

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

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE FOTOQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA  
E MORFOLÓGICA DE COMPÓSITOS PPy/PVDF**

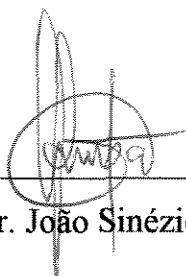
**Autora: Noeli Sellin**

**Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos**

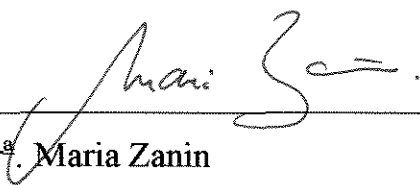
Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química  
como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química.

Agosto-1998  
Campinas - SP

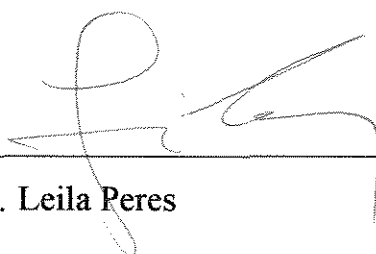
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 13 de agosto de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

A handwritten signature in dark ink, featuring a large, stylized 'J' and 'S' that are intertwined. The signature is written above a horizontal line.

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

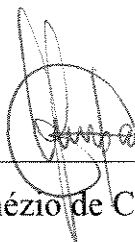
A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Maria Zanin'. The signature is written above a horizontal line.

Prof.ª Dr.ª Maria Zanin

A handwritten signature in dark ink, featuring a large, stylized 'L' and 'P' that are intertwined. The signature is written above a horizontal line.

Prof.ª Dr.ª Leila Peres

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Noeli Sellin e aprovada pela comissão julgadora em 13 de agosto de 1998.

A handwritten signature in dark ink, consisting of stylized, overlapping loops and vertical strokes, positioned above a horizontal line.

---

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos  
Orientador

...à DEUS por estar sempre presente

e às pessoas que mais amo  
meus pais, Dirceu (in memoriam) e Nirse,  
meus irmãos, Marcos e Sueli,  
meu querido sobrinho, Giulio  
e meu anjo, Gustavo.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela confiança, amizade e dedicação na orientação deste trabalho.

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

Aos professores do DTP, em especial ao professor Sérgio Pérsio Ravagnani, por toda ajuda desde o início do mestrado e também pela amizade. À Teresa, secretária do DTP e ao Disney, pela colaboração e amizade. Aos técnicos Rodolfo e Luiz Henrique.

Ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos - DESQ/FEQ, pelas análises de TGA, em especial ao Sandro pela dedicação e paciência.

Ao professor Lisandro e ao técnico Alfredo, do Laboratório de Difração Raio-X do IF/UNICAMP, pelas análises de difração raio-X, atenção e sugestões.

Ao professor Dr. Marco Aurélio de Paoli e à Patrícia, do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem de Polímeros do IQ/UNICAMP, pelas medidas de condutividade.

Aos professores Maria Zanin e Rinaldo Gregório Jr., do Departamento de Materiais/ UFSCar, pela colaboração nas medidas de condutividade e discussões.

À Rita, do Departamento de Materiais - FEM/UNICAMP, pelas análises de MEV.

Ao Richard pela grande amizade e discussões preciosas.

Às queridas amigas Ruth e Cris, pela preciosa amizade, inestimável ajuda, paciência e por todos os bons momentos que passamos e à todos os amigos do DTP e da FEQ.

Aos meus grandes amigos de Maringá: Roxo, Márcia, Ticiane, Thomaz, Renato, Diou, Adriana, Renata, Caco e Jean, os quais ainda compartilho grandes e bons momentos e aos novos amigos: Nelsinho, Iran, Sérgio e Robson.

Em especial aos queridos amigos Vanessa, Mauro, Marcinha e Fernanda pela valiosa amizade e por estarem sempre ao meu lado e no meu coração.

Às irmãzinhas e amigas do coração Mara, Miriam e Toshie por todo carinho, amizade sincera, convivência e pelos inesquecíveis momentos.

À Capes pelo apoio financeiro concedido.

Enfim, meus sinceros agradecimentos à todos que direta ou indiretamente colaboraram para com a realização deste trabalho.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSO

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. **Condutividade Elétrica em Compósitos PPy/PVDF Sintetizados Fotoquimicamente**, 4º. Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, Bahia, outubro/97.

Cristiane R. Martins, Ruth M. Campomanes Santana, Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. **Síntese fotoquímica de Compósitos de PET/PPy**, 4º. Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, Bahia, outubro/97.

## TRABALHOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO EM CONGRESSOS

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. **Dependência da Temperatura na Condutividade em Compósitos Poliméricos PPy/PVDF**, para publicação na VII International Chemical Engineering Conference (CHEMPOR), em Lisboa, Portugal, de 24 à 26/09/98

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. **Compósitos PPy/PVDF: Propriedades Elétricas e Morfologia**, para publicação no VI Simposio Latinoamericano de Polímeros, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros, IV Simposio Chileno de Química y FísicoQuímica de Polímeros, em Viña del Mar, Chile, de 25 à 28/10/98

Noeli Sellin, João Sinézio de C. Campos. **Propriedades Elétricas de Compósitos PPy/PVDF Sintetizados Fotoquimicamente**, para publicação no 13º. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBCIMAT) e VI Seminário de Materiais no Setor Elétrico (SEMEL), em Curitiba, Paraná, de 06 à 09/12/98.

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>NOMENCLATURA E ABREVIACÕES .....</b>	<b>vii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1 POLÍMEROS CONDUTORES ELÉTRICOS .....	5
2.1.1 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES.....	6
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE USADOS NA OBTENÇÃO DO POLIPIRROL .....	10
2.2.1 SÍNTESE QUÍMICA.....	11
2.2.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA.....	12
2.2.3 SÍNTESE FOTOQUÍMICA.....	13
2.3 LIMITAÇÕES NA OBTENÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES .....	16
2.4 BLENDA E COMPOSTOS CONDUTORES BASEADOS EM POLIPIRROL.....	17
2.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM POLÍMEROS.....	19
2.5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E UMIDADE NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO POLIPIRROL.....	21
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
3.1 MATERIAIS.....	23
3.1.1 MEMBRANAS MICROPOROSAS DE PVDF.....	23

3.1.2	<i>MONÔMERO PIRROL</i> .....	24
3.1.3	<i>FOTOINICIADOR</i> .....	25
3.1.4	<i>METANOL</i> .....	25
3.2	<b>EQUIPAMENTO</b> .....	26
3.2.1	<i>EQUIPAMENTO DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)</i> .....	26
3.3	<b>MÉTODOS</b> .....	27
3.3.1	<i>PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PPy/PVDF</i> .....	27
3.3.2	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PPy/PVDF</i> .....	29
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>38</b>
4.1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	38
4.2	<b>INCORPORAÇÃO DE PPy NAS MEMBRANAS DE PVDF</b> .....	39
4.2.1	<i>%PPy EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PORO E DOSE UV</i> .....	39
4.3	<b>CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS COMPÓSITOS PPy/PVDF</b> .....	41
4.3.1	<i>CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO</i> .....	41
4.3.2	<i>DENSIDADE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO</i> .....	42
4.3.3	<i>INFLUÊNCIA DA UMIDADE NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA</i> .....	43
4.3.4	<i>INFLUÊNCIA DO LADO IRRADIADO NA CONDUTIVIDADE</i> .....	44
4.3.5	<i>CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA %PPy</i> .....	45
4.3.6	<i>CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TENSÃO ELÉTRICA DC</i> .....	46
4.3.7	<i>INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CONDUTIVIDADE</i> .....	47
4.4	<b>CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS COMPÓSITOS PPy/PVDF</b> .....	48
4.4.1	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</i> .....	49
4.4.2	<i>CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)</i> .....	50
4.4.3	<i>ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (FTIR)</i> .....	51
4.4.4	<i>DIFRAÇÃO RAIOS-X</i> .....	52
4.4.5	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)</i> .....	54
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>58</b>
	<b>SUGESTÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>60</b>



## RESUMO

Neste trabalho estuda-se a incorporação de polipirrol em membranas microporosas de poli(fluoreto de vinilideno), visando a obtenção de compósitos poliméricos condutores PPy/PVDF via polimerização fotoquímica. Os compósitos são caracterizados físico-quimicamente através de análises térmicas (TGA e DSC), morfológicas e estruturais (FTIR, raio-X e SEM) e também do ponto de vista elétrico, através de medidas de condutividade elétrica, sob condições ambientes e com controle da umidade e temperatura. Os compósitos são preparados via polimerização do monômero pirrol em membranas microporosas de PVDF na presença de fotoiniciador catiônico (sal ferro areno) e irradiação ultravioleta (síntese fotoquímica). A porcentagem de polipirrol incorporada ao compósito (%PPy) é obtida por análise gravimétrica e depende do diâmetro de poro das membranas e da dose de irradiação ultravioleta utilizada na síntese, apresentando valores na faixa de 5 a 24 %. Foram obtidas maiores porcentagens de PPy em membranas com diâmetro de poro maiores e doses de irradiação UV mais altas. Os resultados de condutividade encontrados estão na faixa de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  S/cm e mostram ser dependentes da %PPy, tensão aplicada na amostra, umidade e temperatura. As análises de caracterização físico-química dos compósitos comprovam que ocorre a incorporação do polipirrol na membrana de PVDF.

## ABSTRACT

In this work, has been considered the study of the polypyrrole incorporation in poly(vinylidene fluoride) microporous membranes in order to obtain semiconducting composites PPy/PVDF by photochemical polymerization. The composites are characterized by thermal (TGA and DSC), morphological and structural (FTIR, X-ray and SEM) analysis and electrically, by conductivity measurements in environmental conditions and controlled humidity and temperature. The composites were obtained by polymerization of the pyrrole monomer in the microporous membranes in presence of the cationic photoinitiator (iron-arene salt) and UV irradiation (photochemical synthesis). The incorporated PPy amount in the composite (%PPy) increases with the membrane pore diameter and UV irradiation dose and was in the range from 5 to 24%. The conductivity results obtained have shown dependence on the %PPy, applied voltage, humidity and temperature and reached values among  $10^{-11}$  and  $10^{-9}$  S/cm. The physico-chemical characterization analysis of the composites have confirmed the PPy incorporation in the PVDF membranes.

---

**KEY-WORDS:** Conducting polymers, Polymeric composites, Polymerization, Photochemical, Electrical conductivity

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Protonação do pirrol.....	10
Figura 2.2: Mecanismo de formação do polipirrol via síntese química .....	11
Figura 2.3: Mecanismo de formação do polipirrol via síntese eletroquímica.....	13
Figura 2.4: Mecanismo de formação do polipirrol em massa via fotoquímica na presença fotoiniciador sal ferro-areno .....	14
Figura 2.5: Teoria da banda.....	19
Figura 2.6: Mecanismo de condução elétrica em polímeros.....	20
Figura 2.7: Extensão de polarons e bipolarons em polipirrol.....	21
Figura 3.1: Equipamento de irradiação UV (TELEBRÁS) 1.Lâmpada UV, 2.Esteira móvel, 3.Exaustor.....	26
Figura 3.2: Técnica de placas paralelas.....	30
Figura 3.3: Técnica das Quatro Pontas.....	33
Figura 3.4: Técnica de quatro fios.....	35
Figura 4.1: %PPy incorporada na membrana em função do diâmetro de poro (0,10, 0,22 e 0,45 mm) e para doses de UV de 140,9 J e 211,5 J.....	39
Figura 4.2: %PPy incorporada na membrana de PVDF em função da dose de UV para compósitos com diâmetro de poro de 0,45 $\mu$ m .....	40
Figura 4.3: Corrente elétrica em função do tempo para o compósito com 13 %PPy irradiado à 211 J em membrana com diâmetro de poro de 0,45 $\mu$ m.....	42
Figura 4.4: Densidade de corrente em função do campo elétrico para o compósito com 15 %PPy irradiado à 211 J em membrana com diâmetro de poro de 0,45 $\mu$ m.....	42
Figura 4.5: Condutividade em função da tensão aplicada com e sem controle de umidade, para compósito com 10 %PPy.....	43
Figura 4.6: Condutividade elétrica em função da tensão aplicada para medidas realizadas em ambos os lados do compósito.....	44

Figura 4.7: Condutividade em função da tensão aplicada para compósitos com diferentes %PPy e diâmetro de poro de 0,45 $\mu$ m.....	47
Figura 4.8: Dependência de $\ln \sigma$ em função de $1/T$ para o compósito com 11 %PPy sob aplicação de diferentes campos elétricos.....	48
Figura 4.9: TGA da membrana de PVDF puro e dos compósitos com 5 e 13 %PPy .....	49
Figura 4.10: DSC da membrana de PVDF puro, dos compósitos com 15 e 24 %PPy e do polipirrol.....	50
Figura 4.11: FTIR da membrana de PVDF puro e do compósito PPy/PVDF contendo 13 %PPy.....	52
Figura 4.12: Difratoformas raios-X da membrana de PVDF puro e dos compósitos PPy/PVDF contendo 7 e 15 %PPy.....	53
Figura 4.13: Micrografias das membranas de PVDF puro com diâmetros de poro de 0,10 $\mu$ m ( a ) e 0,45 $\mu$ m ( b ) e dos compósitos contendo 13 %PPy ( c ) e 4 %PPy ( d )....	55
Figura 4.14: Micrografias das superfícies dos compósitos com 5 %PPy ( a ) e 13 %PPy ( b ), irradiados com diferentes doses de UV.....	56
Figura 4.15: Micrografias da superfície ( a ) e da fratura ( b ) e do compósito com 15 %PPy.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela II.1: Estrutura química e condutividade elétrica dos polímeros condutores.....	5
Tabela III.1: Doses de irradiação UV em função do tempo.....	27
Tabela IV.1: %PPy no compósito e condutividade elétrica.....	45

## NOMENCLATURA E ABREVIações

A	Área do eletrodo menor (técnica de placas paralelas)
d	Espessura da membrana
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Campo elétrico
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
FTIR	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier
i	Corrente elétrica
IPN's	Redes interpenetrantes poliméricas
j	Densidade de corrente
K	Constante de Boltzmann
LDPE	Polietileno de baixa densidade
N	Posição N do carbono no anel pirrol
PA	Poliacetileno
PANI	Polianilina
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PPP	Poli(p-fenileno)
PPy	Polipirrol
PS	Poliestireno
PT	Politiofeno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVMK	Poli(metil cetona de vinila)
Py	Pirrol
S	Espaço entre os fios (técnica de Coleman) e entre as pontas (técnica de 4 pontas)
SBA	Acrilonitrila-butadieno-estireno

SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
T	Temperatura
TGA	Análise Termogravimétrica
TrFE	Tri(fluoroetileno)
UV	Ultravioleta
V	Tensão aplicada na amostra

## LETRAS GREGAS

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Fases polimórficas do PVDF
$\pi$	Elétrons conjugados em heterocíclicos
$\rho$	Resistividade elétrica dos compósitos
$\sigma$	Condutividade elétrica dos compósitos
$\sigma_0$	Condutividade intrínseca dos polímeros condutores

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A tecnologia de filmes poliméricos condutores de eletricidade encontra-se num rápido estado de desenvolvimento devido ao grande potencial em aplicações práticas, principalmente, na fabricação de baterias, na indústria microeletrônica e optoeletrônica. Alguns países como EUA, Alemanha e Inglaterra já estão produzindo e comercializando produtos derivados destes polímeros, KANATZIDIS (1990). Muitos dos trabalhos realizados nesta área estão em nível de pesquisa, sendo desenvolvidos por muitas instituições nacionais e internacionais. No Brasil instituições de pesquisa vêm realizando trabalhos nesta área, os quais envolvem o uso de diferentes polímeros, técnicas de síntese e aplicações diversas, como os realizados por ZARBIN e ALVES (1997), CAMPOMANES e CARRERA (1995), ROCCO e DE PAOLI (1994), ZOPPI e DE PAOLI (1994), MAIA e DE PAOLI (1993), PERES e DE PAOLI (1989).

Alguns polímeros orgânicos importantes dentre os polímeros condutores, são poliacetileno, polianilina, poli(p-fenileno), polipirrol, politiofeno e polifurano. Em particular, os polímeros envolvendo monômeros heterocíclicos tais como polipirrol, politiofeno e polifurano têm mostrado uma considerável atenção, sendo o polipirrol (PPy), utilizado neste trabalho, um dos mais representativos por apresentar alta condutividade elétrica, boa estabilidade ambiental e facilidade de síntese. No entanto, filmes de polipirrol, na maioria das vezes, apresentam propriedades mecânicas pobres (são quebradiços e de difícil moldagem), uma vez que são insolúveis e infusíveis, não podendo desta maneira serem processados como plásticos convencionais (extrusão, injeção, etc.). Sínteses inovativas, visando a preparação de blendas e compósitos condutores, onde tem-se mistura ou incorporação de um polímero condutor numa matriz isolante, estão sendo desenvolvidas para obter polímeros comercialmente viáveis, ou seja, com processabilidade melhorada, cristalinidade aumentada, defeitos reduzidos e condutividade elétrica alta, além de melhor caracterização e entendimento da estrutura.

Estudos sobre a obtenção de compósitos condutores através da polimerização química e eletroquímica do pirrol em matrizes isolantes, tais como, poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e outros, têm sido encontrados na literatura.

O PVDF é um polímero semi-cristalino (aproximadamente 50% amorfo e 50% cristalino) e tem despertado interesse devido à descoberta de suas propriedades ferroelétricas (piro e piezoelétricas), as quais aumentaram o número de aplicações deste polímero. O interesse do ponto de vista comercial vem do seu uso como transdutores, o qual vem substituindo os materiais cerâmicos, pois é menos quebradiço, moldável, leve e de baixo custo de produção. Das aplicações como transdutores, encontradas em trabalhos de BROADHURST et al (1980), SUSSNER (1979), SWARTZ et al (1979), NAONO et al (1977), TAMAMURA et al (1975), SEAR e CARPENTER (1975), têm-se: microfones, alto-falantes, sensores de pressão, dispositivos eletromecânicos, monitores de temperatura, alarmes contra incêndios, aplicações médicas (monitores de pressão sanguínea, ultrassom, radiografia, análises fetais, tendões artificiais, etc.) e outras.

Compósitos contendo poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) vêm sendo estudados no sentido de melhorar as propriedades do PVDF, tais como, aumento das propriedades piezoelétricas, com aumento da conversão de energias elétrica em mecânica (e vice-versa), YAMADA e KITAYAMA (1981), como também em determinadas aplicações para melhorar sua condutividade elétrica (compósito PVDF/polímero condutor), BHAT et al (1995).

