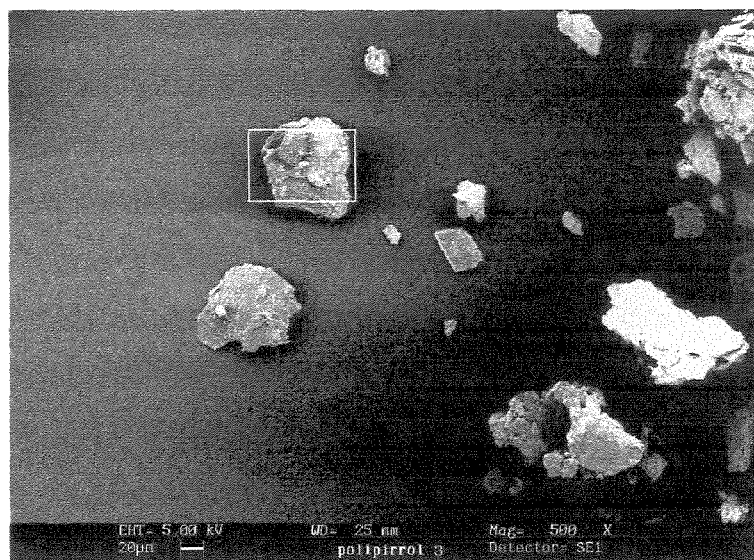
ZOPPI *et al* (1994) obteve um PPy na forma de filme sob síntese eletroquímica (considerando o filme um aglomerado de “pequenas” partículas, com diâmetro médio de partículas da ordem de 2,9 μm).

A partir de microscopia eletrônica de varredura (SEM) obteve-se micrografias das partículas de PPy formado bem como da superfície foram analisadas por microscopia eletrônica exploratória (SEM). A figura 4.7 (A) mostra duas ampliações de uma mesma partícula de diâmetro da ordem de 100 μm .

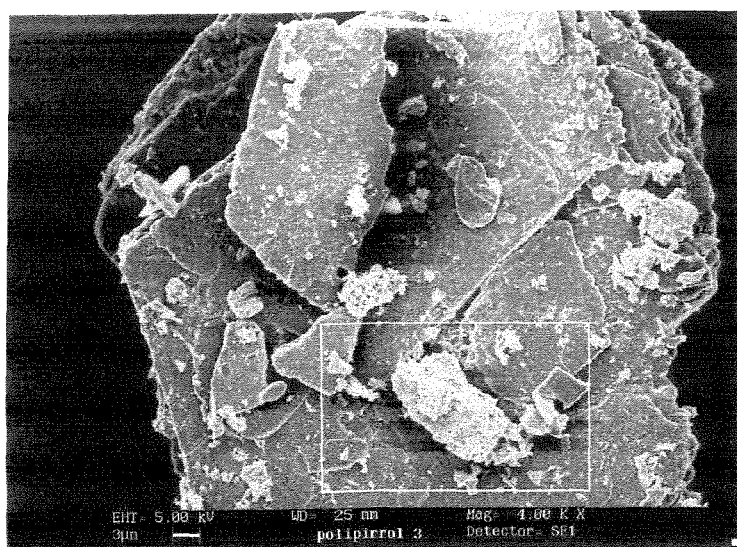
Pode-se observar que ocorre formação de aglomerados de pequenas partículas em torno de partículas maiores (Figura 4.7 (B) e (C)).

Pela figura 4.8 (A) foi observado irregularidade de superfície (formação de aglomerados) se comparados a figuras 4.8 (B) que corresponde a micrografia de superfície de PPy com LiClO_4 onde DEMOUSTIER *et al* (1998) usaram síntese química. A figura 4.8 (C) corresponde ao preenchimento de PPy nos poros de membranas de Policarbonato (PC) por síntese química e observa-se certa homogeneidade na superfície.

