

EM BUSCA DE NOVOS POLÍMEROS ORGÂNICOS CONDUTORES INTRÍNSECOS:
COPOLÍMEROS, BLENDS E COMPÓSITOS

Marco-A. De Paoli, Valmir F. Juliano, Eliana L. Tassi, Rita A. Zoppi, Valdir Mano e Maria Isabel Felisberti.
Instituto de Química, UNICAMP, C. Postal 6154, 13081
Campinas, SP

SUMÁRIO

Neste trabalho apresentamos uma técnica de síntese eletroquímica que permite preparar copolímeros e blends de polímeros isolantes e polímeros intrinsecamente condutores. Deste modo combinamos a poli(anilina) e o poli(3-metil-tiofeno) com o copolímero de butadieno e acrilonitrila (borracha nitrilica). Além disso, apresentamos uma outra técnica de síntese que permite preparar blends de poli(cloreto de vinila) com poli(pirrol) e poli(tiofeno) polymerizados quimicamente. Estes materiais foram caracterizados por técnicas eletroquímicas e por espectroscopia de infravermelho (iv) e de UV-visível, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica, medidas de condutividade elétrica e ensaios mecânicos.

PALAVRAS CHAVE

polímeros intrinsecamente condutores, politiofeno, polipirrol, copolímero, composto, blends.

INTRODUÇÃO

Desde as primeiras utilizações em escala industrial até hoje, o conceito de polímeros está sempre associado à idéia de um material isolante. No entanto, desde a década de 70 já são conhecidos materiais poliméricos orgânicos que possuem condutividade eletrônica intrínseca da mesma ordem de grandeza que

o cobre à temperatura ambiente.[1]

Os polímeros condutores intrínsecos (PCI) são aqueles que conduzem corrente elétrica sem que a sua formulação tenha que incluir uma carga ("filler") inorgânica condutora. De um modo geral, a cadeia carbônica de um PCI é constituída de ligações duplas C=C conjugadas que podem estar ou não fazendo parte de um anel aromático (como no poli(p-fenileno)) ou de um anel heterocíclico (como no poli(pirrol) ou poli(tiofeno)). A principal característica destes materiais está no fato de que eles podem passar de condutores a isolantes quando submetidos a uma reação redox. A condutividade pode variar desde a faixa de semicondutores (10^{-3} S/cm) até condutores (10^4 S/cm). Existe uma extensa literatura sobre estes materiais, recomendando-se a leitura das referências [2] e [3] para uma revisão mais ampla.

Como no caso dos semicondutores inorgânicos, os PCI sofrem uma mudança acentuada de coloração como consequência do processo redox. Isto os coloca como candidatos para utilização em dispositivos electrocrômicos. A sua vantagem em relação aos óxidos metálicos é a possibilidade de se montar dispositivos flexíveis e de baixo custo. O processo redox também é um processo de carga e descarga semelhante ao que ocorre nos eletrodos de baterias recarregáveis. Isto os coloca também como fortes candidatos para a construção de baterias leves totalmente constituídas de materiais poliméricos. Atualmente o desafio nesta área de pesquisas não é obter materiais com altas condutividades ou altos contrastes cromáticos e sim obter materiais que sejam estáveis e que tenham propriedades mecânicas mais próximas às dos polímeros usuais.

Uma das primeiras tentativas de solucionar estes problemas foi a preparação de compósitos de poli(cloreto de vinila), PVC, e poli(pirrol) pela polimerização electroquímica de pirrol sobre um eletrodo de trabalho recoberto com um filme de PVC.[4] Neste caso, obtiveram-se materiais com a condutividade do poli(pirrol) e propriedades mecânicas como as do PVC. O material permitia inclusive a adição de plastificantes. O mesmo tipo de material pode ser preparado por oxidação anódica do monômero heterocíclico

em uma solução do polímero isolante, como no caso de 3-metil-tiofeno e poli(metilmetacrilato).[5] Nos anos seguintes um grande número de materiais compósitos foi preparado usando estes métodos. No entanto, misturas de polímeros isolantes e condutores podem ser preparadas também por via química. Por este método têm sido preparadas, por exemplo, blends de álcool polivinílico (PVA1) e polipirrol, através da exposição da matriz isolante (PVA1) contendo um oxidante a vapores do monômero heterocíclico.[6,7]

Copolímeros em bloco contendo seqüências de polímeros condutores também foram preparados, tanto pela copolimerização de monômeros que produzem polímeros condutores como pela enxertia destes monômeros em polímeros isolantes. O copolímero de tiofeno e anilina foi preparado por oxidação química e demonstrou propriedades ópticas não lineares.[8] A enxertia de anilina em EPDM produziu um material elastomérico solúvel em hexano e tetrahidrofurano.[9]

Neste trabalho relatamos a preparação e as propriedades de materiais obtidos química e eletroquimicamente através da combinação de polímeros condutores e isolantes com o objetivo de obter polímeros intrinsecamente condutores com melhores propriedades mecânicas e maior estabilidade.