Diferentes técnicas podem ser utilizadas na obtenção do polipirrol e seus derivados, síntese eletroquímica, química oxidativa e fotoquímica. Destas, as sínteses eletroquímica e química oxidativa foram as mais usadas durante os últimos 20 anos, com muitos trabalhos publicados. A síntese fotoquímica foi utilizada recentemente para obtenção do polipirrol por RABEK (1992), o qual utilizou-se da irradiação UV e visível e de fotoiniciadores catiônicos do tipo ferroceno para polimerizar o monômero pirrol. Observou-se neste estudo, que o pirrol pode ser fotopolimerizado rapidamente com bom rendimento tanto em massa como em solução. Outro estudo, baseado na técnica de RABEK (1992), foi realizado por CAMPOMANES (1995), no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, a qual obteve compósitos semicondutores de polipirrol



e membranas microporosas de poli(fluoreto de vinilideno) (PPy/PVDF). No entanto muita coisa necessita fazer no sentido de otimizar o processo de obtenção destes polímeros condutores para torná-los viáveis em termos de produção e consequentemente ampliar suas aplicações, principalmente com relação à síntese fotoquímica, recentemente descoberta, a qual destaca-se pelo fato de apresentar facilidade de síntese, rapidez das reações vistas em curto tempo de exposição à luz UV mesmo à temperatura ambiente e por não ser poluente. Porém requer aprimoramento no sentido de ser competitiva com as outras técnicas citadas.

Um outro obstáculo para o rápido desenvolvimento dos polímeros condutores, é a dificuldade de entender os mecanismos de transporte da corrente elétrica. Pouco se conhece sobre o transporte de cargas em polímeros condutores. Sabe-se que todos eles apresentam sistemas  $\pi$  conjugados, com simples e duplas ligações alternadas na cadeia e uma pesquisa básica neste campo seria entender a relação entre a estrutura química e suas propriedades elétricas, bem como estudar os fatores (temperatura, umidade, etc.) que durante a síntese possam influenciar as propriedades dos polímeros obtidos.

Com intuito de ampliar os estudos iniciados por CAMPOMANES (1995), foram desenvolvidos neste trabalho compósitos condutores de polipirrol e membranas microporosas de PVDF, preparados pela síntese fotoquímica, nos quais estudam-se as influências da dose de irradiação UV e do diâmetro de poro das membranas na quantidade de polipirrol incorporada no compósito e na condutividade elétrica DC, fazendo-se uso das técnicas de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração Raios-X, Análise Termogravimétrica, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de placas paralelas para medida da condutividade elétrica.

## OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal:

- Desenvolver compósitos condutores de PPy/PVDF, obtidos através da polimerização do monômero pirrol na presença do íon sal ferro areno (fotoiniciador catiônico) em membranas microporosas de PVDF quando submetidos à irradiação UV (síntese fotoquímica);

e secundários:

- Analisar a influência dos parâmetros diâmetro de poro das membranas e dose de irradiação UV na preparação dos compósitos;
- Analisar a condutividade elétrica DC dos compósitos em função dos parâmetros: diâmetro de poro das membranas, porcentagem de polipirrol incorporada no compósito (%PPy), tensão elétrica aplicada e condições ambientes e controladas de temperatura e umidade;
- Realizar a caracterização físico-química dos compósitos usando Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração Raios-X, Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

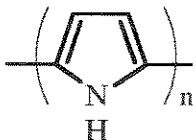

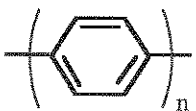
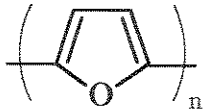
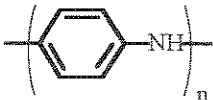
# CAPÍTULO 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS CONDUTORES ELÉTRICOS

Nos últimos 20 anos, uma nova classe de polímeros derivados de monômeros heterocíclicos, de cadeia predominantemente aromática e alifáticos , tem sido descoberta com habilidades para conduzirem corrente elétrica. Os mais estudados e conhecidos são: polianilina, polipirrol, poliacetileno, politiofeno, polifenileno e polifurano, KANATZIDIS (1990), os quais são mostrados na tabela II.1:

Tabela II.1: Estrutura química e condutividade elétrica dos principais polímeros condutores

<i>Polímero</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Materiais dopantes</i>	<i>Condutividade (S/cm)</i>
Poliacetileno	$(CH)_n$	$I_2, Br_2, Li, AsF_5$	10000
Polipirrol		$BF_4, ClO_4^-,$ toxilato	500 - 7500
Politiofeno		$BF_4, ClO_4^-,$ toxilato, $FeCl_4^-$	1000
Polifenileno		$AsF_5, Li, K$	1000
Polifurano		$BF_4, ClO_4^-$	100
Polianilina		HCl	200

Todos eles apresentam elétrons  $\pi$  na cadeia, apresentando propriedades eletrônicas não convencionais, tais como altas afinidades eletrônicas, potenciais de ionização baixos, transições ópticas de baixa energia, resultando numa classe de polímeros que podem ser oxidados ou reduzidos mais facilmente do que polímeros convencionais. Agentes de transferência de carga efetuam esta oxidação ou redução convertendo assim polímeros isolantes em semicondutores ou até condutores com condutividade elétrica próxima à dos metais, em muitos casos.

Dentre estes polímeros, o polipirrol tem sido investigado extensivamente devido às suas propriedades atrativas do ponto de vista prático, ou seja boa estabilidade química e térmica na forma condutora, facilidade de síntese, alta condutividade elétrica e graus de liberdade disponíveis para modificar as propriedades elétricas e físicas, podendo-se recorrer a derivados, copolímeros, compósitos e dopantes para obter polímeros com propriedades específicas, STREET (1986).

Os polímeros condutores representam uma área de pesquisa importante com diversos problemas científicos de significância fundamental. Uma grande parte já apresenta aplicações práticas principalmente na área de armazenamento de energia, filmes anti-estáticos transparentes, baterias, capacitores, chapas para circuitos impressos, revestimentos de eletrodos, eletrodos para propósitos eletrocardiográficos, resistores para litografia de feixe de elétrons, sensores gasosos, etc. Tais aplicações foram desenvolvidas, a maioria, em nível internacional e outra parte, ainda permanece apenas como curiosidades em laboratórios, porém com grande potencial para desenvolvimento tecnológico.

### **2.1.1 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES**

Neste item será apresentado um resumo de algumas aplicações dos polímeros condutores, citadas anteriormente (item 2.1), as quais podem ser verificadas em trabalhos realizados por ELLIS (1986), BRETAS e LUNARDI (1987), DAS (1987), HSIENG-MING WU et al (1989), ROTH e GRAUPNER (1993), SALANEK (1991) e ALDISSI (1993).

### • Filmes anti-estáticos transparentes

Filmes anti-estáticos transparentes são necessários para proteger dispositivos eletrônicos sensíveis, geralmente entre as etapas de produção na indústria eletrônica. Os filmes devem ser anti-estáticos para evitar cargas eletrostáticas, as quais destroem estes dispositivos e ser transparentes para permitir a identificação da parte protegida. Companhias químicas européias, Hoechst AG e Ciba-Geigy AG, as quais produzem folhas delgadas de plásticos, também fornecem algumas destas, cobertas com polímeros condutores, tais como, politiofeno. O Grupo Zipperling & Kessler, Americhem e Allied Signal Corp. anunciaram que 20.000 m<sup>2</sup> de filmes de polianilina transparente são produzidas mensalmente. A Milliken produz tecidos anti-estáticos, os quais são constituídos de lã de poliéster tratada com 100% de polipirrol com resistividade superficial de 8 ohms/m<sup>2</sup>. A Hitachi Maxell está usando cobertura anti-estática baseada em polianilina para disquetes de ferrite de bário com 4 megabytes.

### • Baterias

Os processos de oxidação/redução de um eletrodo polimérico pode ser considerado como processos de carga/descarga, no qual o eletrodo é carregado durante a oxidação e descarregado durante a redução. A densidade de energia armazenada é dada pela capacidade do polímero armazenar energia. Como ânodo da bateria, pode ser usado um eletrodo de lítio e como cátodo, um polímero capaz de ser reduzido eletroquimicamente. Toda bateria sólida pode ser construída usando um eletrólito no estado sólido com condutividade suficientemente alta. Baterias de polianilina e de polipirrol são produzidas pela Bridgestone-Seiko e Varta, respectivamente. Alguns problemas surgiram com relação à baterias de polianilina, devido esta apresentar substâncias cancerígenas (benzidina). Começou-se então a preparar polianilina com 100 ppm a menos de benzidina, porém este novo tipo não apresentou capacidade suficiente de estocar carga. Lâminas multiporosas de polianilina para eletrodos positivos de baterias recarregáveis foram desenvolvidas pela Unitita e Ricoh.

- **Materiais básicos**

Os grupos Zipperling, Americhem e Allied Signal oferecem polianilina em pó, a qual não é tóxica, e também blenda de polianilina e a BASF está comercializando polipirrol em pó e em filmes. Além de polímeros condutores, a Basf também vende produtos utilizados na sua fabricação (pirrol, solvente e outros).

- **Capacitores**

Polímeros condutores podem ser usados para construir capacitores pois apresentam grande capacidade de armazenar carga elétrica por unidade de superfície. Capacitores eletrolíticos necessitam de uma grande área superficial específica que pode ser de alumínio e de uma camada bem fina de óxido de alumínio como dielétrico. O segundo eletrodo é um eletrólito líquido, o qual pode ser trocado por um metal sintético. Capacitores de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/metal sintético com transferência de carga complexa, têm sido produzidos no Japão desde 1986. Capacitores orgânicos onde o metal sintético é um polímero condutor, como o polipirrol, vêm sendo produzidos pela BASF desde 1991.

- **Eletrodos para propósitos eletrocardiográficos**

O polipirrol tem sido utilizado como eletrodo para cardiografia e tem apresentado vantagens em relação aos metais clássicos utilizados, pois é fisiologicamente compatível sob alta tensão (a qual é necessária para reanimação de pulsos) e transparente para os raios-X.

- **Nervos artificiais**

Polímeros condutores são eletrônicos e iônicos e capazes de liberar ou absorver uma substância como resposta à um pulso elétrico. Assim, um condutor orgânico pode atingir um axon (centro da fibra nervosa) ou um dendrito de uma célula nervosa e traduzir um pulso elétrico junto à liberação de um neuro-transmissor (mecanismo conhecido por sinapse).

- **Modulador de pH**

Alguns dos polímeros condutores (todos derivados da polianilina) liberam e aceitam prótons durante a oxidação/redução. Este fato pode ser aplicado para modular a concentração de prótons em volta do eletrodo, usando diferentes pulsos de potencial ou corrente elétrica.

- **Sensores**

O princípio da operação de sensores é geralmente uma mudança nas propriedades eletrônicas do polímero condutor, induzida por uma reação química com o agente a ser detectado. As dificuldades nesta área estão na seletividade e estabilidade do material. Polipirrol pode ser usado como sensor de gases e microtubos de polipirrol como sensor de glucose na presença de p-benzoquinona.

- **Resistores para litografia de feixe de elétrons**

A resolução de fotolitografia é limitada pelo comprimento de onda da luz. Raio-X e ou litografia de feixe de elétrons têm sido usadas quando estruturas muito menores do que 1 micron são necessárias em microeletrônica. O feixe de elétron deposita elétrons na camada do resistor e as cargas anti-estáticas produzidas limitam a exatidão do processo. Para dissipar estas cargas os resistores devem ter uma condutividade mínima, ou seja, ter uma certa quantidade de polímero condutor ou ser um polímero condutor.

- **Membranas inteligentes**

Um filme (polímero condutor) reduzido é uma estrutura compacta de fibrilas neutras. A oxidação do filme promove a abertura de canais cujo diâmetro aumenta quando o potencial anódico aumenta. Quando um gradiente de potencial é aplicado através do filme, íons fluem pelos canais. O diâmetro dos íons que atravessam a membrana depende do potencial aplicado na mesma.

## • Membranas de separação de gases

Polímeros condutores são usados como membranas em processos de separação de gases e apresentam extraordinária seletividade. A seletividade no transporte destes materiais pode ser variada pela mudança no nível de dopagem do polímero.

## 2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE USADOS NA OBTENÇÃO DO POLIPIRROL

O pirrol é um composto heterocíclico com cinco membros que possui caráter aromático devido aos elétrons  $\pi$  deslocalizados no anel. Quando comparado com a anilina apresenta basicidade muito fraca, sendo extremamente reativo devido à alta densidade eletrônica no anel. Através de protonação, nos átomos de carbono do anel pirrol, cátions são gerados e estes formam oligômeros que levam à polimerização, como mostrado na figura 2.1.

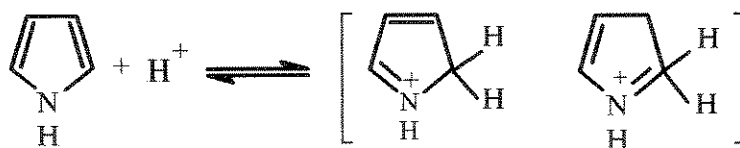


Figura 2.1: Protonação do pirrol

O polipirrol foi reconhecido primeiramente, por pesquisadores italianos, GIARDINI (1973), que através da polimerização muito rápida do monômero pirrol na presença de agentes oxidantes, obtiveram um pó negro condutor. Porém, o polímero obtido por este método, apresentou propriedades físicas muito pobres e de difícil caracterização. Até então, o polipirrol não havia despertado grande interesse. Filmes com boa qualidade e condutividade alta, foram obtidos mais tarde, por polimerização eletroquímica do pirrol em estudos realizados por DIAZ e KANAZAWA (1979). O polipirrol sintetizado quimicamente foi obtido por MYERS (1986) e recentemente RABEK et al (1992) sintetizaram o polipirrol por polimerização fotoquímica.



## 2.2.1 SÍNTESE QUÍMICA

WHANG et al (1991) obtiveram polipirrol via polimerização química oxidativa do pirrol pelo uso de cloreto férrico à diferentes potenciais de oxidação iniciais numa solução binária de acetonitrila e metanol. Os polímeros obtidos apresentaram condutividade elétrica de 328 S/cm e esta apresentou forte dependência do potencial aplicado. O polipirrol obtido por este método, apresentou-se na forma de pó preto, insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, com boa estabilidade no desenvolvimento da forma condutora, alta condutividade e fácil preparação.

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 de polimerização, desempenham importante papel na determinação da condutividade. Um mecanismo para a síntese química do polipirrol, baseado no uso de ácidos fortes como iniciadores e que envolve uma série de reações, propostas por JONES e BEANS (1977), é mostrado pela figura 2.2:

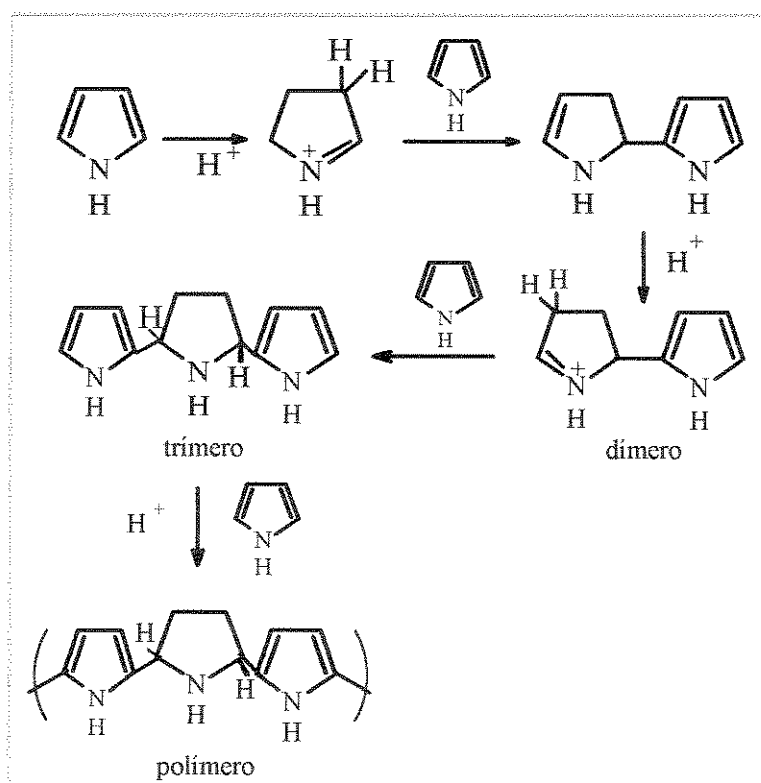


Figura 2.2: Mecanismo de formação do polipirrol via síntese química

## 2.2.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

O polipirrol é o mais simples dos polímeros condutores para se preparar eletroquimicamente. Uma das primeiras técnicas de polimerização eletroquímica a ser utilizada, foi proposta por DALL'OLIO et al (1968), na qual utiliza, ácido sulfúrico como eletrólito, sendo o polipirrol depositado num ânodo de platina. A condutividade do polímero obtido desta forma foi de 8 S/cm.

DIAZ e KANAZAWA (1979), através de uma modificação da técnica de DALL'OLIO et al (1968), obtiveram filmes de polipirrol potenciostaticamente sobre a superfície de um eletrodo de platina em uma célula de dois eletrodos contendo  $\text{BF}_4^-$  como eletrólito. Estes filmes apresentaram alta condutividade elétrica, na faixa de 10-100 S/cm, além de boa estabilidade sob condições eletroquímicas.

A polimerização eletroquímica do pirrol, geralmente ocorre através da dissolução do pirrol num solvente adequado e na presença de um eletrólito. Alguns eletrólitos geralmente usados nesta técnica apresenta como contraíons:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc. O processo pode ser conduzido potenciostaticamente (voltagem constante) ou galvanostaticamente (corrente constante). O filme fino de polipirrol é formado no ânodo e pode ser removido facilmente.

O mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol, acredita-se proceder via radical cátion 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 na cadeia de polipirrol. O crescimento da cadeia é então terminado quando o radical cátion da cadeia polimérica torna-se muito reativo, ou quando o final reativo da mesma fica estericamente bloqueado pela etapa seguinte da reação, como mostra a figura 2.3.

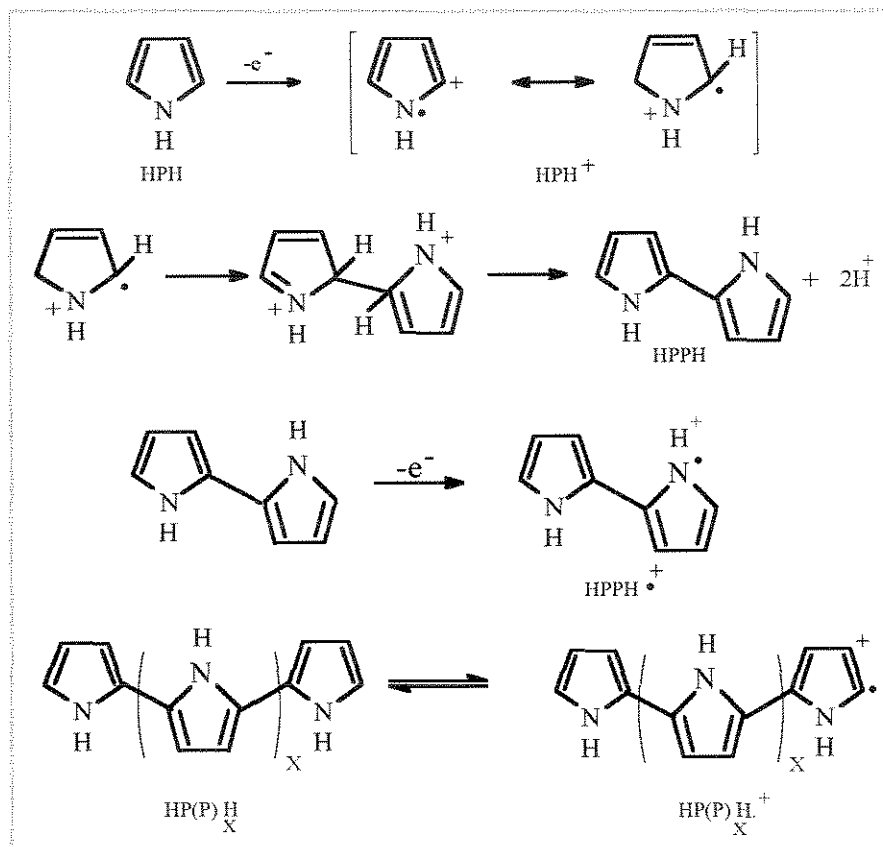


Figura 2.3: Mecanismo de formação do polipirrol via síntese eletroquímica

### 2.2.3 SÍNTESE FOTOQUÍMICA

As técnicas de polimerização do polipirrol, química e eletroquímica, vem sendo extensivamente estudadas há algum tempo como visto anteriormente, enquanto que a fotoquímica (polimerização fotoinduzida) é muito recente e apresenta poucos trabalhos na literatura.