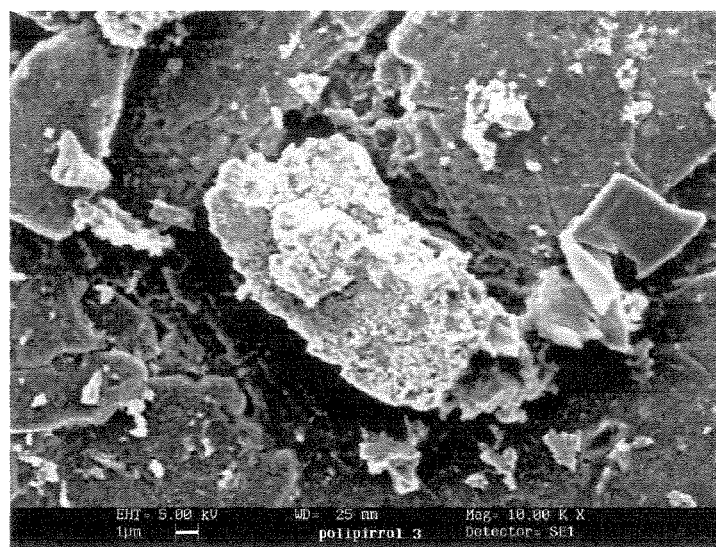
Na figura 4.9 (A) é mostrado filme de PPy dopado com APTS sob síntese eletroquímica por ZHAO, PRICE e WALLACE (1998). Mostra homogeneidade com tamanho de partículas da ordem de 10 μm . A figura 4.9 (B) mostra PPy dopado com dodecilsulfonato (DS) com tamanho de partículas da ordem de 40 μm .