METODOLOGIA

a) A blenda de poli(3-metil-tiofeno) e poli(acrilonitrila-co-butadieno).

Utilizou-se uma cela eletroquímica de um compartimento e três eletrodos. O eletrodo de trabalho de platina ($1,0 \text{ cm}^2$) foi recoberto com um filme (100 μm de espessura) de borracha nitrilica, NBR, (Nitriflex N726; 71:29 butadieno:acrilonitrila) por evaporação de uma solução. As polymerizações foram feitas usando uma solução 0.1M de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ e 0,5 M de 3-metil-tiofeno

em acetonitrila seca. As sínteses foram feitas no modo potencioestático (1,70; 1,85 e 1,95 V vs. Ag/AgCl) e galvanostático (4,0 mA/cm² e diferentes cargas). Utilizou-se para as sínteses um potencioestato Omnimetra PG 05 e para as caracterizações um potencioestato FAC 200 acoplado a um computador da linha PC/XT, um espectrofotômetro IV-JASCO A-202 e um UV/visível Bausch & Lomb acoplados a um computador da linha PC/AT, ensaios mecânicos em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC MEM 500 acoplada a um computador da linha PC, Difratômetro de raios X, Analisador Térmico DuPont 1090B e sistema de medida de condutividades Keithley 530.

- b) O copolímero de enxerto terpoli(anilina-co-acrilonitrila-co-butadieno).

Este material foi preparado utilizando o mesmo arranjo experimental da parte a). Como eletrólito usou-se uma solução 0,1M de (C₆H₅)₄NBF₄, 1,0M em CF₃COOH e 1,0 M de anilina em acetonitrila seca. O eletrodo de trabalho de platina ou de vidro condutor foi recoberto com filmes de NBR (Nitriflex) de diversas espessuras. As sínteses foram feitas pelo método potenciodinâmico e o material obtido foi caracterizado pelas técnicas descritas em a), acrescentando-se medidas de eletrocromismo.

- c) As Blendas de PVC/PTh e PVC/PPy

Filmes de PVC de 0,1mm de espessura contendo agente oxidante em diferentes concentrações, obtidos a partir da evaporação de soluções em THF, foram expostos a vapores dos monômeros heterocíclicos (tiofeno ou pirrol), a diferentes temperaturas e tempos de exposição. Como agente oxidante usou-se FeCl₃. O material obtido foi caracterizado utilizando o método de calorimetria diferencial de varredura e medidas de condutividade elétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- a) A blenda de poli(3-metil-tiofeno) e poli(acrilonitrila-co butadieno).

Inicialmente testamos o método de síntese utilizando borrachas nitrílicas com diversas proporções butadieno:acrilonitrila. Observamos uma menor compatibilidade entre o poli(3-metil-tiofeno), P3MeT, e borrachas nitrílicas com maior concentração de acrilonitrila. Isto se reflete na formação do P3MeT na interface Pt/borracha. Uma maior compatibilidade foi observada quando utilizamos a borracha N726. Neste caso obtivemos um material cuja homogeneidade depende da densidade de corrente utilizada na síntese. A blenda mais homogênea foi obtida utilizando uma densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ e densidade de carga de $4,80 \text{ C/cm}^2$. As características eletroquímicas desta blenda estão descritas na referência [10].

Na Figura 1 apresentamos uma comparação entre os espectros iv da borracha nitrílica, do P3MeT e da blenda. Observa-se que o espectro da blenda corresponde a uma superposição dos espectros dos seus componentes. O desvio acentuado da linha de base no caso dos polímeros condutores se deve a uma absorção forte e larga na região do iv-próximo que se estende ao iv convencional. O mesmo tipo de resultado é observado nas curvas de DSC. Os ensaios mecânicos revelam que a tensão de ruptura da blenda (0,6 MPa) é maior que a da borracha nitrílica (0,3 MPa) e que o alongamento é bastante reduzido (de 600 a 30 %). Isto indica que a blenda é um material mais rígido. As medidas de condutividade pelo método de quatro pontas indicaram que a condutividade da blenda ($0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) é menor que a do P3MeT preparado de forma semelhante e prensado na forma de pastilha (10 S.cm^{-1}).