O polipirrol foi obtido por RODRIGUEZ e GONZALEZ (1989) através de fotopolimerização na presença de luz solar e sem adição de fotoiniciador ("Self-sintetized photopolimerization"), onde usaram soluções de pirrol em água contendo  $\text{HClO}_4$  que foram depositadas em lâminas de vidro de diferentes tipos e expostas à luz entre 15 e 24 horas. Os filmes obtidos apresentaram condutividade elétrica na faixa de  $10^{-7}$  e  $10^{-13}$  S/cm, dependentes da espessura e do dopante utilizado.

RABEK et al (1992) estudaram a polimerização do pirrol na presença de fotoiniciadores catiônicos, tais como sais de ferro-areno tendo como contraíon o hexafluoreto de fósforo ( $\text{PF}_6^-$ ), sob irradiação UV e visível. O polipirrol sintetizado apresentou baixa condutividade elétrica, na faixa de  $10^{-5}$  S/cm e propriedades eletroquímicas baixas. Verificou-se que a reação de polimerização ocorre na presença de  $\text{O}_2$  e é inibida por adição de fenantrolina. O polipirrol pode ser obtido tanto em massa como em solução por este método. Na polimerização em massa, segundo o esquema figura 2.4, o cátion ferro-ciclopentadieno formado durante a fotólise do fotoiniciador (sal ferro-areno) apresenta capacidade de coordenar até três moléculas de polipirrol, que numa etapa posterior de propagação reagiriam com mais monômeros disponíveis, levando a formação de cadeias maiores de polipirrol.

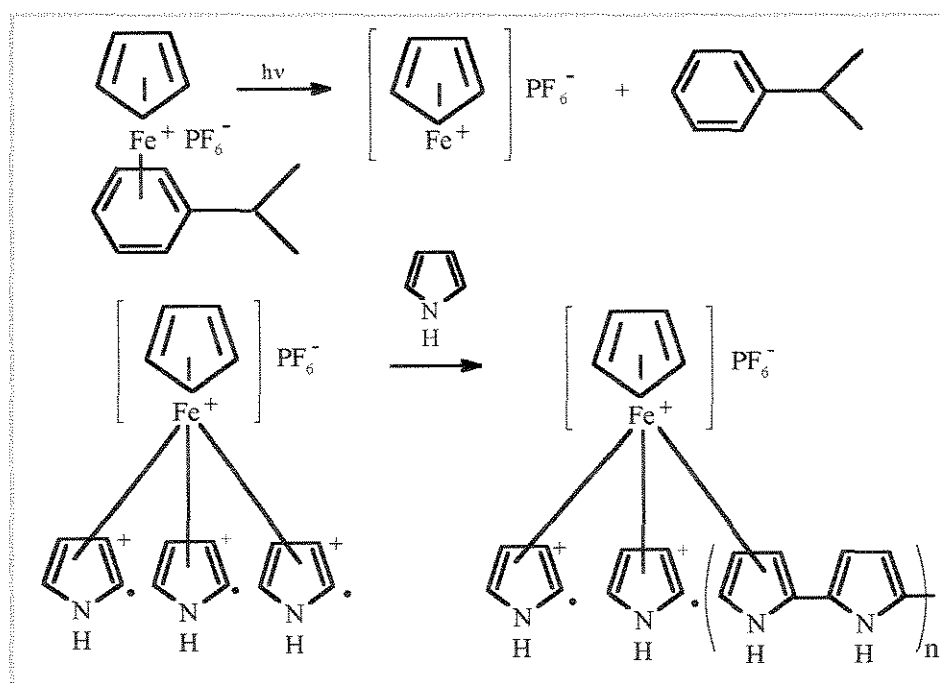
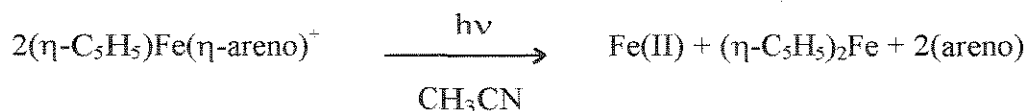


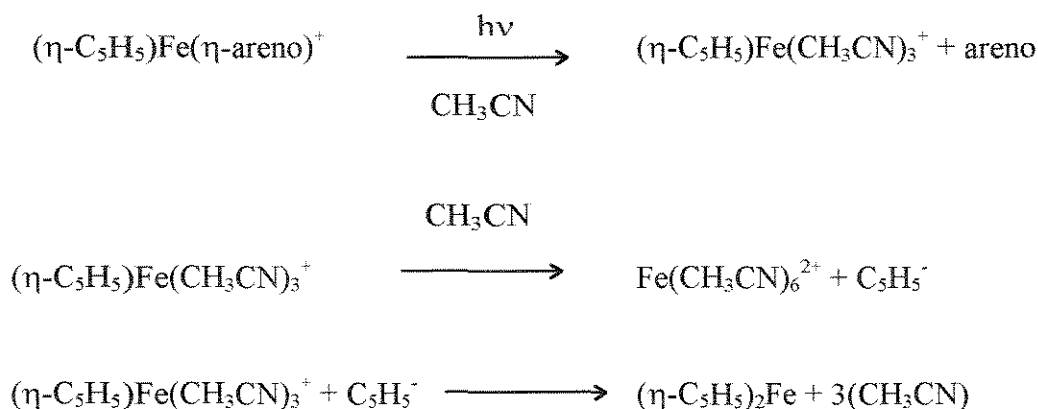
Figura 2.4: Mecanismo de formação do polipirrol em massa via fotoquímica na presença de iniciador sal ferro-areno

Na polimerização em solução, ou seja, na presença de solventes polares como a acetonitrila, a fotólise dos sais ferro-areno (areno: isopropileno, naftaleno, pireno, etc.) ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\eta\text{-areno})^+$ ) produziria  $\text{Fe(II)}$  e ferroceno como os produtos contendo ferro:

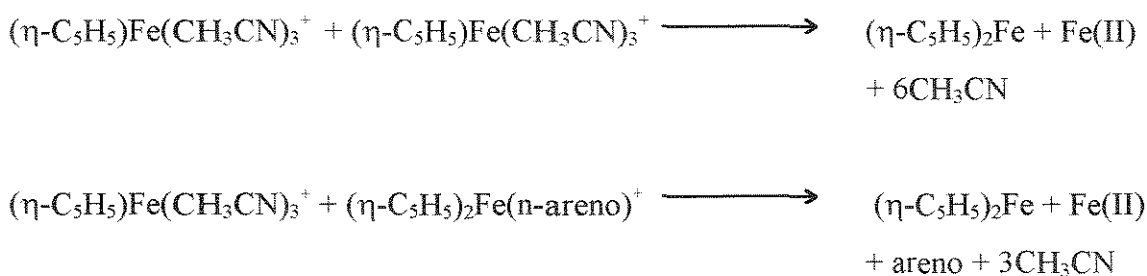


As espécies de ferro-areno e Fe(II) formadas em acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN) podem resultar de outros mecanismos independentes, mostrados a seguir:

*Mecanismo I:*



*Mecanismo II:*



Verifica-se que Fe(+2), produzido durante a fotólise do fotoiniciador, pode ser oxidado a Fe(+3), o qual pode 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).

CAMPOMANES e CARRERA (1995) baseando-se na técnica utilizada por RABEK et al (1992), obteve compósitos condutores polipirrol e membranas microporosas de poli(fluoreto de vinilideno). Os compósitos foram polimerizados via luz UV induzida na

presença de fotoiniciadores, tais como compostos fotogeradores de ácido como sais de ferro-areno e trifenil sulfônico e compostos geradores orgânicos como triazina clorada. Verificou-se neste estudo que o rendimento da polimerização do polipirrol incorporado na matriz depende grandemente da dose de UV, da natureza e concentração do fotoiniciador e do diâmetro de poro das membranas. A condutividade elétrica destes compósitos alcançou valores na faixa de  $10^{-15}$  a  $10^{-10}$  S/cm, dependendo da concentração do polipirrol no compósito.

### **2.3 LIMITAÇÕES NA OBTENÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES**

O processamento de poliacetileno, polipirrol, politiofeno é difícil devido a eles não dissolverem ou fundirem e serem muitas vezes quebradiços. A natureza amorfa dos filmes torna a caracterização estrutural difícil. Métodos convencionais de processamento normalmente baseados em polímeros no estado fundido e mesmo através da preparação de filmes a partir de soluções em solventes orgânicos ficam inviabilizados para estes materiais.

KANATZIDIS (1990) e SKOTHEIM (1986) mostram trabalhos realizados no sentido de melhorar as deficiências apresentadas por estes polímeros. Em alguns destes trabalhos, tentaram sintetizar poliacetileno a partir de um polímero solúvel, no entanto encontraram um polímero muito denso. Obtiveram também, poliacetileno com condutividade de 350 S/cm, porém instável e difícil de manusear.

Para polipirrol e politiofeno, uma melhor solubilidade e processabilidade têm sido alcançadas utilizando-se na etapa de síntese monômeros substituídos no anel (posição 3) ou no hétero átomo (posição N) por grupos químicos alifáticos que quando presentes na cadeia lateral destes polímeros levam a uma maior mobilidade, com diminuição da transição vítrea dos mesmos, como verificado por JONES (1990). Por outro lado, alguns estudos realizados por VAN EYK e NAARMANN (1993) e KANASAWA et al (1982), mostraram que o polipirrol, modificado desta maneira, por motivos de ordem morfológica, apresenta uma condutividade elétrica bastante inferior ao não modificado, isto devido a um maior espaçamento entre as cadeias (maior volume livre) com a conseqüente dificuldade de

empacotamento das cadeias e redução da cristalinidade, além de uma maior presença de defeitos.

Na tentativa de obter polímeros orgânicos condutores com boas propriedades físicas, blendagens (técnicas de mistura física) são utilizadas, apresentando porém restrições, uma vez que os componentes da blenda devem apresentar boa solubilidade num solvente orgânico comum. Por outro lado compósitos condutores, têm sido elaborados através da incorporação de um polímero condutor sintetizado eletroquímica, química ou fotoquimicamente a uma matriz polimérica isolante. Bons resultados têm sido alcançados, mas ainda merecem muitos estudos. Alguns trabalhos referentes a compósitos e blendas baseados em polipirrol serão apresentados no próximo item.

## **2.4 BLENDAS E COMPÓSITOS CONDUTORES BASEADOS EM POLIPIRROL**

Blendas de polímero condutor polipirrol (PPy) e polímeros isolantes de poliestireno (PS) e policarbonato (PC) foram preparados eletroquimicamente por WHANG et al (1990), as quais exibiram a mesma condutividade elétrica de  $10^{-5}$  S/cm para concentrações de polipirrol em PS e PC de 20% e 7%, respectivamente. A condutividade alcançada numa maior %PPy pela blenda PPy/PC foi devido à uma melhor homogeneidade da mistura, proporcionada por pontes de hidrogênio. Estes resultados mostraram que blendas podem melhorar as propriedades físicas de polímeros condutores.

Blendas de PPy e poli(metil cetona de vinila) (PVMK), foram preparadas química e eletroquimicamente por WHANG e FERNANDEZ (1992) e exibiram diferentes morfologias. Blendas preparadas eletroquimicamente mostraram ser mais homogêneas devido às pontes de hidrogênio entre PPy e PVMK, que foram verificadas em ambas. Condutividade elétrica, na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  S/cm, foi alcançada com 10% de PPy em PVMK, aumentando com a quantidade de PPy na blenda.

A polimerização eletroquímica de PPy com matrizes isolantes como poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(fluoreto de vinilideno)-tri(fluoroetileno) (PVDF-TrFE) produzindo uma liga condutora, foi estudada por NIWA (1987), o qual verificou que a incorporação de PPy

aumenta a condutividade elétrica e melhora as propriedades mecânicas da liga. O efeito da quantidade de PPy nas propriedades físicas da liga variou com o polímero isolante usado, sendo que as ligas de PPy/PVC apresentaram condutividade elétrica na faixa de 0,2 a 1 S/cm e as de PPy/(PVDF-TrFE) em torno de 15 S/cm.

BHAT et al (1995) obtiveram compósitos de PPy e filmes de PVDF preparados por polimerização eletroquímica. A difusão do PPy no PVDF mostrou-se homogênea, as propriedades mecânicas dos compósitos foram melhoradas em relação ao polipirrol puro e não houve decréscimo apreciável na condutividade elétrica, a qual apresentou valores da ordem de  $10^{-1}$  S/cm.

Compósitos de redes interpenetrantes poliméricas (IPN's) de PPy com poli(acrilato de metila) (PMA) e acrilonitrila-butadieno-estireno (SBA) foram preparados por MANDAL et al (1996). Para obtenção dos compósitos as matrizes poliméricas foram impregnadas com  $\text{FeCl}_3$  e saturadas com solução de pirrol em água. Com esta técnica conseguiu-se no máximo 8% de polipirrol incorporado aos filmes. A condutividade elétrica dos filmes diminuiu quando foram expostos ao  $\text{O}_2$  e temperatura ambiente, porém aumentou cerca de 60% e 20%, quando na presença vapor de água saturado, respectivamente, para PPy/PMA e PPy/SBA.

OMASTOVÁ et al (1996) mostraram que compósitos de PPy com polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli(metacrilato de metila) (PMMA), obtidos por modificação química, apresentaram propriedades antiestáticas boas e condutividade elétrica na faixa de  $10^{-10}$  a 1 S/cm, a qual apresentou dependência na quantidade de PPy e boa estabilidade térmica.

Compósitos condutores de polipirrol e membranas microporosas de poli(fluoreto de vinilideno) foram obtidos por CAMPOMANES e CARRERA (1995). Os compósitos foram polimerizados via irradiação UV induzida na presença de fotoiniciadores, tais como sais de ferro-areno e trifetil sulfônico e triazina clorada. Verificou-se neste estudo que porcentagem de polipirrol incorporado na matriz depende grandemente da dose de UV, da natureza e concentração do fotoiniciador e do diâmetro de poro das membranas. A condutividade elétrica destes compósitos alcançou valores na faixa de  $10^{-15}$  a  $10^{-10}$  S/cm, dependendo da concentração do polipirrol no compósito.



## 2.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM POLÍMEROS

Para explicar o transporte de cargas em polímeros será apresentada, neste item, a teoria de bandas, geralmente aplicada à condução em metais.

Os polímeros são na sua maioria conhecidos como isolantes, apresentando condutividade elétrica na ordem de  $10^{-22}$  a  $10^{-10}$  S/cm. Porém, como apresentado anteriormente alguns grupos de polímeros, apresentam condutividade elétrica suficiente para serem classificados como semicondutores ( $10^{-9}$  a  $10^3$  S/cm) e ainda como condutores ( $10^4$  a  $10^6$  S/cm), BRETAS e LUNARDI (1987).

A teoria de bandas é usada para explicar a estrutura eletrônica, a qual determina as propriedades elétricas de um material. Como ilustra a figura 2.5, no estado sólido os orbitais atômicos de cada átomo se sobrepõem com os orbitais de seus átomos vizinhos em todas as direções, produzindo orbitais moleculares similares àqueles de pequenas moléculas. Quando estes orbitais estão igualmente espaçados numa dada faixa de energia, eles formarão bandas de energia contínuas e o espaço de energia entre as bandas é chamado de lacuna de energia (gap). A banda ocupada é chamada de banda de valência e a banda vazia é a banda de condução.

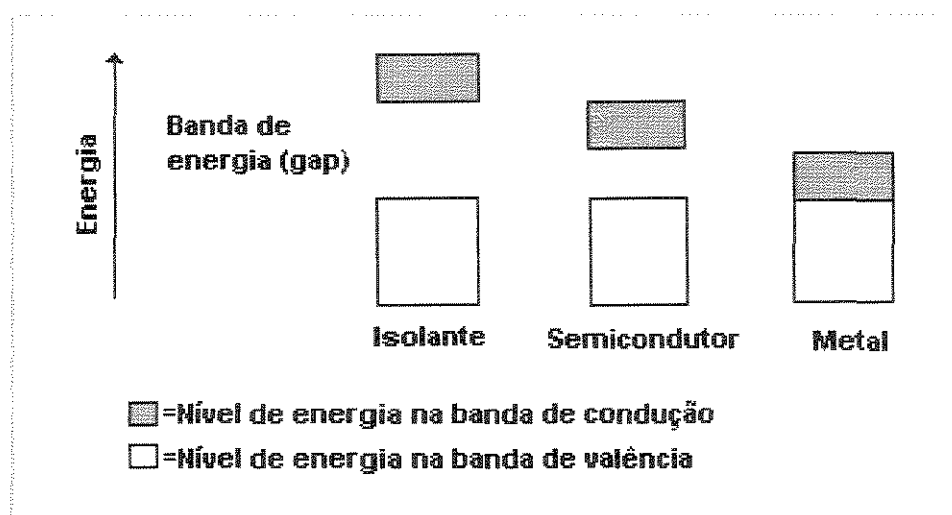


Figura 2.5: Teoria da banda.

As propriedades elétricas dos materiais convencionais dependem de como estas bandas estão preenchidas. Quando todas as bandas estão cheias ou vazias não ocorre condução. Se a lacuna de energia é estreita, à temperatura ambiente, excitação térmica de elétrons da banda de valência à banda de condução leva à condutividade. Isto é o que acontece em semicondutores clássicos. Quando a banda de energia é muito ampla e a excitação térmica à temperatura ambiente é insuficiente para promover elétrons para a banda de condução, o material é considerado isolante. A alta condutividade dos metais é devido às bandas serem ocupadas parcialmente ou gap ser muito estreito.

Polímeros condutores conduzem corrente elétrica sem terem uma banda parcialmente vazia ou cheia. Assim sua condutividade elétrica não pode ser explicada pela simples teoria de bandas. Na tentativa de explicar a condução nos polímeros, utiliza-se um modelo de distribuição de níveis de energia, como ilustrado na figura 2.6.