(A) 500 X

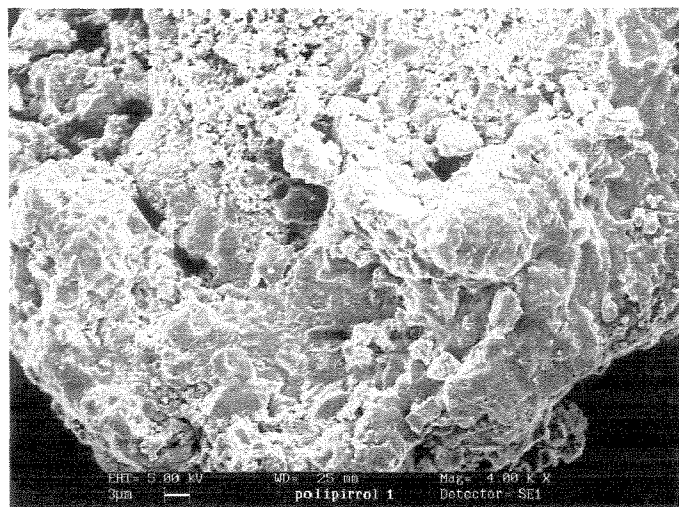


(B) 4 000 X

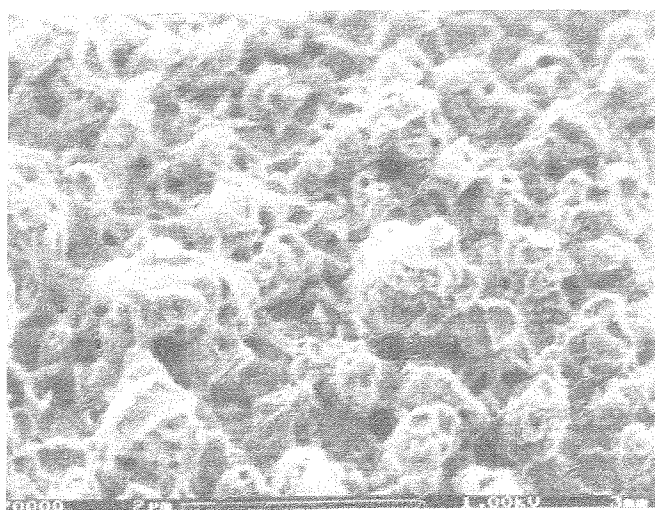


(C) 15 000 X

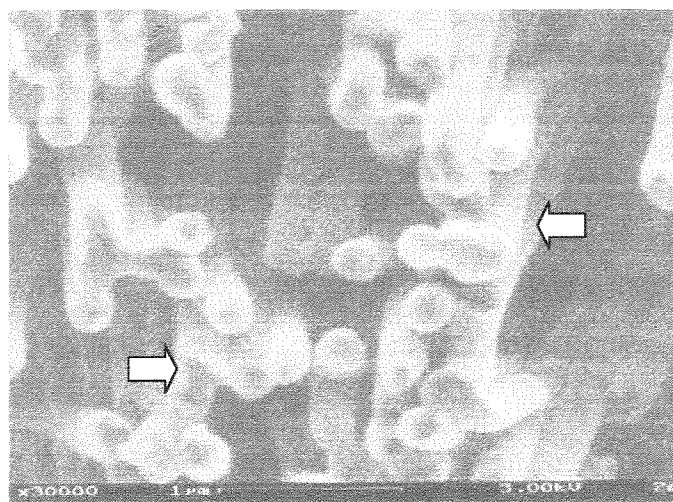
Figura 4.7 Micrografia do PPy puro, ampliada (A) 500 X, (B) 4 000 X e (C) 15 000 X



(A) Síntese fotoquímica, 4 000 X



(B) 20 000 X

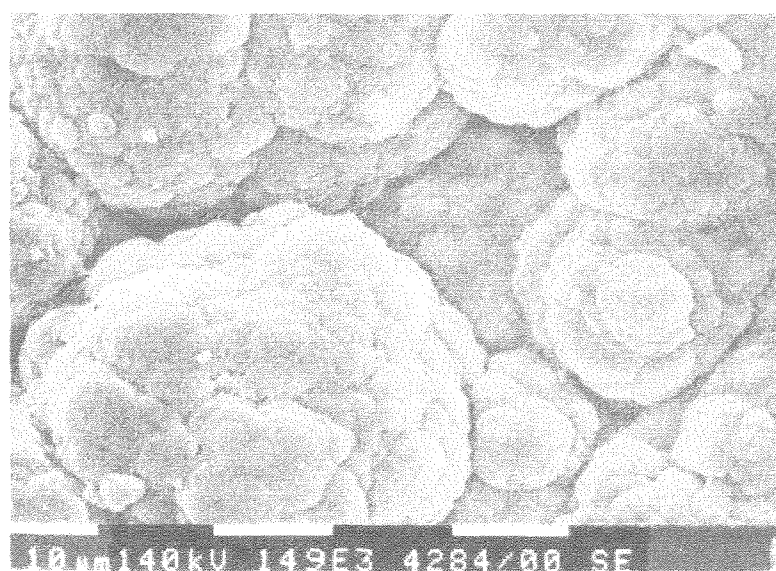


(C) 30 000 X

Figura 4.8 - PPy puro obtido por síntese fotoquímica, 4 000 X (A), PPy por síntese química, 20 000 X (B) e nanotubos de PPy por síntese química, 30 000 X (C) – DEMOUSTIER (1998).



(A) 15 000 X



(B) 15 000 X

Figura 4.9 Micrografia de filme de PPy/APTS via síntese eletroquímica ampliada 15 000 X (A) e PPy/DS 15 000 X (B), ZHAO (1998)

4.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os valores de condutividade elétrica (σ , S/cm), medidos com a técnica de placas-paralelas (SINÉZIO (1990)), para amostras de PPy obtidos via síntese fotoquímica variando a dose de radiação ultravioleta aplicada estão mostrados na figura 4.10, fixando-se a concentração de fotoiniciador em 0,6 M. Tais resultados mostram que a condutividade tende a aumentar com o aumento da densidade de dose da radiação UV utilizada na síntese. No entanto, comparando o maior valor de condutividade aqui alcançado (10^{-8} S/cm) com valores encontrados na literatura (RABEK *et al* (1992)), nossos valores são inferiores em cerca de 3 ordens de grandeza.