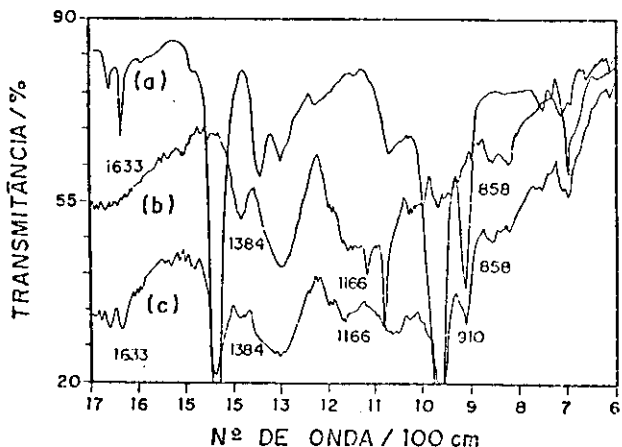


Figura 1: Comparação dos espectros de infravermelho da borracha nitrilica (a), do poli(3-metil-tiofeno) (b) e do composto P3MeT/NBR (c).

Na Figura 2 mostramos os resultados de experimentos de voltametria cíclica em diversas velocidades de varredura para o material obtido e comparamos com o P3MeT puro. Observa-se que o material retém as propriedades eletroquímicas do polímero condutor. Calculando-se o coeficiente de difusão do contra-íon para a blenda e para o P3MeT puro a partir dos dados de voltametria cíclica e fazendo diversas aproximações obtém-se valores da ordem de $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ em ambos os casos.

A morfologia do material foi analisada por difração de Raios-X, por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

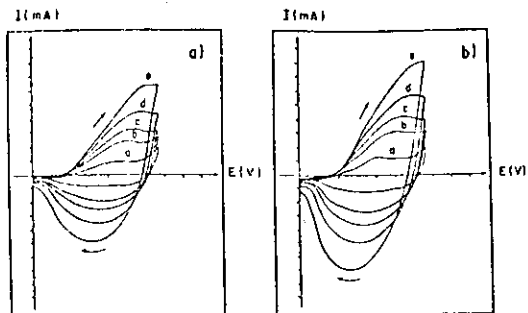


Figura 2: Comparação das propriedades eletroquímicas do poli(3-metil-tiofeno) (a) com o composto P3MeT/NBR (b) por meio de voltametria cíclica.

b) O copolímero de enxerto terpoli(anilina-co-acrilonitrila-co-butadieno).

Uma descrição preliminar da síntese deste material encontra-se na referência [11]. Os resultados iniciais nos fizeram supor que o material obtido possuía as mesmas características da blenda descrita na parte a). No entanto, medidas de DSC indicam que o material obtido não é uma mistura física de polianilina e NBR e sim um copolímero de enxertia.[12] Isto foi confirmado através de testes de solubilidade. De um modo geral, componentes de uma blenda podem ser extraídos utilizando solventes ou mistura de solventes apropriados. Neste caso, tanto os solventes para a borracha nitrílica como os usados para a polianilina na forma reduzida não foram capazes de extrair de forma detectável qualquer componente do material.

O material obtido foi caracterizado por diversos métodos físicos, entre eles espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Nas micrografias de varredura também se observa que o material não apresenta heterogeneidades. Comparamos

as propriedades eletroquímicas e electrocrómicas do copolímero com as da polianilina. Na Figura 3 mostramos a variação do espectro de absorção na região do visível para o material em diversos estados de oxidação. Observa-se que as mudanças de cor são bastante pronunciadas. Um outro experimento para evidenciar o contraste electrocrómico é feito aplicando saltos de potencial, Figura 4. Estes resultados demonstram que este material elastomérico pode ser utilizado com vantagens em aplicações do tipo "displays" electrocrómicos.

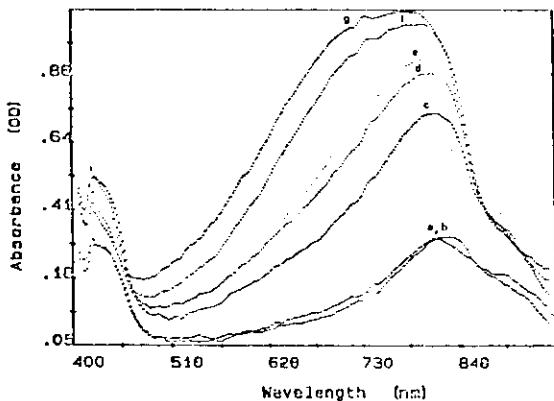


Figura 3: Variação do espectro de absorção na região do visível para o copolímero de enxertia de anilina e borracha nitrílica.