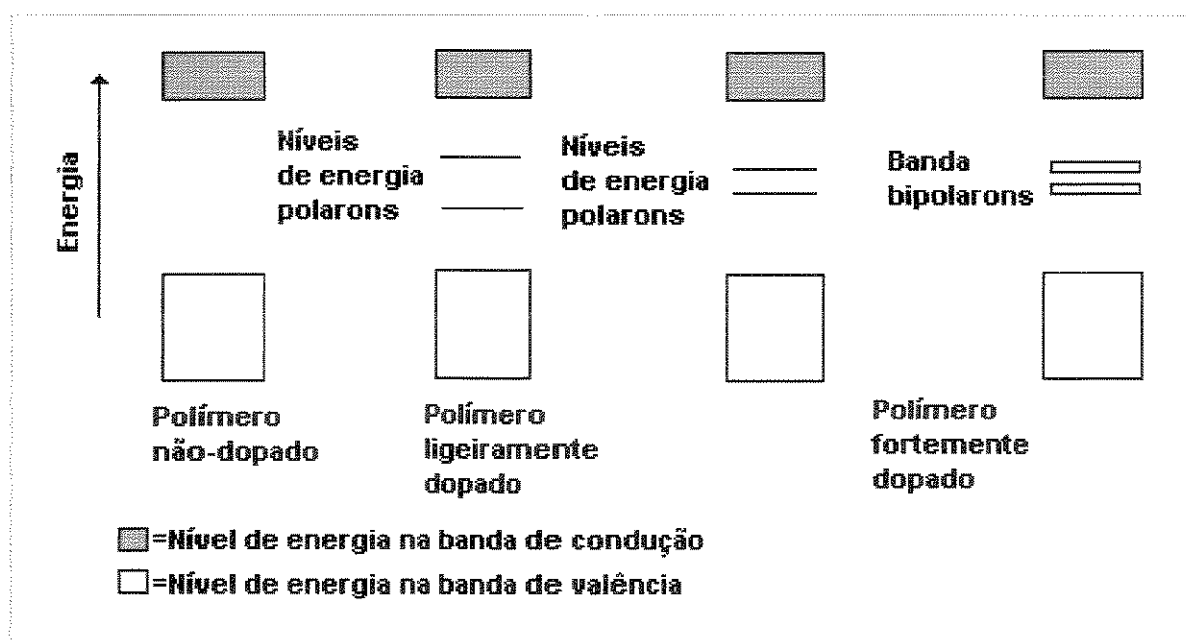


Figura 2.6: Mecanismo de condução elétrica em polímeros.

Tal modelo supõe que entre os níveis respectivos à banda de condução e de valência ocorrem níveis intermediários, os quais de acordo com o tipo de material são denominados de polarons ou bipolarons (radicais cátions parcialmente deslocalizados). Acredita-se que o transporte de cargas nestes materiais esteja associado com outros mecanismos (“hopping”),

ou seja, quando um elétron é removido do topo da banda de valência de um polímero conjugado, tal como poliacetileno ou polipirrol, ele salta para o nível intermediário e posteriormente salta para a banda de condução.

A figura 2.7 ilustra a extensão dos polarons e bipolarons, os quais podem mover-se ao longo da cadeia polimérica por rearranjo das simples e duplas ligações no sistema  $\pi$ -conjugado, quando sob efeito de campo elétrico aplicado.

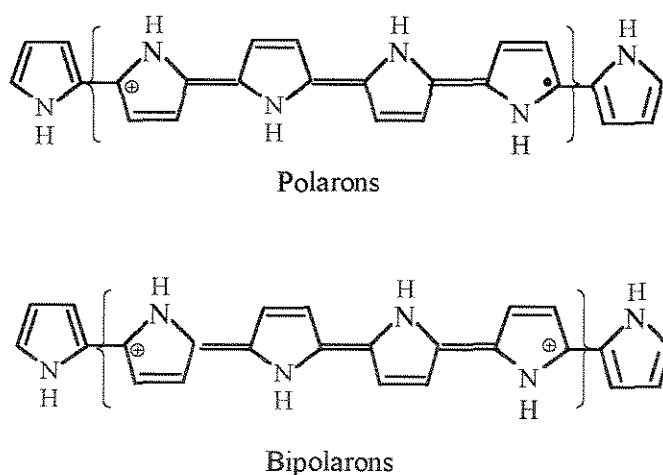


Figura 2.7: Extensão de polarons e bipolarons em polipirrol

### 2.5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E UMIDADE NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO POLIPIRROL

O transporte de cargas nos polímeros condutores como visto no item anterior depende fortemente do nível de excitação térmica dos elétrons e consequentemente, um entendimento dos fatores ambientais que influenciam a estabilidade destes polímeros é de fundamental importância, especialmente quando em aplicações práticas. Os polímeros condutores heterocíclicos, tais como, polipirrol (PPy) e politiofeno apresentam boa estabilidade ambiental, porém poucos estudos sobre detalhes da estabilidade têm sido

mostrados. A seguir serão apresentados alguns trabalhos realizados sobre a influência da temperatura e umidade na condutividade elétrica do polímero PPy e compósitos.

As propriedades elétricas do PPy são muito estáveis no ar à temperatura ambiente. Medidas mostram que ocorre uma queda máxima da condutividade de 20% no primeiro ano e depois estabiliza-se. No entanto com a colocação de uma proteção adequada, a estabilidade é melhorada. O polipirrol é estável à temperaturas elevadas, 100-200 °C, dependendo apenas da natureza do ânion, e estável à ácidos, porém bases podem causar perda irreversível na condutividade, SKOTHEIM (1986).

A influência da temperatura na condutividade elétrica de compósitos PPy/ polietileno de baixa densidade (LDPE) e PPy/poliestireno (PS) foi estudada por CHEN et al (1994), numa faixa de temperatura de 77- 450 K. Verificou-se que esta dependência está associada ao polímero isolante usado e à porcentagem de PPy no compósito. As partículas de PPy no compósito PPy/PS apresentaram-se dispersas e isto favorece a formação de redes poliméricas condutoras e em temperaturas mais altas causam aumento significativo na condutividade. No entanto, este comportamento não foi observado para o compósito PPy/LDPE, o qual mostrou-se bem mais instável.

WHANG e RUBNER (1991) estudaram a estabilidade da condutividade elétrica do PPy dopado com diferentes ânions, a qual foi examinada sob condições ambientais controladas sistematicamente. Verificou-se que PPy dopados com arilsulfonatos exibiram excelente estabilidade em atmosfera inerte, mas foram ligeiramente menos estáveis na presença de ar úmido e seco. Amostras de PPy dopados com ânion toxilato foram os mais estáveis, enquanto PPy dopados com benzenosulfonatos, substituídos ao longo da cadeia do polímero, exibiram estabilidade mais pobre.

A interação de filmes poliméricos finos de polipirrol e de polianilina com vapor de água foi investigada por TIMOFEEVA et al (1991). Estes estudos mostraram que a polianilina apresenta uma maior interação com a água, em relação ao polipirrol, devido à sua estrutura. A condutividade da polianilina aumenta com a adsorção do vapor de água na superfície, enquanto que permanece constante para o polipirrol.

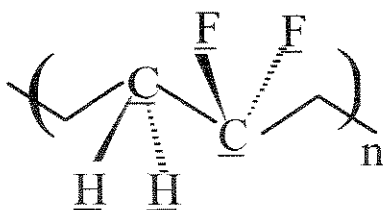
## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL: Materiais e Métodos

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 MEMBRANAS MICROPOROSAS DE PVDF

Utilizam-se membranas microporosas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) como matrizes poliméricas na síntese dos compósitos condutores do presente trabalho. O PVDF é um polímero semi-cristalino (aproximadamente 50% amorfo e 50% cristalino) constituído por unidades repetitivas ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ) e com a seguinte representação espacial:



Dependendo das características conformacionais das cadeias do PVDF e da disposição e rearranjo dos mesmos, este polímero pode apresentar quatro fases polimórficas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . As membranas de PVDF que serão utilizadas, encontram-se predominantemente na forma  $\alpha$ .

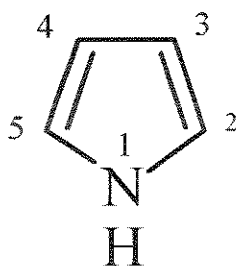
Especificações das membranas de PVDF:

- fabricação: Millipore Co.
- nome comercial: DURAPORE
- aparência: membrana circular plana e de cor branca
- diâmetro médio do poro: 0,10; 0,22 e 0,45  $\mu\text{m}$

- espessura da membrana:  $\sim 100 \mu\text{m}$
- diâmetro da membrana: 4,7 cm
- rigidez dielétrica:  $100 \text{ kV mm}^{-1}$
- resistividade volumétrica:  $10^{14} - 10^{15} \Omega\text{cm}$

### 3.1.2 MONÔMERO PIRROL

Emprega-se o monômero pirrol para obtenção do polímero polipirrol, o qual propiciará características condutoras aos compósitos em questão. A estrutura química do pirrol é representada pela figura a seguir. É um composto heterocíclico com cinco membros e apresenta caráter aromático devido aos elétrons  $\pi$  deslocalizados no anel.



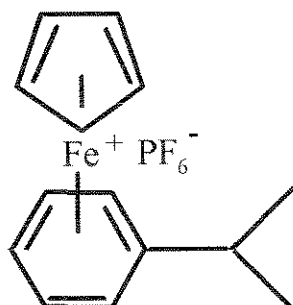
O pirrol, quando destilado, torna-se incolor, porém escurece quando exposto ao ar e sofre decomposição. Na presença de luz pode polimerizar. É solúvel na maioria dos solventes polares, porém apresenta baixa solubilidade em água.

Especificações do monômero pirrol:

- fabricação: Aldrich
- teor de pureza: 98%
- ponto de fusão:  $23^\circ\text{C}$
- ponto de ebulição:  $131^\circ\text{C}$
- densidade:  $0,967 \text{ g/cm}^3$
- viscosidade a  $20^\circ\text{C}$ :  $1,509 \times 10^{-2} \text{ g/cm.s}$
- peso molecular : 67,09 g/mol

### 3.1.3 FOTOINICIADOR

O composto organo metálico ( $\eta^5$ -2,4-ciclopentadieno-1-il)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ )-(1-metil-etil)benzeno]-ferro(1+)-hexafluorofosfato(1-), sal de ferro areno, denominado Irgacure 261, será utilizado como fotoiniciador catiônico na síntese dos compósitos. A estrutura química do fotoiniciador é representada pela estrutura a seguir:



Especificações do fotoiniciador:

- fabricação: Ciba-Sandoz
- teor de pureza: 99,5%
- aparência: pó amarelo cristalino
- ponto de fusão: 85-88 °C
- densidade específica a 20 °C: 1,64 g/cm<sup>3</sup>
- peso molecular: 386,1 g/mol

### 3.1.4 METANOL

Metanol de pureza analítica (P.A), fornecido pela Synth, foi utilizado para lavagem dos compósitos na preparação das amostras.

## 3.2 EQUIPAMENTO

### 3.2.1 EQUIPAMENTO DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

O equipamento de irradiação ultravioleta (UV) foi desenvolvido no Centro de Pesquisas da TELEBRÁS em 1989, o qual foi inicialmente utilizado para estudos de recobrimento fotocuráveis para fibras ópticas. É basicamente composto por uma lâmpada de alto vapor de mercúrio da marca Philips (modelo HPL-N, de 1000W) alojada no interior de uma câmara refletora (formato elíptico), a qual fornecerá irradiação UV às amostras para síntese fotoquímica.

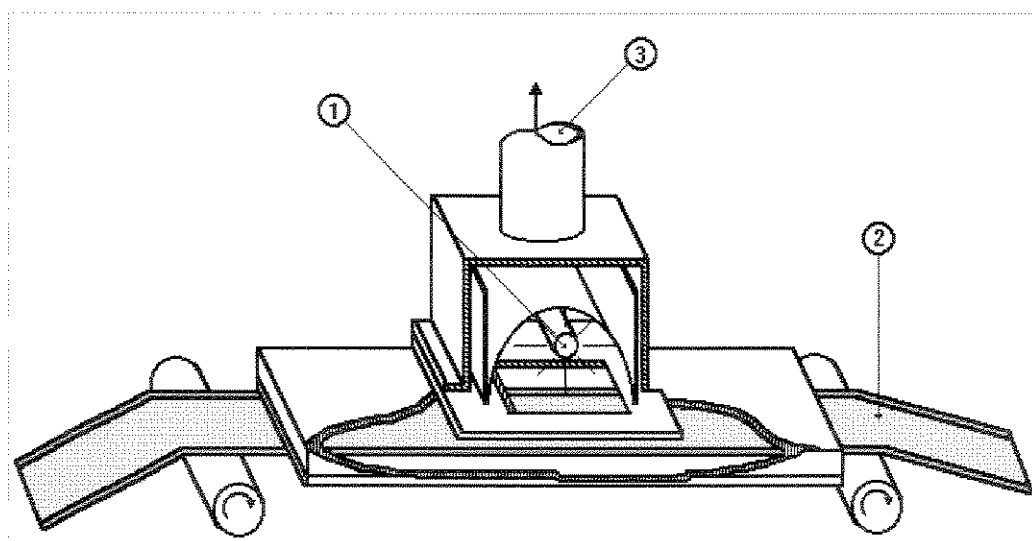


Figura 3.1: Equipamento de irradiação UV (TELEBRÁS)  
1. Lâmpada UV, 2. Esteira móvel, 3. Exaustor

As amostras que se encontram em placas de petri, são levadas à exposição UV por uma esteira, acionada por um motor de velocidade ajustável, podendo desta forma, controlar o tempo de exposição à irradiação UV, ou seja, a dose de irradiação fornecida para a polimerização fotoquímica. Devido à toxicidade dos vapores liberados durante a irradiação, o sistema encontra-se numa capela provida de exaustores, os quais servem também para minimizar o aquecimento na câmara provocado pela lâmpada de mercúrio.



A tabela III.1 apresenta os valores da dose de irradiação UV em função do tempo, fornecidos pelo equipamento. Tais medidas foram realizadas pela TELEBRÁS, em 1989, com radiômetro.

Tabela III.1: Doses de irradiação UV em função do tempo

<i>Tempo (s)</i>	<i>Dose de irradiação (J)</i>
6,4	7,5
12,7	14,9
19,0	22,4
25,4	29,8
31,7	37,3
38,1	44,8
50,8	59,7
63,5	74,6
120,0	140,9
180,0	211,5

### 3.3 MÉTODOS

#### 3.3.1 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PPy/PVDF

Para cada tipo de compósito PPy/PVDF obtido, onde variou-se o diâmetro de poro das membranas de PVDF (0,10; 0,22 e 0,45  $\mu\text{m}$ ) e a dose de irradiação UV, foram realizados três ensaios. Na preparação dos compósitos adotou-se a seguinte sequência:

- ***Destilação do monômero pirrol***

O monômero pirrol foi destilado sob vácuo, com o objetivo de separar o inibidor fenantrolina, em seguida foi estocado em geladeira à baixa temperatura e protegido da luz para evitar possível polimerização antes do devido uso.

### • **Preparação das amostras**

Preparou-se solução de monômero pirrol destilado e fotoiniciador com concentração de 0,6M, mantendo a taxa molar de  $\text{Fe}^{+3}/\text{Py} \geq 1$ , a qual segundo CAMPOMANES (1995) resulta num melhor rendimento da reação. Para uma melhor dispersão e homogeneidade da solução, usou-se um aparelho de ultra-som. As membranas de PVDF com diferentes diâmetros de poro (0,10; 0,22 e 0,45  $\mu\text{m}$ ), foram cuidadosamente pesadas em balança analítica e em seguida foram umectadas com a solução acima, em placas de petri, durante 2 horas, sob condições ambientais e ausência de luz.

### • **Síntese fotoquímica**

As membranas saturadas com a solução foram então pesadas, e depois irradiadas apenas de um lado no equipamento UV, levando assim à formação dos compósitos PPy/PVDF.

### • **Concentração de polipirrol no compósito**

Depois de sintetizados, os compósitos foram lavados com água destilada e metanol para retirada de resíduos do fotoiniciador e possíveis monômeros não polimerizados e secados em estufa à vácuo a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ , durante 24 horas (tempo suficiente para se chegar a peso constante). Posteriormente, foram pesados novamente, para cálculo da porcentagem de polipirrol no compósito (%PPy) por análise gravimétrica seguindo a relação abaixo:

$$\%PPy = \frac{(\text{peso do compósito} - \text{peso da membrana})}{\text{peso do compósito}} \times 100 \quad (3.1)$$

### 3.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PPy/PVDF

Os compósitos foram caracterizados eletricamente por medidas de condutividade elétrica utilizando-se as técnicas de placas paralelas, quatro pontas e quatro fios (Coleman). A caracterização físico-química dos compósitos foi feita através das técnicas de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

#### 3.3.2.1 Caracterização Elétrica: Condutividade

Neste item será apresentada a descrição das técnicas para medidas de condutividade utilizadas na caracterização elétrica dos compósitos PPy/PVDF. Foram realizadas medidas de condutividade elétrica dos compósitos sob condições ambientes e sob condições controladas de temperatura e umidade através da técnica de placas paralelas ou também conhecida como duas pontas. Eletrodos de prata foram depositados na superfície das amostras para garantir bom contato elétrico durante as medidas. Uma vez que estas apresentaram-se um pouco tortuosas, tomou-se cuidado com relação ao contato com os eletrodos de medida da técnica. A espessura das amostras foi medida através de um micrômetro para o cálculo da condutividade. Para título de comparação dos resultados, utilizou-se também as técnicas de quatro pontas e de quatro fios (Coleman) para medidas de condutividade elétrica.

##### • *Técnica das Placas Paralelas ou Duas Pontas*

As medidas de condutividade elétrica utilizando-se a técnica de placas paralelas foram realizadas no Laboratório de Física de Polímeros do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. A figura 3.2 mostra um diagrama da técnica de placas paralelas. Nesta técnica aplica-se um campo elétrico entre as duas faces opostas das amostras e mede-se a corrente desenvolvida no circuito. Ela permite

medidas da condutividade volumétrica, ou seja, em todo o volume da amostra e é muito utilizada para amostras semicondutoras com condutividade não muito altas. O sistema para medidas de condutividade elétrica é constituído de fonte de tensão (fonte estabilizada de tensão Keithley), a qual fornece tensão elétrica (V) à amostra; um eletrômetro (Keithley 610C) para medida de corrente ( $i$ ) e uma célula de medida (porta amostra) composta por dois eletrodos planos e paralelos (com área superficial ( $A$ ) =  $1,33\text{cm}^2$ ), figura 3.2. O sistema permite variar o campo elétrico aplicado, ou seja, a tensão aplicada na amostra (V) e se necessário controlar a temperatura e umidade.

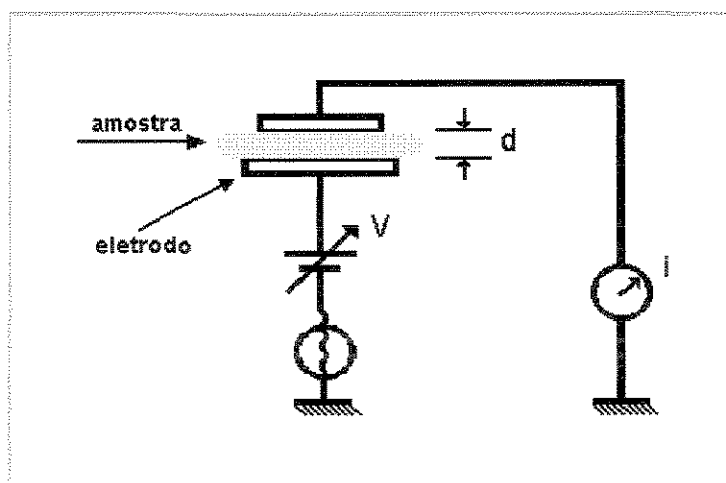


Figura 3.2 : Técnica de placas paralelas

As medidas de corrente foram feitas, colocando-se a amostra entre os dois eletrodos e aplicando-se uma tensão inicial de 10 volts durante alguns minutos ou até estabilização do sistema, ou seja, as medidas foram realizadas no estado estacionário. O mesmo procedimento foi feito, variando-se a tensão de 10 em 10 volts até 100 volts e depois 150 e 200 volts. As amostras medidas se diferenciavam pela porcentagem de polipirrol no compósito (%PPy), diâmetro de poro das membranas e tempo de exposição à irradiação UV.