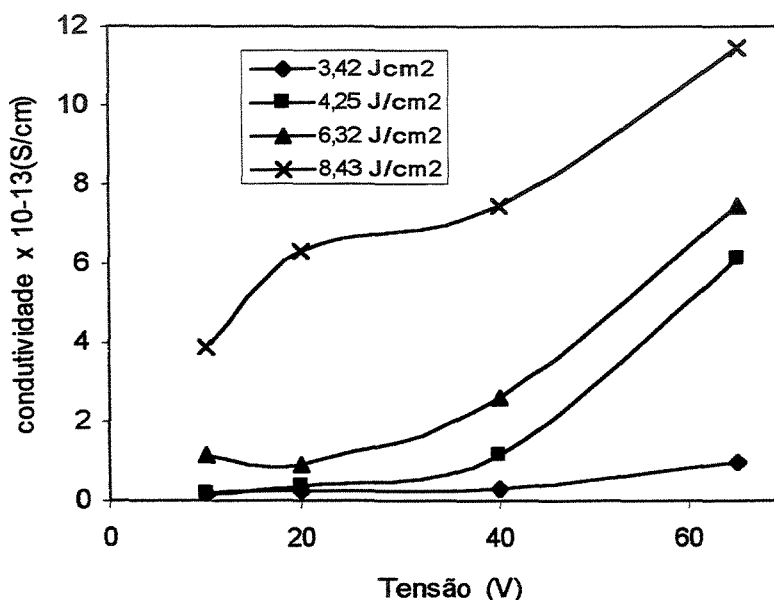


Figura 4.10 - Valores de condutividade elétrica (σ , S/cm), em função da densidade de dose de radiação UV, para o polímero PPy obtido via síntese fotoquímica (concentração de fotoiniciador = 0,6 M).

Estudos preliminares de condutividade mostram que ela sofre uma variação em função da voltagem aplicada sobre os corpos de prova do PPy (Figura 4.10). Observa-se que a condutividade aumenta de maneira praticamente de maneira linear após uma certa tensão aplicada. Para tensões baixas a variação também foi pequena. Este resultado é

bastante interessante uma vez que se pode dizer que o PPy formado pode atingir comportamento de semicondutor ou condutor segundo a voltagem a que são submetidos. Em outras palavras, apresenta-se como material inteligente capaz de modular suas propriedades, mudando de comportamento conforme o estímulo recebido do meio das condições a que é submetido. Sendo essas características bem apreciadas para uso como sensores elétricos.

Tabela 4.2 – Condutividade elétrica média para PPy puro e com dopantes.

Material	Condutividade (S/cm ⁻¹)
PPy puro	$9,0 \times 10^{-12}$
PPy + ADBS	$6,5 \times 10^{-10}$
PPy + ANS	$9,0 \times 10^{-11}$
PPy + APTS	$1,3 \times 10^{-10}$

A tabela 4.2 mostra a condutividade do Polipirrol puro e com diferentes dopantes obtida por técnica de placas paralelas sob tensão aplicada de 100 V. Observou-se que a condutividade elétrica do Polipirrol puro é da ordem de 10^{-12} S/cm e que a adição de dopantes na síntese aumenta a condutividade, sendo este aumento maior para o PPy dopado com ADBS e APTS do que para ANS. CAMPOMANES (1999, p 109) utilizou dopantes para sintetizar PPy, via síntese fotoquímica, em filmes de PVA e observou resultados semelhantes.

Quanto ao ANS, por possuir dois grupos alifáticos, resulta num maior impedimento estérico e, portanto numa menor condutividade elétrica.

CAMPOMANES (1999, p 22-23) observou também que a condutividade elétrica de certos polímeros condutores depende do tipo da técnica de síntese utilizada e da morfologia, obtendo melhores resultados para polímeros obtidos na forma de fibras e filmes do que na forma de pó.

O tamanho e a forma das partículas influenciam na confecção de corpos de prova para análise de condutividade elétrica – CAMPOMANES (1999, p 100-109), pois partículas irregulares e muito duras, como o PPy formado, dificultam a compactação e

conseqüentemente impedem que ocorram os “pulos” (hooping) dos portadores de carga entre as partículas, ou seja, a condutividade torna-se menos eficiente.

4.7 ESTABILIDADE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A figura 4.11 mostra o decaimento da condutividade elétrica do Polipirrol puro e com dopantes. Num período inicial, o PPy puro apresenta um rápido decaimento, enquanto que com dopantes apresentaram perda gradual da condutividade elétrica LEE e SONG (2000).

Foi observado que a adição de dopantes aromáticos sulfonados melhoram a condutividade elétrica do Polipirrol, mas apenas para tempos relativamente curtos.