Através dos valores de corrente obtidos pelo sistema acima, a condutividade elétrica foi calculada obedecendo-se as relações ( Lei de Ohm) que se seguem. Considerando-se a densidade de corrente ( $j$ ) igual ao produto da condutividade ( $\sigma$ ) e do campo elétrico aplicado ( $E$ ), tem-se:

$$j = (i / A) = (\sigma \cdot E) \quad (3.2)$$

onde A é área do eletrodo menor.

Sabendo-se que,

$$E = V / d \quad (3.3)$$

onde, V é a tensão aplicada na amostra e d a espessura da amostra, substituindo a equação (3.1) na equação (3.2), tem-se:

$$(i / A) = \sigma \cdot (V / d) \quad (3.4)$$

Rearranjando a equação (3.4), tem-se a equação para o cálculo da condutividade elétrica para o sistema descrito anteriormente:

$$\sigma = (i / V) \cdot (d / A)$$

(3.5)

Onde:

- i: corrente elétrica (Ampéres);
- V: tensão aplicada (Volts);
- d: espessura da amostra (cm);
- A: área do eletrodo menor (cm<sup>2</sup>)

#### • **Controle de temperatura e umidade nas medidas da condutividade elétrica**

Para medidas de condutividade elétrica sem controle de temperatura, foram consideradas apenas as mudanças de temperatura mediante as variações das condições

climáticas. Quanto à umidade, foi utilizado um desumidificador que manteve a umidade relativa do ambiente em 50%.

Para avaliação da condutividade em função da temperatura utilizou-se um sistema de medida (pertencente ao Laboratório de Propriedades Elétricas do departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar) semelhante ao descrito anteriormente (placas paralelas), com a diferença de que o porta amostra era um forno de aço inox, com resistências internas para aquecimento e isolado termicamente. Acoplado a este sistema, um controlador de temperatura (CNT 200 da Incon) que permite a variação da temperatura na amostra. Mede-se a temperatura na superfície da amostra por meio de um termopar tipo J. Para cada temperatura, fez-se medidas de corrente ( $i$ ), com variação da tensão aplicada ( $V$ ) da mesma forma que no método anterior. Com isso pôde-se avaliar a condutividade elétrica em função da temperatura e do campo elétrico. Os valores de condutividade elétrica obtidos por este sistema, foram calculados através da equação (3.5).

#### • *Técnica de Quatro Pontas*

As medidas de condutividade utilizando-se a técnica de quatro pontas dos compósitos PPy/PVDF, foram realizadas no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem de Polímeros do Instituto de Química - UNICAMP. A figura 3.3 esquematiza a técnica de quatro pontas, a qual é utilizada por muitos pesquisadores para medir resistividade elétrica ( $\rho$ ) de polímeros semicondutores. A geometria geralmente empregada, consiste de quatro pontas, eletricamente condutoras (ouro, prata, tungstênio, germânio, etc.), dispostas em linha reta, as quais são colocadas em contato com a superfície da amostra a ser medida. As pontas são igualmente espaçadas uma das outras por uma distância ( $S$ ) conhecida. Uma corrente ( $i$ ) é fornecida à amostra através das pontas externas e a diferença de potencial ( $V$ ) é medida através das pontas internas.

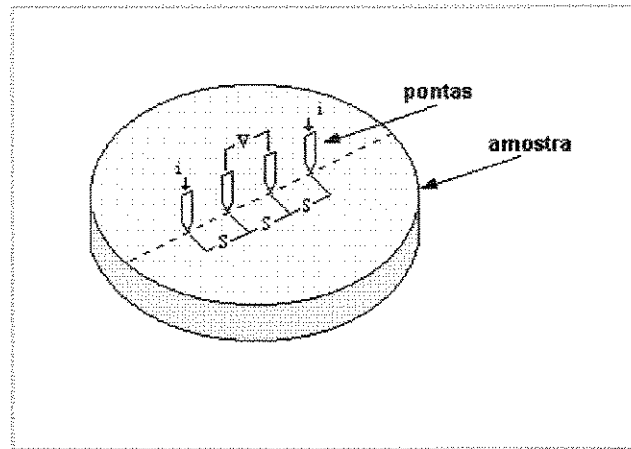


Figura 3.3: Técnica das Quatro Pontas

Na utilização desta técnica algumas considerações são assumidas, tais como:

- a resistividade do material é uniforme na área de medida;
- se houver injeção de transportadores mínima dentro do semicondutor pelos eletrodos transportadores de corrente, muito dos transportadores recombinam-se próximo aos eletrodos até que seu efeito na condutividade seja negligenciável;
- a superfície na qual as pontas se apoiam é plana e não há fendas na superfície;
- o diâmetro de contato entre as pontas metálicas e o semicondutor deverá ser pequeno comparado à distância entre as pontas;
- as pontas devem estar afastadas de qualquer outra superfície da amostra, podendo esta ser considerada como volume semi-infinito de material com resistividade uniforme.

A resistividade ( $\rho$ ) da amostra, segundo VALDES (1954), é então dada pela expressão:

$$\rho = (V/i) \cdot (2\pi \cdot S) \quad (3.6)$$

onde:

V: tensão aplicada (Volts);

i: corrente (Ampéres);

S: distância entre as pontas (cm)

A condutividade elétrica é então obtida pelo inverso da resistividade , como se segue:

$$\sigma = 1 / \rho \quad (3.7)$$

Contudo, como nem sempre as amostras apresentam-se com tamanho e forma ideais a equação 3.6 não pode ser usada diretamente e várias correções foram desenvolvidas como verificado por RENYAN (1975).

Para alguns polímeros, a técnica de quatro pontas não é muito indicada, pois durante a medida, as pontas exercem uma certa pressão na superfície do polímero, o qual geralmente é flexível, ocasionando distorção, obstrução e ainda, diminuição da espessura do mesmo e estes fatores levam a erros nas medidas.

#### • ***Técnica de Quatro Fios ou de Coleman***

A técnica de quatro fios ou de Coleman, COLEMAN (1975), apresenta-se esquematizada na figura 3.4. Utilizou-se a técnica de Coleman pertencente ao Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem de Polímeros do Instituto de Química - UNICAMP. Semelhante à técnica de quatro pontas, possui quatro fios em linha, eletricamente condutores (ouro, cobre, etc.). A amostra é colocada sobre os quatro fios e uma corrente ( i ) conhecida é fornecida à amostra pelos dois fios externos e a medida da tensão ( V ) é feita através dos fios internos.



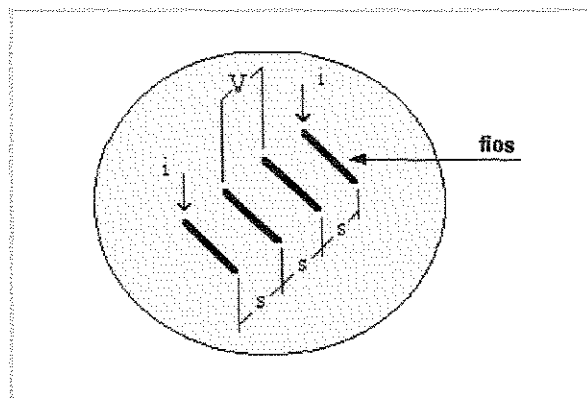


Figura 3.4: Técnica de quatro fios

O valor resultante de  $V / i$  pode ser então utilizado para o cálculo da resistividade ( $\rho$ ) da amostra, se certos fatores geométricos forem conhecidos, ou seja, deve-se levar em conta a espessura da amostra ( $d$ ) e o espaçamento entre os fios ( $S$ ). A resistividade da amostra pode então ser calculada por:

$$\rho = (V/i) \cdot (S \cdot d) \quad (3.8)$$

e a condutividade elétrica é obtida pelo inverso da resistividade como mostrado anteriormente.

### 3.3.2.2 Caracterização Físico-Química dos Compósitos PPy/PVDF

Para confirmar a formação e incorporação de PPy na membrana de PVDF, os compósitos foram caracterizados físico-quimicamente através de análises térmicas (TGA e DSC) e morfológicas e estruturais (FTIR, raio-X e SEM). Nos itens que se seguem serão apresentadas estas técnicas, bem como as condições de operação utilizadas em cada uma.

- ***Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)***

A composição química da superfície das amostras foi caracterizada por espectro infravermelho utilizando um espectrofotômetro FTIR da PERKIN ELMER, equipado com acessório ATR (reflexão múltipla), o qual pode operar numa faixa de comprimento de onda de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar.

- ***Análise Termogravimétrica (TGA)***

Um estudo do comportamento térmico das amostras foi realizado através de TGA. Tais análises foram feitas utilizando-se um aparelho PERKIN ELMER, SERIES HT-7, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos do Departamento de Sistemas Químicos - FEQ/UNICAMP. As amostras foram aquecidas em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , sob uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , numa faixa de temperatura de 50 a 600  $^{\circ}\text{C}$ .

- ***Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)***

Para complementar o estudo do comportamento térmico das amostras foram realizados ensaios de DSC num equipamento da TA Instruments DSC 2020 (Thermoanalysis and Reology) numa faixa de aquecimento de 25-380  $^{\circ}\text{C}$  e taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

- ***Difração Raios-X***

Para análise das características estruturais das amostras fez-se um estudo de difração raio-X utilizando-se um difratômetro de pó para amostras poli-cristalinas da marca PHILIPS, pertencente ao Laboratório de Difração Raios-X do Instituto de Física -

UNICAMP utilizando-se como fonte de radiação cobre  $k\alpha$ , monocromador de grafite, sendo a varredura feita por passo com velocidade de  $0,01^\circ/\text{s}$  e faixa de reflexão de  $5^\circ - 35^\circ$ .

- ***Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

A morfologia superficial e fraturas das amostras foram analisadas por MEV. Foi utilizado um microanalisador de sonda eletrônica da marca JEOL, modelo JXA-840, pertencente à Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP. As amostras foram metalizadas a fim de tornarem-se condutoras e as estruturas foram registradas com ampliação de 3000 vezes. Para análise da superfície das fraturas, as amostras foram resfriadas até a temperatura de nitrogênio líquido e então fraturadas.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Apresentam-se a seguir os resultados experimentais obtidos neste trabalho, os quais visam estudar a incorporação do polipirrol nas membranas de PVDF em função dos parâmetros utilizados na síntese, como também, estudar o comportamento da condutividade elétrica de compósitos de polipirrol e membranas microporosas de poli(fluoreto de vinilideno) PPy/PVDF obtidos. Tais resultados são apresentados da seguinte forma:

No item 4.2 tem-se a incorporação de PPy nos compósitos (%PPy) em função do diâmetro médio do poro das membranas de PVDF e da dose de irradiação UV utilizada na síntese fotoquímica (item 4.2.1). No item 4.3 apresentam-se os estudos do comportamento da condutividade elétrica DC dos compósitos PPy/PVDF através das medidas de corrente elétrica em função do tempo (corrente no estado estacionário) (item 4.3.1), em função do campo elétrico (item 4.3.2) e a influência da umidade (item 4.3.3) e do lado da amostra irradiado na condutividade (item 4.3.4); como também mostra o comportamento da condutividade em função % PPy (item 4.3.5), da tensão elétrica para compósitos com diferentes %PPy (item 4.3.6) e da temperatura (item 4.3.7). No item 4.4 apresenta-se a caracterização físico-química dos compósitos através de resultados de Análise Termogravimétrica (TGA) (item 4.4.1), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (item 4.4.2), Espectroscopia no Infravermelho (item 4.4.3), Difração Raio-X (item 4.4.4) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (item 4.4.5).

## 4.2 INCORPORAÇÃO DE PPy NAS MEMBRANAS DE PVDF

A porcentagem de polipirrol incorporada nos compósitos (%PPy) foi determinada por análise gravimétrica, como descrito no capítulo 3 (item 3.3.1). No item a seguir, é feito um estudo das influências do tamanho dos poros (com diâmetros médios de 0,10; 0,22 e 0,45  $\mu\text{m}$ ) das membranas de PVDF e da dose de irradiação UV (empregada na polimerização fotoquímica do pirrol) na incorporação do polipirrol nas membranas de PVDF.

### 4.2.1 %PPy EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PORO E DOSE UV

A figura 4.1 apresenta resultados da %PPy incorporada nos compósitos em função do diâmetro médio de poro das membranas de PVDF, bem como mostra a influência da dose de irradiação UV utilizada na síntese do PPy.

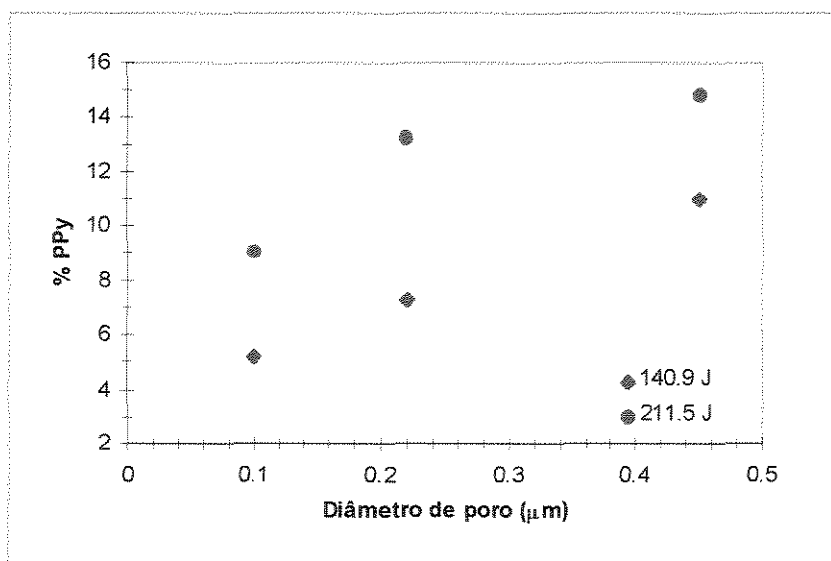


Figura 4.1: %PPy incorporada na membrana em função do diâmetro médio de poro (0,10, 0,22 e 0,45  $\mu\text{m}$ ) e para doses de UV  $\blacklozenge$  140,9 J e  $\bullet$  211,5 J.

De acordo com a figura 4.1, observa-se que ocorre um aumento da incorporação de PPy em função do diâmetro de poro, como também em função da dose de UV. Tais

resultados são concordantes com os encontrados por CAMPOMANES e CARRERA (1995), a qual também utilizou membranas de PVDF microporosas e a técnica fotoquímica para polimerizar o pirrol (Py). No entanto GRANSTRÖM e INGANÄS (1993), trabalhando com membranas microporosas de policarbonato (PC) e utilizando-se da técnica eletroquímica para polimerização do Py, encontraram resultados contrários a este, ou seja, para diâmetros de poro menores a incorporação foi maior. Com base nestes dados acredita-se que tal discordância esteja associada à morfologia dos polímeros, como também às técnicas utilizadas para a polimerização do Py.

A figura 4.2 mostra a %PPy no compósito para membranas de PVDF de diâmetro de poro 0,45  $\mu\text{m}$  em função dose de irradiação UV.

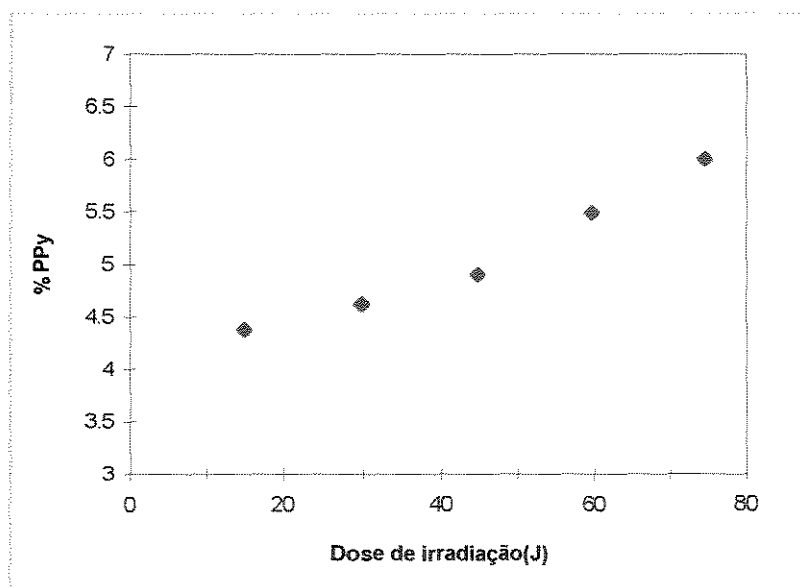


Figura 4.2: %PPy incorporada na membrana de PVDF em função da dose de UV para compósitos com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$

Observa-se pela figura 4.2, que a %PPy aumenta em relação à dose de irradiação ultravioleta, como observado na figura 4.1. Tentativas de aumentar a %PPy com doses maiores (acima de 220 J) foram efetuadas, no entanto observou-se degradação (queima, irregularidades na superfície) dos compósitos.

### **4.3 CONDUCTIVIDADE ELÉTRICA DOS COMPÓSITOS PPy/PVDF**

Nos itens que se seguem, mostram-se os estudos da condutividade elétrica DC dos compósitos PPy/PVDF, obtida através de medidas de corrente elétrica no estado estacionário, utilizando-se a técnica de placas paralelas (condutividade volumétrica). Medidas de condutividade através das técnicas de quatro pontas e de Coleman também foram realizadas porém não foram obtidos resultados satisfatórios uma vez que estas dependem muito da geometria da superfície da amostra e os compósitos PPy/PVDF apresentaram superfície não uniforme e também devido aos poros das membranas de PVDF. A condutividade elétrica foi analisada em função do campo elétrico aplicado sob condições ambientes e verificou-se que sem controle de umidade ocorre variação na condutividade, então optou-se por realizar as medidas em ambiente controlado de umidade, o que pode ser verificado no item 4.3.3. Fez-se também um estudo da condutividade em função da temperatura, %PPy incorporada no compósito e do lado irradiado pelo UV.

#### **4.3.1 CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO**

Para obter a condutividade dos compósitos PPy/PVDF no estado estacionário, foram realizadas medidas de corrente elétrica em função do tempo. A figura 4.3 mostra o comportamento para o compósito contendo 13 %PPy sob tensão aplicada de 10 volts e medida realizada em ambiente controlado com umidade relativa de 50 %.

Observa-se pela figura 4.3 que sob uma tensão (10 volts) a corrente elétrica decresce com o tempo nos primeiros 10 minutos e em seguida tende à um valor estacionário. Segundo KAO e HWANG (1981) esta variação da corrente com o tempo no início está associada à orientação dos dipolos presentes na estrutura do compósito quando submetidos à tensão elétrica, ou seja, inicialmente os dipolos estão orientados e quando se aplica uma tensão, se desorientam e conseqüentemente necessitam de energia para retornar ao estado inicial, ocasionando assim decréscimo da corrente elétrica, a qual torna-se constante depois que os dipolos se orientam.

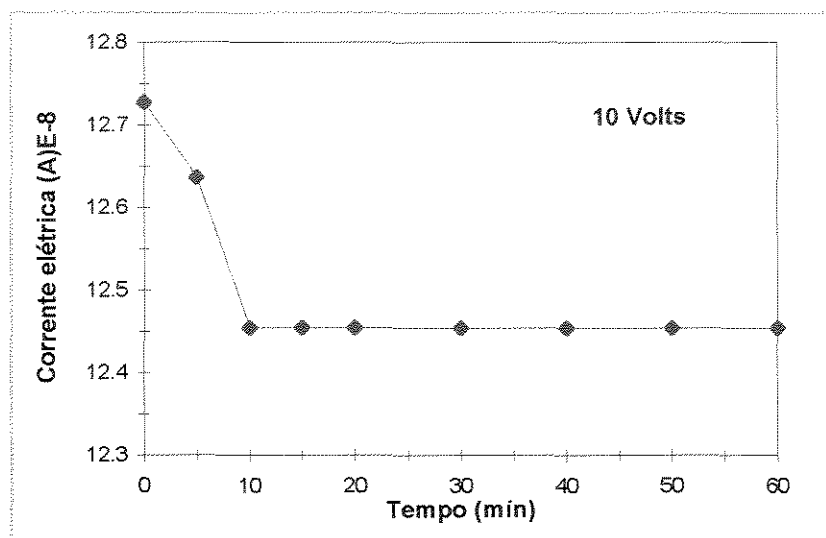


Figura 4.3: Corrente elétrica em função do tempo para o composto com 13 %PPy irradiado à 211 J em membrana com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$

#### 4.3.2 DENSIDADE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO

A figura 4.4 mostra o comportamento da densidade de corrente ( $J=i/A$ ) do composto com 15 %PPy em função do campo elétrico aplicado ( $E=V/d$ ).

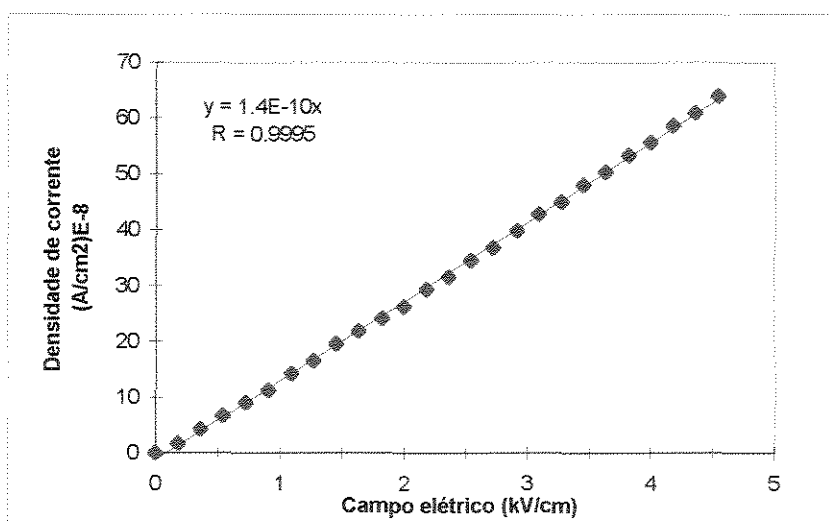


Figura 4.4: Densidade de corrente em função do campo elétrico para o composto com 15 %PPy, irradiado à 211 J em membrana com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$



Observa-se pela figura 4.4 que, para o compósito com 15 %PPy, a densidade de corrente medida no estado estacionário, apresenta comportamento linear com o campo elétrico, com coeficiente de correlação igual a 0,9995, ou seja, há um aumento da densidade de corrente com o aumento do campo elétrico. A partir da inclinação da curva de  $J \times E$  para o compósito com 15 %PPy, obteve-se condutividade ( $\sigma$ ) de  $1,4E-10$  S/cm, a qual devido à linearidade, pode ser denominada do tipo ohmico. Porém a maioria dos compósitos obtidos não apresentaram tal linearidade, tal fato pode ser observado no item 4.3.6.

### 4.3.3 INFLUÊNCIA DA UMIDADE NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A figura 4.5 apresenta a condutividade elétrica do compósito contendo 10 %PPy em função da tensão aplicada na amostra para medidas realizadas em condições ambientes sem e com controle de umidade (50%).

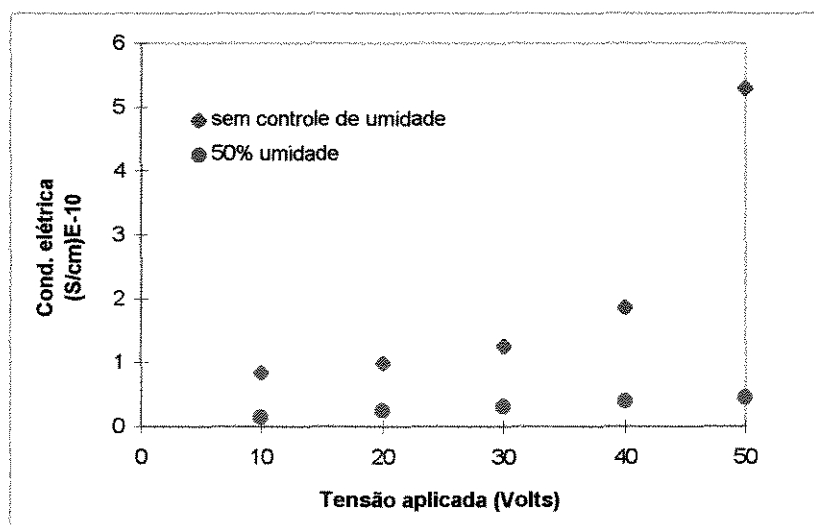


Figura 4.5: Condutividade em função da tensão aplicada com e sem controle de umidade, para compósito com 10 %PPy

Os resultados da figura 4.5 mostram que com o controle de umidade a condutividade é praticamente constante, dentro do intervalo de tensão analisado, no entanto, observa-se que com variação de umidade a condutividade também varia. Este comportamento foi obtido para a maioria das amostras. TIMOFEEVA et al (1991), os quais investigaram a interação de filmes de PPy e polianilina (PANI) com vapor de  $H_2O$ ,

observaram que a condutividade da PANI aumenta enquanto a do PPy permanece inalterada e que este comportamento pode estar associado à estrutura eletrônica da polianilina (possui átomo de H na estrutura, o qual pode formar ligação com a água). MANDAL et al (1996) estudaram a condutividade elétrica de compósitos PPy/PMA e PPy/SBA na presença de vapor de  $H_2O$  e ausência de ar e observaram que a condutividade aumenta de 60% para PPy/PMA e 20% para PPy/SBA num período de 4 à 5 dias e então estabiliza-se. Blendas de PPy/PVMK, sintetizadas por WHANG e FERNANDEZ et al (1992), mostraram boa estabilidade ambiental, tendo pouco efeito da umidade na condutividade das mesmas. Assim acredita-se que a influência da umidade na condutividade do compósito PPy/PVDF deve estar associada ao PVDF, o qual é higroscópico, sendo que PVDF em filmes apresenta 0,03 - 0,06 % de absorção de  $H_2O$ , segundo LOVINGER (1982). Assim sendo, optou-se por fazer as medidas em ambiente controlado de umidade.

#### 4.3.4 INFLUÊNCIA DO LADO IRRADIADO NA CONDUTIVIDADE

A figura 4.6 mostra o comportamento da condutividade elétrica em função da tensão aplicada na amostra para medidas realizadas no lado em que a membrana foi diretamente irradiada e do lado oposto (onde não houve irradiação UV direta).

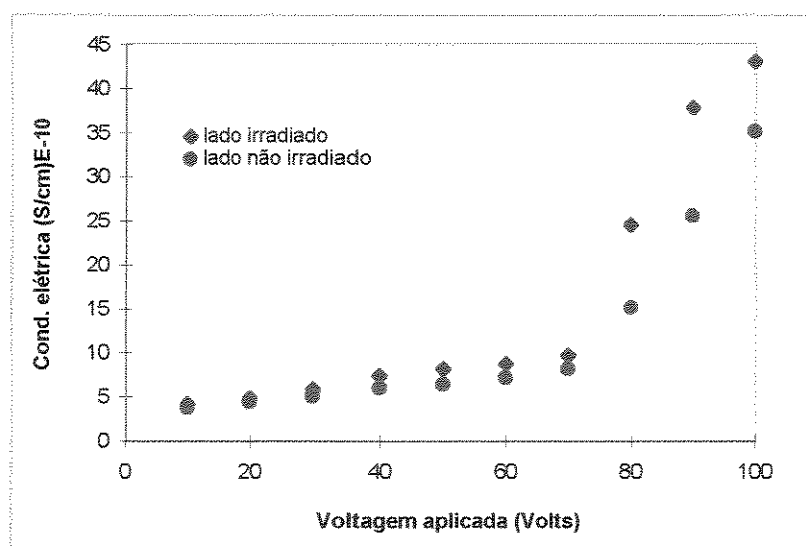


Figura 4.6: Condutividade elétrica em função da tensão aplicada para medidas realizadas em ambos os lados do compósito

De acordo com a figura 4.6 as medidas realizadas pela técnica de placas paralelas (condutividade volumétrica) mostram que não há variação significativa da condutividade em função da tensão, levando-se em conta o lado irradiado por UV das amostras. Medidas de condutividade da superfície dos compósitos (lado irradiado e não-irradiado) mostraram o mesmo comportamento e a condutividade (superficial) também manteve-se na faixa de  $10^{-10}$  S/cm, tal fato pode estar relacionado com sentido do campo elétrico aplicado na amostra durante a medida e também ser devido à deposição do PPy ocorrer na superfície indo em direção ao interior dos poros da membranas.

#### 4.3.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA %PPy

A tabela IV.1 apresenta a condutividade elétrica em função da %PPy. Os valores de condutividade foram obtidos para tensão de 50 volts e os compósitos com diferentes %PPy foram agrupados independente do diâmetro de poro e dose de irradiação utilizados na síntese.

Tabela IV.1: %PPy incorporada no compósito e condutividade elétrica

<i>%PPy</i>	<i>Condutividade elétrica (S/cm)</i>
6	1,63E-11
7	4,76E-11
8	9,48E-11
9	1,18E-10
10	1,82E-10
11	2,19E-10
23	3,73E-09
24	4,65E-09
PVDF puro	1,00E-15
PPy puro (RABEK -1992)	1,00E-05

Observa-se pela tabela IV.1 que com o aumento da incorporação do polímero condutor PPy na membrana de PVDF, a condutividade aumentou de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  S/cm, para 6 e 24 %PPy incorporado, respectivamente e em relação ao PVDF puro consegue-se melhorar a condutividade em até 6 ordens de grandeza. Tais resultados mostraram-se maiores que dos compósitos PPy/PVDF obtidos por CAMPOMANES e CARRERA (1995), também sintetizados via fotoquímica, com condutividade na faixa de  $10^{-11}$  S/cm. No entanto estes valores apresentam-se bastante inferiores aos compósitos PPy/PVDF, polimerizados eletroquimicamente, obtidos BHAT et al (1995), cuja condutividade foi de  $10^{-5}$  S/cm. Cabe ressaltar que a condutividade do PPy puro, obtido pela síntese fotoquímica por RABEK et al (1992), foi de  $10^{-5}$  S/cm e eletroquimicamente por DIAZ e KANAZAWA (1979) de  $10^2$  S/cm. A relativa baixa condutividade dos compósitos PPy/PVDF obtidos por via polimerização fotoquímica pode estar associada com a baixa incorporação de PPy nas membranas de PVDF, como também ao valor da condutividade do próprio polipirrol obtido pela síntese fotoquímica.

#### 4.3.6 CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TENSÃO ELÉTRICA DC

A figura 4.7 mostra o comportamento da condutividade elétrica em função da tensão aplicada, para compósitos com diâmetro de poro das membranas de  $0,45\mu\text{m}$  e com diferentes %PPy incorporada.

Os resultados da figura 4.7 mostram que com aumento da tensão elétrica aplicada, a condutividade tende a aumentar e o valor acompanha o aumento da %PPy incorporada no compósito. Principalmente para valores de tensão inferiores a cerca de 80 volts, sendo que para valores mais altos de tensão (de 100 à 200 volts) a condutividade tende a ficar constante. Para tensões elétricas superiores à 200 volts, observaram-se rupturas elétricas durante as medidas. Tal fato pode estar associado aos poros das membranas, os quais atuam como pontos fracos propiciando a formação de canais para ruptura elétrica. Observa-se ainda, a não linearidade da condutividade em função da tensão aplicada para todos os compósitos.

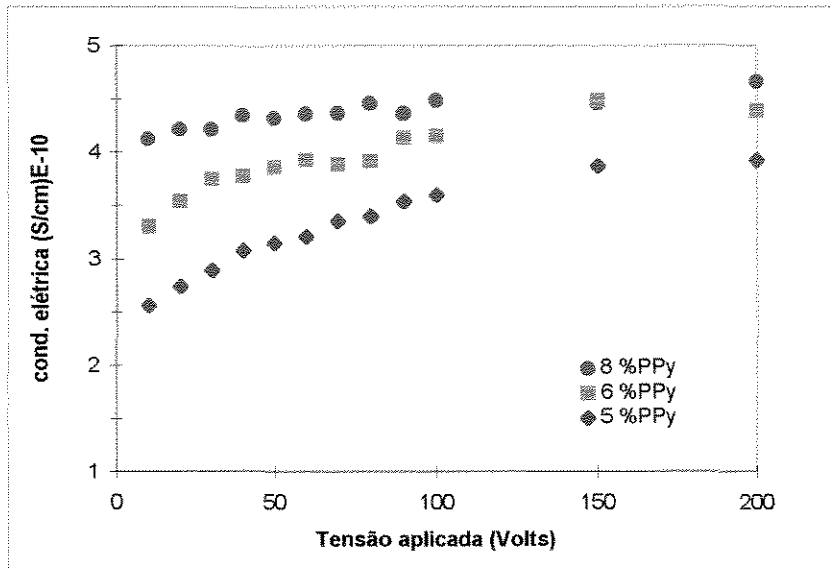


Figura 4.7: Condutividade em função da tensão aplicada para compósitos com diferentes %PPy e diâmetro de poro de 0,45μm

#### 4.3.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CONDUTIVIDADE

Como visto anteriormente no capítulo 2, referente à revisão bibliográfica, item 2.5, o transporte de cargas nos polímeros condutores depende do nível de excitação térmica dos elétrons, o qual é ocasionado pela ação de um campo elétrico aplicado e da temperatura.

Vários modelos são utilizados para explicar o mecanismo de condução elétrica em polímeros condutores, como verificado por ZANIN e GIACOMETTI (1997). Um modelo muito utilizado é o de Arrhenius, no qual a condutividade do polímero é analisada em função do campo elétrico e da temperatura. A figura 4.8 mostra a dependência de  $\ln \sigma$  em função de  $1/T$  para o compósito com 11 %PPy, sob a aplicação de diferentes campos elétricos. Observa-se pela figura 4.8 que a dependência de Arrhenius, dada por

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot E^{1/2} \cdot \exp(-E_a / KT) \quad (4.1)$$

onde:

K: Constante de Boltzmann (eV / K);

$E_a$ : Energia de ativação (eV);  
 $\sigma_0$ : Condutividade intrínseca do material (S/cm)

é obedecida para os compósitos em questão. Através da inclinação da curva  $\ln \sigma$  versus  $1/T$  dos compósitos PPy/PVDF obteve-se energia de ativação em torno de 0,6 eV. Para alguns compósitos a relação de Arrhenius não foi obedecida, tal fato pode estar relacionado com a existência de várias energias de ativação, como observado por KHALIL (1990) e MARTINU et al (1990). Cabe ressaltar que outros modelos de condução foram utilizados porém não foram adequados para os compósitos PPy/PVDF obtidos neste trabalho.

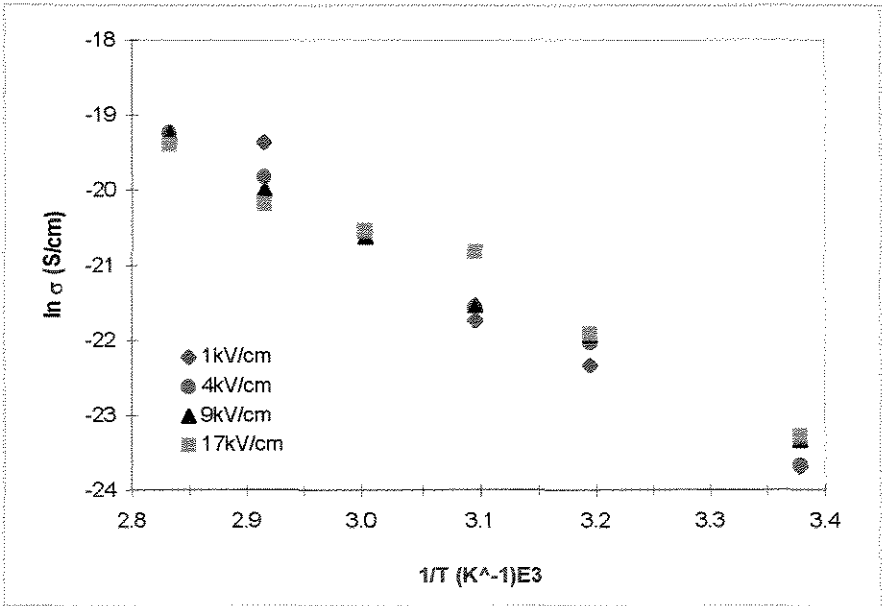


Figura 4.8: Dependência de  $\ln \sigma$  em função de  $1/T$  para o compósito com 11 %PPy sob aplicação de diferentes campos elétricos

**4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS COMPÓSITOS PPy/PVDF**

Os próximos itens comprovam a formação do compósito PPy/PVDF, ou seja, a incorporação do PPy nas membranas microporosas de PVDF, através de técnicas de

caracterização, tais como análises térmicas (TGA e DSC), estruturais e morfológicas (IV, Raios-X e MEV).

#### 4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Análises de TGA da membrana de PVDF e dos compósitos foram realizadas, no sentido de verificar se houve mudança no comportamento térmico da membrana com a incorporação do PPy. A figura 4.9 apresenta as análises de TGA para a amostra de PVDF puro e para compósitos de PPy/PVDF contendo 5 e 13 %PPy.