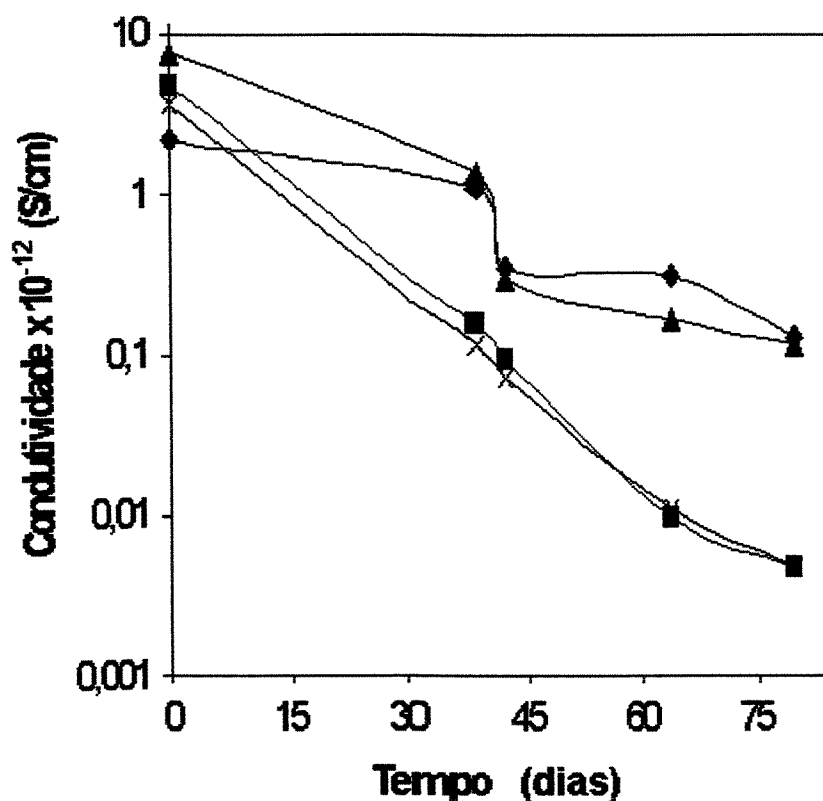


Figura 4.11 - Condutividade elétrica do PPy puro (◆), PPy/PTSA (■), PPy/NSA (▲) e PPy/DBSA (x).

Observa-se que PPy dopado com ADBS apresentou melhores resultados para tempos curtos do que os dopados com APTS e ANS.

Pode-se dizer que os materiais apresentam um comportamento exponencial da diminuição da condutividade elétrica.

BENSEDDIK *et al* (1995) demonstrou, para compósitos de PPy/PVA com FeCl_3 , que essa queda da condutividade pode estar associada a oxidação pelo oxigênio do ar.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Dos resultados até então encontrados referentes ao estudo das propriedades elétricas e das características físico-químicas do polímero Polipirrol obtido por síntese fotoquímica, pode-se concluir que:

- ⇒ A quantidade de PPy depende da concentração do fotoiniciador (Irgacure 261);
- ⇒ A condutividade obtida para o PPy puro é da ordem de 10^{-12} S/cm. Para o PPy com ADBS foi de da ordem de 10^{-10} S/cm com ANS da ordem de 10^{-11} S/cm e com APTS da ordem de 10^{-9} S/cm.
- ⇒ O PPy possui boa estabilidade térmica até cerca de 200 °C e a partir deste valor de temperatura sofre perda de massa, porém tem um residual de 50% da massa inicial até cerca de 600 °C;
- ⇒ Os dopantes, por apresentarem temperaturas de degradação elevadas, conferiram ao PPy melhoria na estabilidade térmica. Amostra com APTS mostrou ser mais estável, onde a temperatura de perda de massa durante a degradação foi de 245 °C, como com menor porcentagem de resíduos a 600 °C (34%) e a amostra com ADBS apresentou maior porcentagem de resíduos a (64%).
- ⇒ O PPy formado apresenta larga distribuição de tamanho de partículas com diâmetro médio da ordem de 200 μ m.
- ⇒ Partículas pequenas se aglomeram em partículas maiores. O PPy puro apresentou irregularidades na superfície das partículas.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Pelos resultados obtidos neste trabalho, sugerem-se os seguintes tópicos para futuras pesquisas:

- ⇒ Estudar fatores que afetam a síntese fotoquímica como a influência da radiação UV e temperatura.
- ⇒ Ampliar estudos relacionados à síntese fotoquímica, no sentido de melhorar o rendimento e incorporação de dopantes aromáticos.
- ⇒ Estudar detalhadamente o processo de dopagem, variando as condições de reação para os diferentes tipos de dopantes.
- ⇒ Utilizar solventes adequados para solubilizar o PPy e possibilitar a formação de filmes poliméricos estudando suas propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e morfológicas.
- ⇒ Utilizar técnicas de Coleman e quatro pontas a fim de comparar valores de literatura. Estudar a estabilidade das propriedades elétricas do PPy com dopantes em ambiente inerte e ao ar.
- ⇒ Utilizar micro peneiras para obter PPy com diâmetro médio de partículas menores a fim de melhorar o empacotamento quando da confecção das pastilhas para melhorar as medidas de condutividade elétrica.
- ⇒ Utilizar filtros que bloqueiem, durante a síntese, passagem de infravermelho e visível, deixando passar apenas radiação UV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APPEL, G. *et al*, **The polarons and bipolarons contributions to the electronic structure of polypyrrole films**. Chem. Phys. Letters, v 313, p 411 – 415, 1999
- BENSEDDIK, E. **XPS studies of environmental stability of polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composites**. Synthetic Metals, v 72, p 237 – 242, 1995
- BHATTACHARYA, A., **Conducting composites of polypyrrole and polyaniline – a review**. Progress in Solid State Chemistry, v 24, p141-181, 1996.
- CAMPOMANES S., R. M. **Síntese Fotoquímica de Compósitos Semicondutores Elétricos de Polipirrol**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999, 122p, Tese (Doutorado).
- CAMPOMANES S., R. M. **Síntese Fotoquímica do Polipirrol em Membranas Microporosas de PVDF: UM Novo Método de se Obter Compósitos Condutores**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1995, 95p, Dissertação (Mestrado).
- COLEMAN, L. B. **Technique for conducting measurements on single crystals of organic materials**. Rev. Sci. Instrum. v 46, p 1125-1126, 1975
- DALAS, E., SAKKOPOULOS, S., VITOMATOS, E., **Thermal degradation of the electrical conductivity in polyaniline and polypyrrole composites**. Synthetic Metals, v114, p 365 – 368, 2000
- DALL'OLIO, A. *et al* Academic Science Ser, C, ,v 267, p 433, 1968, apud SKOTHEIM, T. **Hanbook of Conducting Polymers**. New York. de. Marcel Dekker, 1986, v 1, 265 p
- DEMOUSTIER-C., S *et al* **Eletrochemically synthesized polypyrrole nanotubules: Effect of different experimental conditions**. Eur. Polymr J. v 34, p 1767 – 1774, 1998

- DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. **Eletrochemical polymerization of pyrrole**. J. Chem. Sci., Chem. Commun. p 235, 1979
- DUCHET, J., LEGRAS, R., CHAMPAGNE, S. P., **Chemical synthesis of polypyrrole structure – properties relationship**. Synthetic Metals, v 98, p 113 – 122, 1998
- FREITAS, P. S. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Campinas: Instituto de Química, UNICAMP, 2000, 148p, Tese (Doutorado)
- GIARDINI, G. P. Advanced Heterocyclic Chem. v 15, p 67, 1973, apud SKOTHEIM, T. A. **Handbook of Conducting Polymers**. New York. Marcel Dekker, 1986, v 1, 265 p
- JONES, A. R.; BEEN, G. P. **The Chemistry of Pyrrole**. London: Organic Chemistry, Academic Press, 1977
- KANATZIDIS, M. G. **Conductive polymers**. New Chemical & Engineering. v 3, p36-54, 1990
- KANAZAWA, K. K. *et al* **A chemical route to pyrrole polymer films**. J. Poly. Sci, Poly. Lett. Ed. v 29, p 187 – 193, 1982
- KANAZAWA, K. K. *et al* **Organic metals: Polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer**. J. Chem. Commun. v 14, p 854-855, 1979
- KERN, J. M.; SAUVAGE, J. P. **Photochemical deposition of electrically conducting polypyrrole**. J. Chem. Sci., Chem. Commun. p 657-658, 1989
- LEE, H. S.; HONG, J. **Chemical synthesis and characterization of polypyrrole coated on porous membranes and its electrochemical stability**. Synthetic Metals, v 113, p 115-119, 2000
- LUNARDI, G.; BRETAS, R. E. S. **Polímeros intrinsecamente condutores elétricos**. Revista Brasileira de Engenharia Química, v X, n 3, p 34-40, 1987
- MARTINS, C. R. **Compósitos PET/PPy: Síntese Fotoquímica e Caracterização Físico-Química**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1995, 69p, Dissertação (Mestrado).