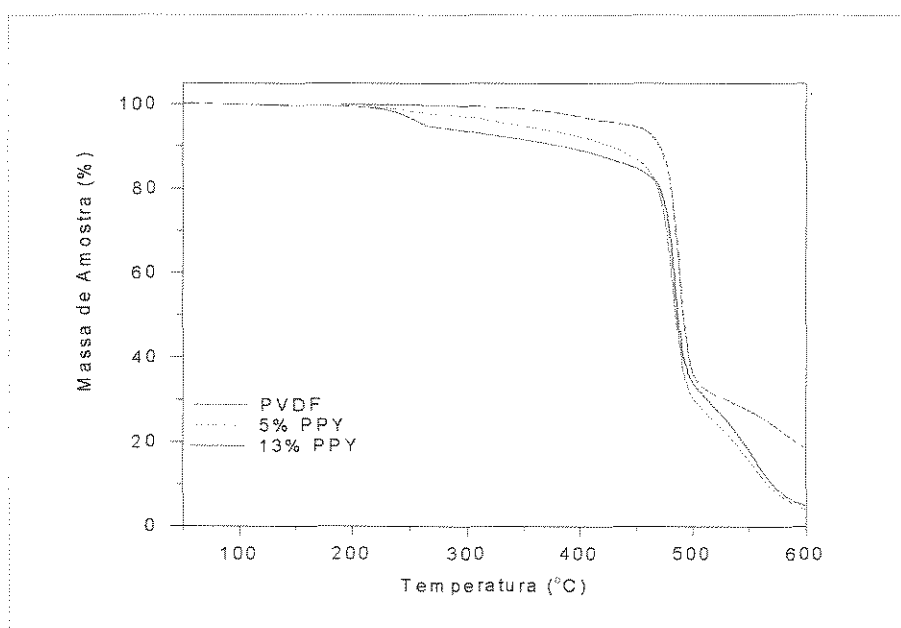


Figura 4.9: TGA da — membrana microporosa de PVDF puro e dos compósitos com — 5 %PPy e — 13 %PPy

Verifica-se pela figura 4.9 que a membrana de PVDF apresenta boa estabilidade térmica, ou seja, não sofre qualquer degradação visível até temperaturas de 350 °C. Esta estabilidade também foi observada por LOVINGER (1982), o qual mostra que filmes de PVDF apresentam 0,5% de perda de peso termogravimétrico sob temperatura de 300 °C / hora. As análises de TGA dos compósitos PPy/PVDF mostram que estes sofrem

decomposição térmica à temperaturas inferiores à 220 °C, sendo que o compósito com 13 %PPy apresenta degradação mais acentuada em relação ao compósito contendo 5 %PPy. Observa-se também que 5% de resíduo dos compósitos permanece à 600 °C. Estes resultados indicam que a decomposição do compósito PPy/PVDF ocorre à temperaturas inferiores em relação à membrana de PVDF puro.

#### 4.4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises térmicas de TGA foram complementadas com DSC. A figura 4.10 mostra as curvas de DSC da membrana de PVDF puro, do polipirrol obtido pela síntese fotoquímica, na forma de pó e dos compósitos contendo 15 e 24 %PPy.

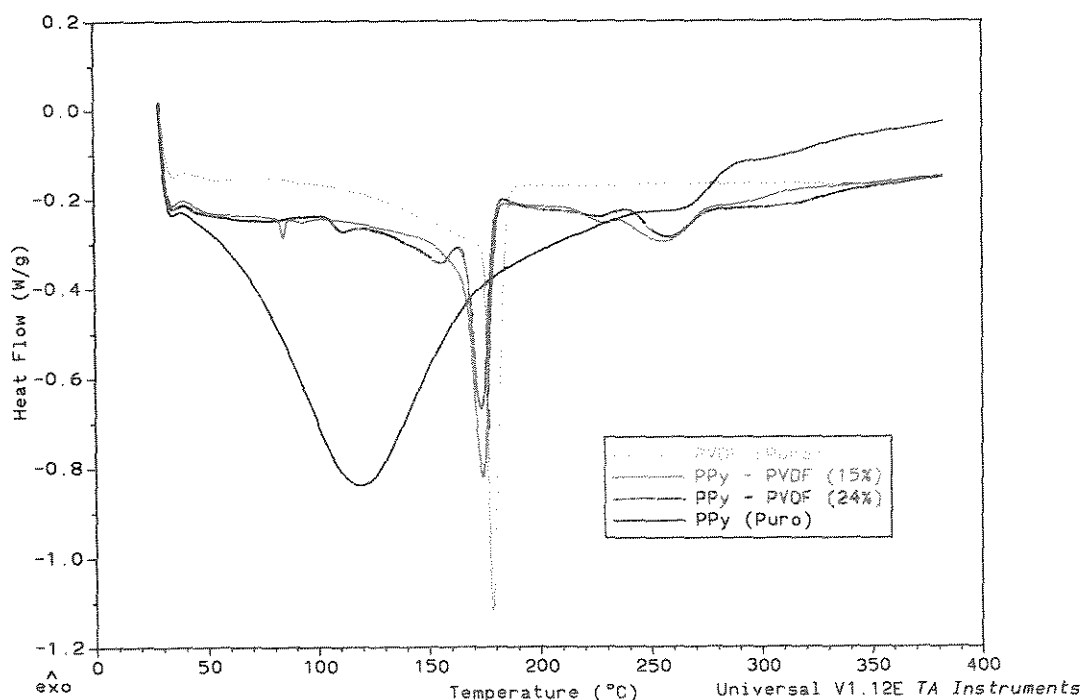


Figura 4.10: DSC da membrana de — PVDF, dos compósitos com — 15% e — 24 %PPy e do — polipirrol



Observa-se pela figura 4.10 que a membrana de PVDF puro apresenta um pico à 180 °C, o qual corresponde ao ponto de fusão do PVDF (fase  $\alpha$ ) como verificado por LOVINGER (1982). A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVDF não aparece na figura, pois esta se encontra abaixo da faixa de temperatura utilizada no ensaio, ou seja, em torno de -36 °C, como verificado por GREGÓRIO JR. (1991).

A curva que representa o comportamento térmico do PPy puro, mostra um pico à temperaturas próximas à 120°C. Porém nem mesmo na literatura se tem informações à respeito, uma hipótese que se poderia usar é que pode ser devido à presença de umidade e um outro pico aparece à aproximadamente 270 °C. Como é conhecido, o PPy é infusível e insolúvel e sua caracterização por análises térmicas torna-se difícil, ou seja, não se verifica a presença de picos referentes à ele. Porém, algum grupo substituinte na cadeia do PPy pode favorecer a sua caracterização, podendo-se então concluir que o pico que aparece à 270 °C, pode ser devido à resíduos de fotoiniciador ( íon  $PF_6^-$ ) presentes na cadeia do polipirrol. A presença de  $PF_6^-$  no PPy e nos compósitos pode ser comprovada através da análise de FTIR do compósito PPy/PVDF.

As curvas referentes aos compósitos contendo 15 e 24 %PPy apresentaram picos à temperaturas próximas à 175 °C e 270 °C, sendo estes picos referentes à presença do PVDF e do PPy ( $PF_6^-$ ), respectivamente. Observa-se destes resultados que com o aumento da %PPy, os picos à 175 °C, mostram-se menos intensos, comprovando assim a influência do PPy nos compósitos.

#### **4.4.3 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Para confirmar a incorporação de polipirrol na membrana de PVDF, os compósitos foram caracterizados por espectroscopia FTIR. A figura 4.11 apresenta os espectros FTIR da membrana de PVDF pura e do compósito contendo 13 %PPy.

Comparando-se os espectros FTIR da figura 4.11, observa-se que para o compósito, além dos picos presentes nos espectros da membrana de PVDF, como em 1213  $cm^{-1}$  característicos de  $CF_2$  na estrutura do PVDF, ocorrem picos em 1737  $cm^{-1}$  devido às

vibrações de N-H e em  $840\text{ cm}^{-1}$  associado à presença de resíduo de fotoiniciador ( $\text{PF}_6^-$ ) e uma banda na região de  $3200$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde à presença de PPy. Todos estes picos encontrados nos espectros da membrana de PVDF e do composto, são condizentes com os obtidos através dos espectros de compostos PPy/PVDF sintetizados via fotoquímica, por CAMPOMANES e CARRERA (1995) e comprovam a presença de PPy na membrana de PVDF.

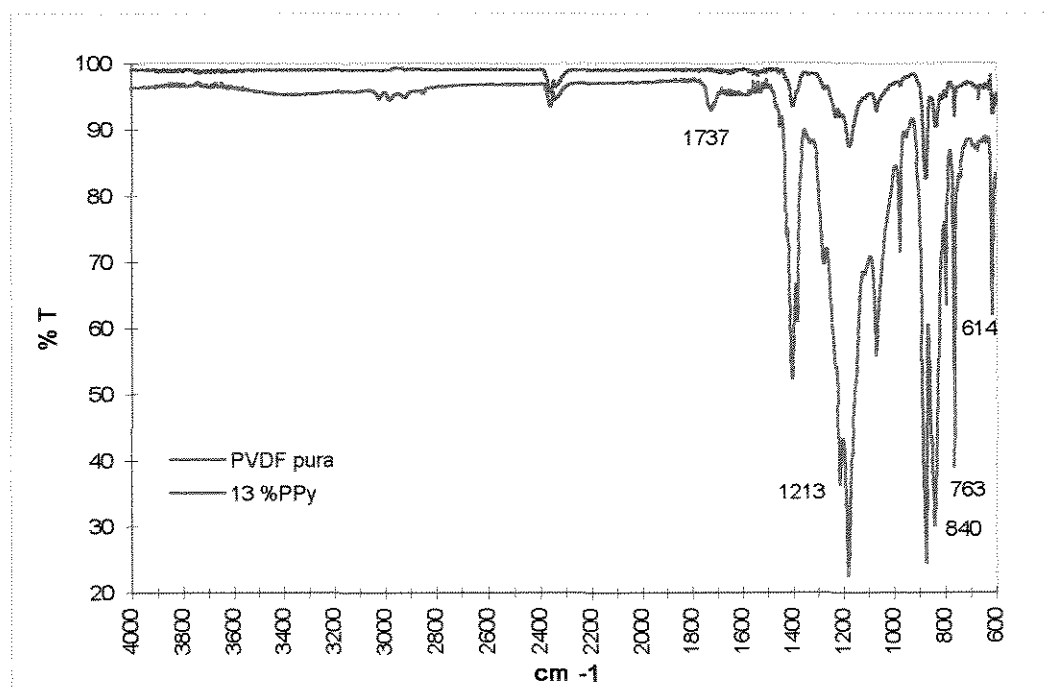


Figura 4.11: FTIR da membrana de — PVDF puro e do composto PPy/PVDF contendo — 13 %PPy

#### 4.4.4 DIFRAÇÃO RAIOS-X

As formas estruturais do PVDF podem ser determinadas pela técnica de difração raios-X. Através desta técnica, as fases cristalinas do PVDF ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ) são mostradas pelos picos que aparecem nos difratogramas, sendo distinguidas pelos picos correspondentes à cada fase. A figura 4.12 apresenta os difratogramas raio-X da membrana de PVDF pura e de compostos contendo 7 e 15 %PPy.

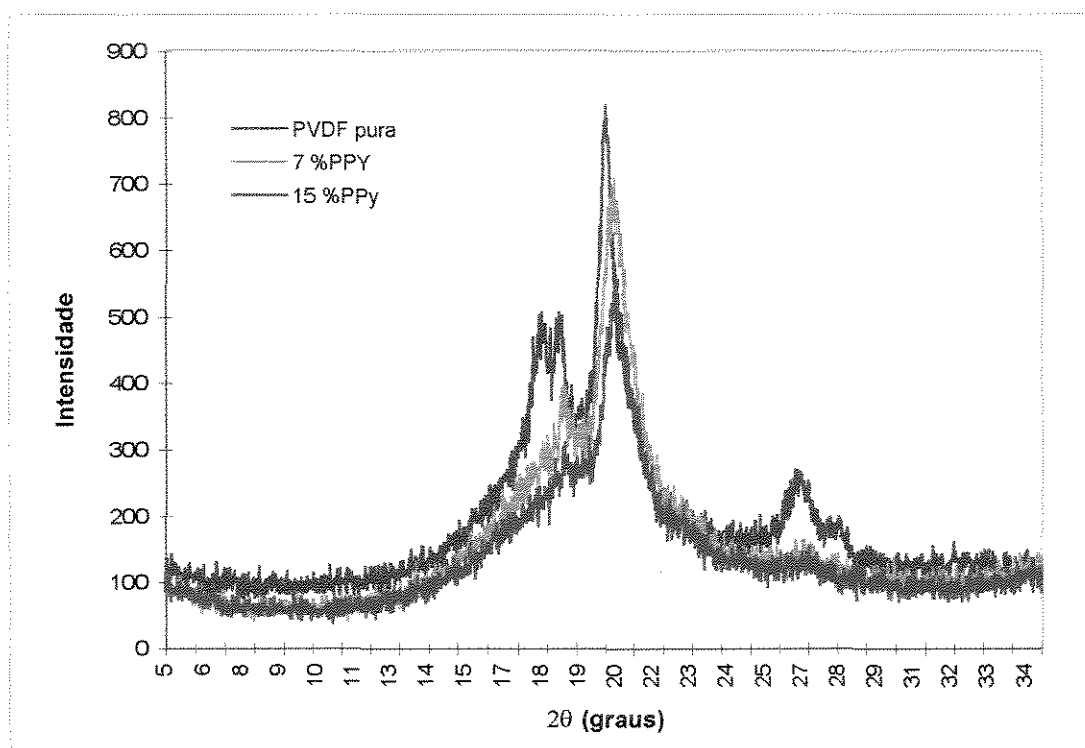


Figura 4.12: Difratomogramas raios-X da — membrana de PVDF puro e dos compósito PPY/PVDF contendo — 7 %PPY e — 15 %PPY

Difratomogramas raios-X para filme de PVDF puro, segundo LOVINGER (1982), mostram os picos referentes à fase  $\alpha$  em  $2\theta$  iguais à 17,8; 18,5; 20,0 e 25,7. Pela análise da figura 4.12, verifica-se que o difratograma da membrana de PVDF puro, confirma a fase  $\alpha$  como a predominante, podendo este resultado ser observado pelos picos que ocorrem em  $2\theta$  iguais à 17,88; 18,49; 19,96; 26,65 e 28,06; os quais são concordantes com os apresentados pela literatura citada anteriormente.

Verifica-se ainda que na presença de polipirrol, a intensidade destes picos diminui e que para compósitos com maiores %PPy, como 15 %, alguns picos desaparecem. Este comportamento pode estar associado à diminuição da cristalinidade da membrana de PVDF devido à natureza amorfa do PPy, como verificado por BHAT et al (1995) e também ao efeito da temperatura desenvolvida durante o processo fotoquímico.

#### 4.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

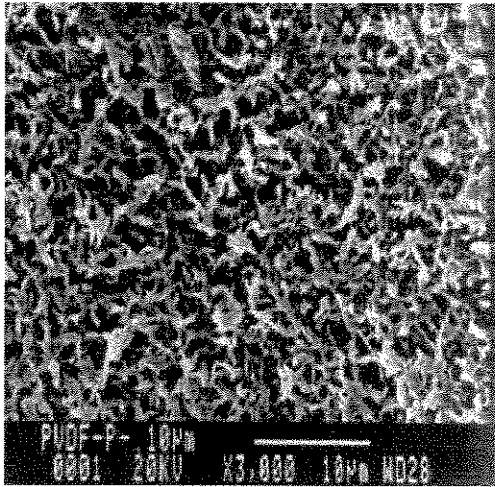
A morfologia da superfície da membrana de PVDF como também das superfícies e das fraturas dos compósitos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, a incorporação do PPy nas membranas de PVDF.

A figura 4.13 mostra as micrografias superficiais das membranas de PVDF com diâmetros de poro de 0,10  $\mu\text{m}$  ( a ) e 0,45 $\mu\text{m}$  ( b ) e dos compósitos contendo 13 %PPy ( c ) e 24 %PPy ( d ), irradiados com mesma dose de irradiação UV.

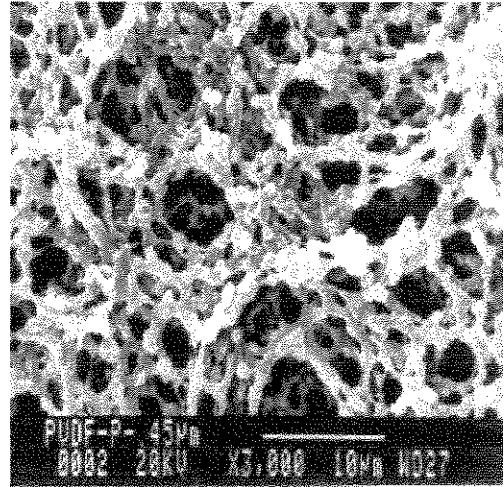
Observa-se através destas micrografias, uma visível diferença com relação ao tamanho e distribuição dos poros em ambas as membranas de PVDF, assim como, a não-uniformidade dos mesmos. A membrana de PVDF com diâmetro de poro menor, 0,10  $\mu\text{m}$ , figura 4.13 ( a ), apresenta a estrutura da superfície bastante ramificada, enquanto que na de 0,45  $\mu\text{m}$ , figura 4.13 ( b ), apresenta-se mais arredondada.

Comparando-se as micrografias ( a ) e ( c ) da figura 4.13, observa-se que o PPy deposita-se na estrutura da membrana de PVDF com diâmetro de 0,10  $\mu\text{m}$  na forma de pequenas placas e que ocorre um preenchimento parcial dos poros da membrana. Comparando-se as micrografias ( b ) e ( d ), da figura 4.13, tem-se que a incorporação do PPy na membrana de PVDF com diâmetro de 0,45  $\mu\text{m}$ , é bastante evidente, a qual é mostrada pela formação de um aglomerado de PPy, com aspecto de couve-flor, em toda a superfície do compósito e maior preenchimento dos poros.

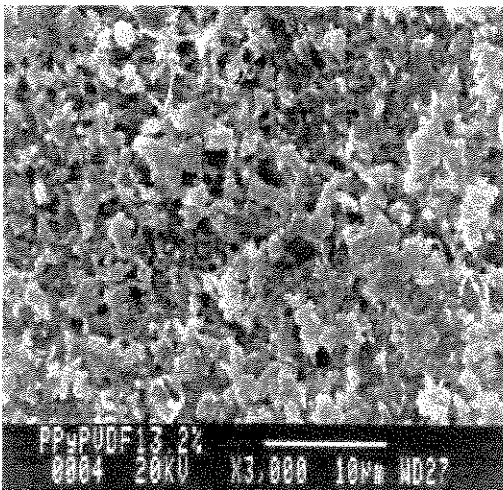
Conclui-se portanto, das micrografias da figura 4.13, que a incorporação do PPy depende do diâmetro do poro e de como estes estão distribuídos na membrana, como também, de como a estrutura da membrana de PVDF se apresenta. Membranas com diâmetro de poro maior, ou seja, de 0,45  $\mu\text{m}$ , apresentaram maior incorporação de PPy em relação à membrana com diâmetro de poro de 0,10  $\mu\text{m}$ , sendo a incorporação de 24 e 13 %, respectivamente, em cada membrana, figuras 4.13 ( d ) e ( c ).



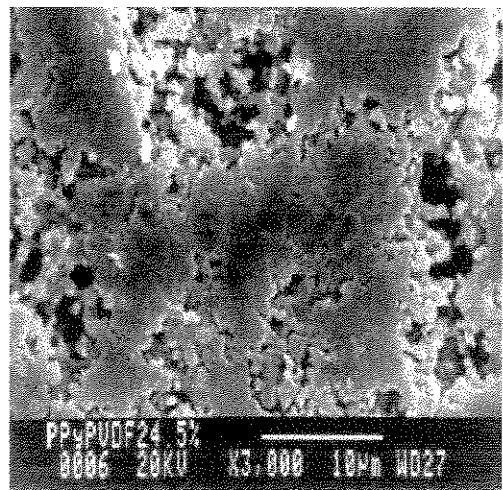
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.13: Micrografias das membranas de PVDF puro com diâmetros de poro de 0,10  $\mu\text{m}$  (a) e 0,45  $\mu\text{m}$  (b) e dos compósitos contendo 13 %PPy (c) e 24 %PPy (d)

A figura 4.14 apresenta as micrografias superficiais dos compósitos contendo 5 %PPy (a) e 13 %PPy (b) com mesmo diâmetro de poro das membranas de PVDF (0,10  $\mu\text{m}$ ) e irradiados com diferentes doses de UV, 140,9 J e 211,5 J, respectivamente.

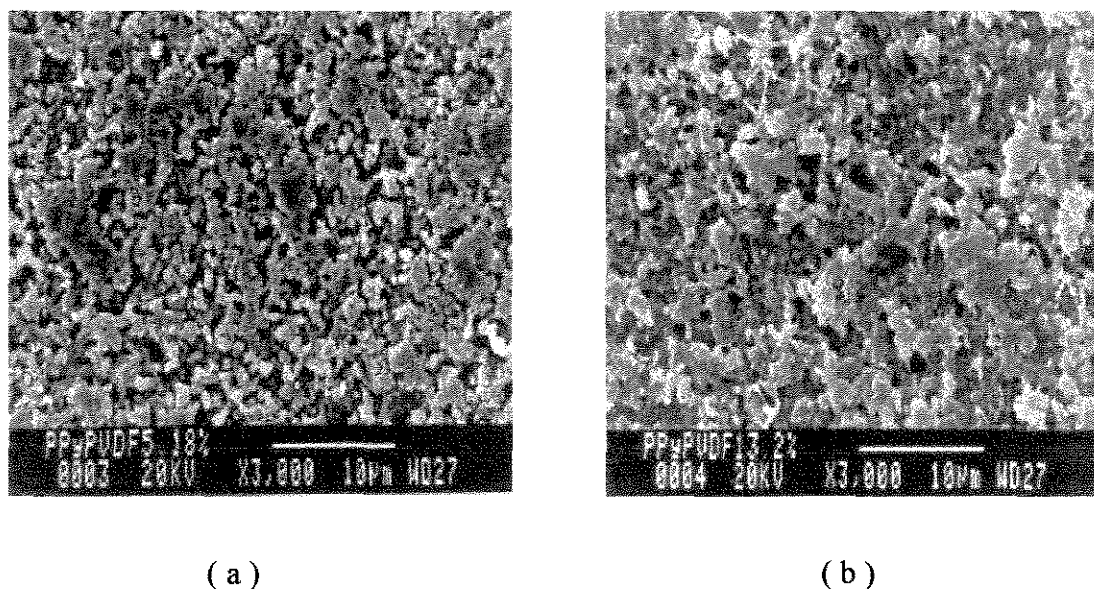


Figura 4.14: Micrografias das superfícies dos compósitos com 5 %PPy ( a ) e 13 %PPy ( b ), irradiados com doses de UV de 140,9 e 211,5 J, respectivamente

Observa-se pelas figuras 4.14 ( a ) e ( b ) que para doses de UV mais altas (211,5 J), a incorporação do PPy na membrana de PVDF é maior, a qual pode ser verificada pela formação de placas de PPy maiores presentes na superfície do compósito e maior preenchimento dos poros, figura 4.14 ( b ). Com doses maiores, uma maior energia é fornecida durante a polimerização fotoquímica do monômero Py, aumentando assim sua conversão à PPy.

A figura 4.15 apresenta as micrografias da superfície ( a ) e da fratura ( b ) do compósito contendo 15 %PPy incorporado na membrana. Observa-se pela micrografia da superfície do compósito com 15 %PPy, figura 4.15 ( a ), que o polipirrol deposita-se em quase toda a superfície da membrana (com apenas alguns poros não cobertos) e que esta deposição é apenas superficial, a qual pode ser verificada pela presença de uma camada superficial de coloração cinza-claro na micrografia da fratura, figura 4.15 ( b ).

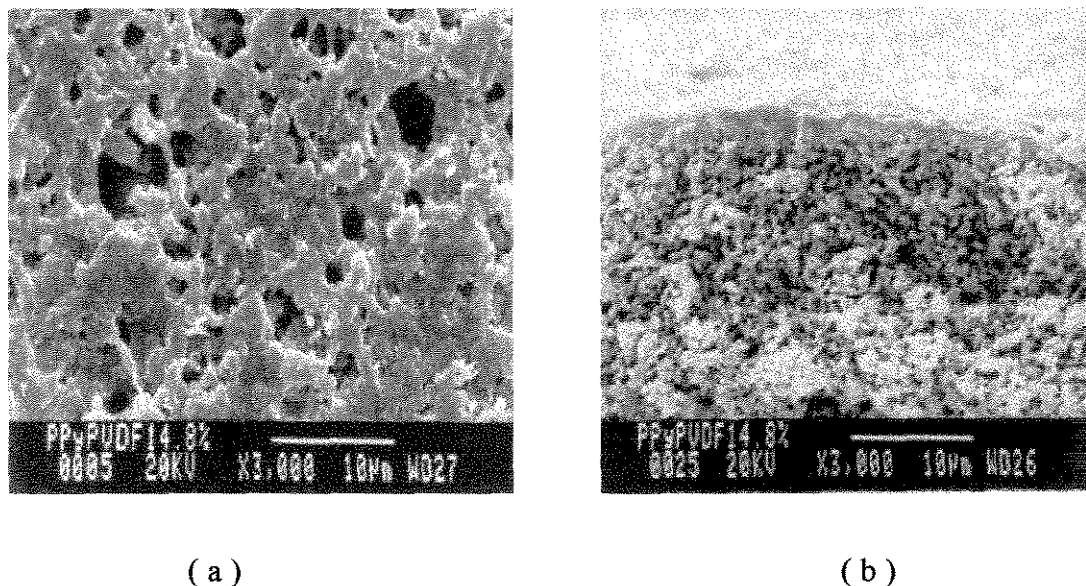


Figura 4.15: Micrografias da superfície ( a ) e da fratura ( b ) do compósito com 15 %PPy

Dos resultados obtidos das figuras 4.13, 4.14 e 4.15 observa-se que a polimerização dos compósitos PPy/PVDF, via síntese fotoquímica, inicia-se na superfície dos poros indo em direção ao interior dos mesmos e membranas com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  apresentam maior incorporação do PPy em relação àquelas com diâmetro de poro de 0,10  $\mu\text{m}$ , tanto pelo tamanho dos poros quanto pela forma como estão distribuídos na membrana, assim como, observa-se que para doses de irradiação UV mais altas também ocorre maior incorporação do PPy na membrana de PVDF, comprovando desta forma, os resultados mostrados através das figuras 4.1 e 4.2 no item 4.2.1, sobre a incorporação do PPy na membranas de PVDF.

Conclui-se desses resultados, que a deposição do PPy nas membranas microporosas de PVDF é superficial e está associada ao mecanismo envolvido na síntese fotoquímica, ou seja, como a polimerização é muito rápida e uma vez formado o PPy na superfície da membrana, a polimerização do Py na parte interna das membranas de PVDF fica dificultada.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

- O método de polimerização fotoquímica na presença de fotoiniciador catiônico (sal de ferro areno) e irradiação UV permite a obtenção de compósitos poliméricos de polipirrol e membranas microporosas de PVDF com capacidade de conduzir corrente elétrica.
- A porcentagem em peso de polipirrol incorporada no compósito apresentou-se na faixa de 5 a 24 % e mostrou ser dependente do diâmetro de poro das membranas de PVDF e da dose de irradiação UV utilizada na síntese. Maiores %PPy foram obtidas em compósitos que apresentavam membranas com diâmetro de poro maior ( $0,45\mu\text{m}$ ) e sob doses de UV maiores. A incorporação do PPy na membrana de PVDF é superficial.
- Os compósitos PPy/PVDF obtidos mostraram-se bastante homogêneos, flexíveis, resistentes ao manuseio.
- Os compósitos PPy/PVDF apresentaram condutividade elétrica na faixa de  $10^{-9}$  S/cm, a qual mostrou ser dependente da %PPy, tensão aplicada na amostra, temperatura e umidade. O baixo valor de condutividade obtido deve estar associado à morfologia e estrutura do PPy, o qual quando obtido pela síntese fotoquímica apresenta constituição granular, aglomerados e não-fibrilar, como também, à porosidade das membranas de PVDF, à baixa incorporação do PPy nas membranas, de 24% e ao valor da condutividade do próprio PPy.



## SUGESTÕES

- Sintetizar o polipirrol puro utilizando-se a polimerização fotoquímica, analisar a influência dos parâmetros utilizados na síntese, tais como, natureza química e concentração do fotoiniciador, dose de irradiação UV, dopagem, etc., como também, estudar sua estrutura, propriedades térmicas, morfológicas e elétricas.
- Analisar detalhadamente os efeitos da irradiação UV na polimerização fotoquímica, como também quantificar a radiação da lâmpada de UV através de radiômetro.
- Otimizar a umectação das membranas de PVDF na solução monomérica para obter maior preenchimento dos poros com a solução, utilizando ultra-som ou sistema à vácuo (para a retirada de ar que impede a entrada da solução).
- Otimizar a incorporação de PPy nas membranas microporosas de PVDF, aumentando o diâmetro de poro das membranas para permitir o preenchimento dos poros em todo seu volume, através de plastificantes, ácido fluorídrico, etc.
- Estudar o mecanismo de condução do polipirrol e dos compósitos PPy/PVDF a partir de modelos encontrados na literatura.
- Estudar a estabilidade dos compósitos PPy/PVDF.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDISSI, M. *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*, **Kluwer Academic Publ.**, Boston, 1993.
- BHAT, N. V., GEETHA, P., PAWDE, S., NALLA THAMBI. R. Preparation of Poly(vinylidene fluoride)-Polypyrrole Composites films by Electrochemical Synthesis and their Properties, **Journal Applied Polymer Science**, v.58, p.2251-2257, 1995.
- BRETAS, R. S., LUNARDI, G. Polímeros Intrinsecamente Condutores Elétricos, **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v.X, n3, p.34, 1987.
- BROADHURST, M. G., EDELMAN, S., DAVIS, G. T. **Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.**, v.42, p.241, 1980.
- CAMPOMANES S., R. M., CARRERA, L. C. **Síntese Fotoquímica de Polipirrol em Membranas Microporosas de PVDF: Um Novo Método de se Obter Compósitos Condutores**. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- CHEN, X. B., DEVAUX, J., BILLAUD, D. Temperature Dependence of the Conductivity in Conducting Polymer Composites, **Polymer**, v.35, n.24, p. 5256-5258, 1994.
- COLEMAN, L. B. Technique for Conductivity Measurements on Single Crystals of Organic Materials, **Rev. Sci. Instrum.**, v.46, n.8, 1975.

- DALL'OLIO, A., DASCOLA, Y., VARACCO, V., BOCCHI, V. Academy Science Ser, C, v.267, p.433, 1968, **apud** SKOTHEIM, T. A., **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Ed. Marcel Dekker, 1986, v.1, cap.8, p.265.
- DAS, R. L. Proceedings of the Second Annual Battery. Conference on Applications and Advances, **The Electrochem. Soc. Inc.**, 1987.
- DIAZ, A. F., KANAZAWA, K. K., GARDINI, G. P. Electrochemical Polymerization of Pyrrole, **Journal Chemical Society, Chemical Communications**, p.235, 1979.
- ELLIS, J. R. Commercial Applications of Intrinsically Conducting Polymers, In: SKOTHEIM, T. A. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Ed. Marcel Dekker, 1986, v.1, cap.13, p.489.
- GIARDINI, G. P. Advanced Heterocyclic Chem. v.15, p.67, 1973, **apud** SKOTHEIM, T. A. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Ed. Marcel Dekker, 1986, v.1, cap.8, p.265.
- GRANSTRÖM, M., INGANÄS, O. Studies of Structure and Conductivity in Poly(pyrrol) and Poly(thiophene) Grown in Microporous Membranes. **Synthetic Metals**, n.55-57, p.460-465, 1993.
- GREGÓRIO JR., R., CESTARI, M., CHAVES, N., NOCITI, P. S., MEMDONÇA, J. A., LUCAS, A., A. Poly(vinylidene fluoride) Phases and Morphology (Effect of Crystalization Conditions), **CRC - Polymeric Materials**, p.7128-7138, 1996.
- HSIEN-MING W., HSIU-JENG S., HSIEN-WEN K. Application of Chemical Synthesized Polypyrrole for a Rechargeable Lithium Battery, **Journal of Power Sources**, v.27, p.59-67, 1989.

- JONES, A., BEANS, G. **Organic Chemistry. "The Chemistry of Pyrroles"**. London: Academic Press, 1977, 34.
- JONES, A. R. **The Chemistry of Heterocyclics. Pyrrole. The Synthesis and the Physical and Chemical Aspects on the Pyrrol Ring**. John Willey & Sons Inc., 1990, v.48, part 1.
- KHALIL, S. M., Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Annual report, USA, p.225-230, 1990, **apud** ZANIN, M., GIACOMMETTI, J. A., **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, ano VII, n.2, p.30-39, abr/jun, 1997.
- KANATZIDIS, M. G. Conductive Polymers, **Chemical & Engineering**, p.36-54, 1990.
- KANAZAWA, K. K., et al. A chemical Route to Pyrrole Polymer Films, **Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition**, v.29, p.187-193, 1982.
- KAO, K. C., HWANG, W. Electrical Transport in Solids, **International Series in the Science of the Solid State**, v.XIV, Pergamon Press, ed.1, 1981.
- LOVINGER, A. J. Poly(vinylidene fluoride), In: BASSET, D. C. **Developments in Crystalline Polymers**. Applied Science Publishers Inc., 1982, v.1, cap.5, p.195.
- MAIA, D. J., DE PAOLI, M. A. **Obtenção e Caracterização da Blenda de PPy/ Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)**. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- MANDAL, T. K., et al. Interpenetrating Polymer Network Composites of Polypyrrole and Poly(metil acrylate) or Poly(styrene-co-acrylate) with Low Percolation Thresholds, **Synthetic Metals**, v.80, p.83-89, 1996.

- MARTINU, L., CASTELLI, A., BASTIOLI, C. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Annual Report, USA, p.172-177, 1990, **apud** ZANIN, M., GIACOMMETTI, J. A., **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, ano VII, n.2, p.30-39, abr/jun, 1997.
- MYERS, R. **Journal of Electronics Materials**, v.15, n.2, p.61-69, 1986.
- NAONO, H., GOTCH, T., MATSUMOTO, M., IBARAKI, S. **Audio Eng. Soc.** Preprint n. 1271 (D-1), 1977.
- NIWA, O., KAKUCHI, M., TAMAMURA, T. Polypyrrole-Based Conducting Polymers Alloy Films: Physical Properties and Film Morfology, **Macromolecules**, v.20, p.749-753, 1987.
- OMASTOVÁ, M., STANISLAV, K., PIONTECK, J., JANKE, A., PAVLINEC, J. Electrical Properties and Stability of Polypyrrole Containing Conducting Polymer Composites, **Synthetic Metals**, v.81, p.49-57, 1996.
- PERES, R. C. D., DE PAOLI, M. A. **Eletro-Síntese e Propriedades de Polipirrol-Dodecilsulfato**. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1989.
- RABEK, J. F., LUCKI, J., ZUBER, M., QU, B. J., SHI, W. F. Polymerization of Pyrrole by Cationic Photoinitiator, **Polymer**, v. 33, n.22, p. 4838-4844, 1992.
- RENYAN, W. R. **Semiconducting Measurements and Instrumentation**, Mc-Graw Hill, Book Company, 1975, p.69-70.
- ROCCO, A. M., DE PAOLI, M. A. **Dispositivo Eletrocrômico PPy/WO<sub>3</sub>: Síntese, Montagem e Caracterização**. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

- RODRIGUEZ, I., GONZALEZ-VELASCO. Self-Sensitized Photopolymerization of Pyrrole, **Journal Chemical Society, Chemical Communications**, p.132-133, 1989.
- ROTH, S., GRAUPNER, W. Conductive Polymers: Evaluations of Industrial Applications, **Synthetic Metals**, v.55-57, p.3623-3631, 1993.
- SALANECK, W. R., **Science and Applications of Conducting Polymers**, Adam Hilger Ed., Norway, 1991.
- SEAR, J. F., CARPENTER, R. **Electron., Lett.**, v.11, p.533, 1975.
- SKOTHEIM, T. A. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Ed. Marcel Dekker, 1986, v.1 e 2.
- STREET, G. B. Polypyrrol: From Powders to Plastics, In: SKOTHEIM, T. A. **Handbook of Conducting Polymers**, New York: Ed. Marcel Dekker, 1986, v.1, cap.8, p.265.
- SUSSNER, H. **Ultrasonic Symposium Proceedings**, v.9, p.491, 1979.
- SWARTZ, R. G., PLUMAR, J. D. **IEEE. Trans. Electron. Devices**, ED-26, p.1921, 1979.
- TAMAMURA, M., YAMAGUSHI, T., OYABA, T., YOSHIMI, T. **J. Audio Eng. Soc.**, v.23, p.21, 1975.
- TIMOFEEVA, O. N., LUBENTSOV, B. Z., SUDAKOVA, Y. Z., CHERYSHOV, D. N., KHIDEKEL, M. L. Conducting Polymer Interaction with Gaseous Substances. I. Water, **Synthetic Metals**, v.40, p.111-116, 1991.
- VALDES, L.B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors, **Proceedings of the I.R.E.**, p.420-427, 1954.

- VAN EYK, S. J., NAARMANN, H. Approaches to a Polypyrrole Model, **Synthetic Metals**, n.58, p.233-242, 1993.
- WHANG, H., FERNANDEZ, J. E. Conducting polymers Blends: Polypyrrole and Poly(vinyl methyl ketone), **Macromolecules**, v.25, p.6179-6184, 1992.
- WHANG, H. L., TOPPARE, L., FERNANDEZ, J. E. Conducting Polymers Blends: Polythiophene and Polypyrrole Blends with Polystyrene and Poly(bisphenol A carbonate), **Macromolecules**, v.23, p.1053-1059, 1990.
- WHANG, Y. E., HAN, J. H., MOTOBE, T., WATANABE, T., MIYATA, S. Polypyrroles Prepared by Chemical Oxidative Polymerization at Different Oxidation Potentials, **Synthetic Metals**, v.45, p.151-161, 1991.
- WHANG, Y., RUBNER, M. F. Stability Studies of Electrically Conducting Polyheterocycles, **Synthetic Metals**, v.41-43, p.1103-1108, 1991.
- YAMADA, T., KITAYAMA, T. **Journal Applied Physics**, v.52, p. 6859, 1981.
- ZANIN, M., GIACOMETTI, J. A. Caracterização Elétrica e Física de Compósitos de Copolímero EPDM Vulcanizado e Trihidróxido de Alumínio, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, ano VII, n.2, p.30-39, abr/jun, 1997.
- ZARBIN, A. J. G., ALVES, O. L. **Novos Nanocompósitos Obtidos Pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores**. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- ZOPPI, R. A., DE PAOLI, M. A. **Materiais Condutores Constituídos de Polipirrol e Borracha EPDM**. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1994.