- MATVEEVA, E. E. **Residual water as a factor influencing the electrical properties of polyaniline the role of hydrogen bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network.** Synthetic Metals, v79, p 127, 1996
- MYERS, R. E. **Chemical oxidative polymerization as a synthetic rout to electrically conducting polypyrrole.** J. Eletron. Mater. v 15, p 61-69, 1986
- PLANCHE, M. F., *et al* **Kinetic study of pyrrole polymerization with iron(III) chloride in water.** J. Appl. Poly. Sci. v52, p 1867 – 1877, 1994
- PLÁSTICOS que conduzem eletricidade: Ficção ou realidade? **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, Jul/Set 1996, p. 6 – 10
- POLÍMEROS condutores sob controle. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo. n60, dez 2000, p. 56 – 59
- PRON, A. **Mössbauer spectroscopy studies of select conducting polypyrroles.** L. Chem. Phys. v 83, n 11, p 5923, 1985
- RABEK, J. F. *et al* **Photopolymerization of pyrrole initiated by ferrocene- and iron-arene salts-chlorinated solvents complexes.** J.M.S. – Pure Appl. Chem. A 29, p 297-310, 1992
- RABEK, J. F. *et al.* **Polymerization of pyrrole by photoinititors.** Polymer, v 33, p 4838-4844, 1992
- RODRIGUES, I.; GONZALES, V. **Self-sensitized photopolymerization of pyrrole.** J. Chem. Sci., Chem. Commun. p 387- 388, 1990
- SEGAWA, H.; SHIMIDZU, T.; HONDA, K. **A novel photo-sensitized polymerization of pyrrole.** J. Chem. Sci., Chem. Commun. p 132-133, 1989
- SELLIN, N. **Síntese Fotoquímica, Caracterização Elétrica e Morfológica de Compósitos de PPy/PVDF.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998, 64p, Dissertação (Mestrado).
- SHEN, Y., WAN, M. **In sito doping polymerization of pyrrole with sulfonic acid a dopant.** Synthetic Metals, v 96, p 127 – 132, 1998

- SINÉZIO J., C. C. **Novo triodo corona e sua aplicação no estudo das propriedades elétricas do polímero PVDF**. São Carlos: Instituto de Física e Química, USP, 1990, 102p, Tese (Doutorado)
- SKOTHEIM, T. A. **Hanbook of Conducting Polymers**. New York. de. Marcel Dekker, 1986, v 1, 265 p
- THIÉBLEMONT, J. C., GABELLE, J. L., PLANCHE, M. F. **Polypyrrole overoxidation during its chemical synthesis**. *Synthetic Metals*, v 66, p 243-247, 1994
- THIÉBLEMONT, M., *et al* **Stability of chemically synthesized polypyrrole films**, *Synthetic Metals*, v 59, p 81 – 96, 1993
- TRUONG, V.-T. **Thermal degradation of polypyrrole: effect of temperature and film thickness**. *Synthetic Metals*, v 52, p 33-44, 1992
- VALDES, L. B. **Resistivity measurements on germanium for transistors**. *Proceedings of the I. R. E.* p 420-427, 1954
- ZHAO, H., PRICE, W. E., WALLACE, G. G. **Synthesis, characterization and transport properties of layered conducting eletroactive polypyrrole membranes**. *J. Membrane Sci.* v 148, p 161 – 172, 1998
- ZOPPI, R. *et al* **Chemical preparation of conductive elastomeric blends: Polypyrrole/EPDM. I. Oxidant, particle –size effect**. *J. Polymer Sci: Part A: Polymer Chem.* v 32, p 1001 – 1008 1994