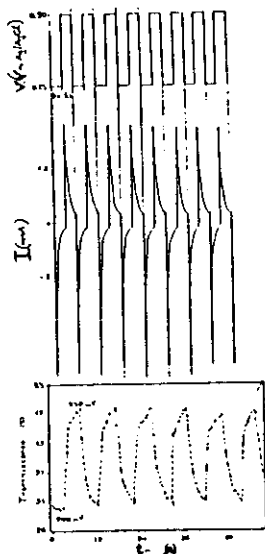


Figura 4: Comportamento do copolímero de enxertia de anilina e borracha nitrilica em experimentos de salto de potencial.

c) Blendas PVC/PPy e PVC/PTH

Medidas de sorção de vapores dos monômeros heterocíclicos em filmes de PVC com concentrações idênticas em $FeCl_3$ e à mesma temperatura mostram que o equilíbrio de sorção para o caso do tiofeno é atingido mais rapidamente em relação ao pirrol, sendo para ambos os casos da ordem de 30% a 25°C. Embora a quantidade de monômero sorvido na matriz de PVC não varie consideravelmente à mesma temperatura, a quantidade de PTH que se forma é significativamente inferior do que para o PPy para uma dada temperatura e tempo de exposição, independentemente da concentração de $FeCl_3$ na matriz isolante. Na Figura 5 são mostradas as quantidades de PPy e PTH formados em matrizes de PVC

A condutividade elétrica das blendas foi medida em função do tempo e da temperatura de polimerização, utilizando o método de quatro pontas. Na Figura 7 é apresentada a condutividade das blendas PVC/PPy obtidas pela exposição de filmes de PVC contendo 20% de FeCl_3 a diferentes temperaturas. Observa-se que o aumento da temperatura de 25 a 70°C causa uma diminuição na condutividade elétrica da ordem de 10^3 . Além disso a condutividade elétrica é igual, dentro do erro experimental, para ambas as faces dos filmes. Resultados similares foram encontrados para outras blendas de PVC/PPy e para blendas de PVC/PTh, independentemente da concentração de FeCl_3 na matriz isolante. Dois fatores podem estar relacionados com este efeito: o aumento da temperatura de polimerização pode levar à reticulação, com conseqüente diminuição na condutividade, bem como induzir à separação de fases, o que concordaria com os resultados obtidos por DSC para amostras polimerizadas a 70°C .

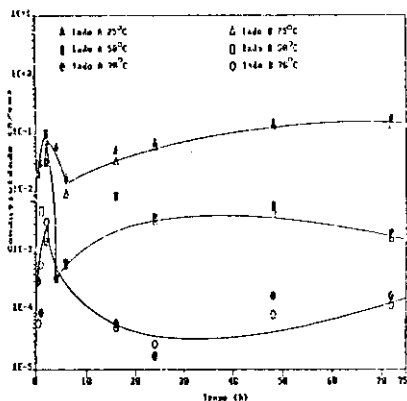


Figura 7: Condutividade para blendas de PVC/PPy obtidas a diferentes temperaturas em função do tempo de exposição de filmes de PVC contendo 20% de FeCl_3 . São apresentados os resultados para as duas faces dos filmes.

CONCLUSÕES

Os resultados descritos neste trabalho demonstram que é possível preparar materiais poliméricos intrinsecamente condutores a partir da combinação de polímeros isolantes e polímeros condutores. A preparação pode ser feita tanto por métodos eletroquímicos como por oxidação química. O segundo método é o mais indicado para aplicações em larga escala. Estes materiais retêm as propriedades condutoras do componente condutor e as propriedades mecânicas do componente isolante. Suas principais aplicações são no campo da blindagem contra radiação eletromagnética, recobrimentos anti-estáticos e dispositivos eletrocromáticos.

AGRADECIMENTOS- Os autores agradecem os auxílios e bolsas de estudo das seguintes agências FAPESP, FINEP, CNPq e CNPq/RHAE (MIF). Agradecemos a NITRIFLEX por fornecer as amostras de borracha nitrílica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] a) Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.R. e Heeger, A.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 578 (1977).
 b) Naarman, H. e Theophilou, N., Synth. Met., 22, pp. 1-7 (1987).
- [2] De Paoli, M.-A., Quim. Nova, 9, pp. 133-140 (1986).
- [3] "Handbook of Conducting Polymers", ed. por Skotheim, T.A., Marcel Dekker, New York (1986).
- [4] De Paoli, M.-A., Waltman, R.J., Diaz, A.F. e Bargon, J., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23, pp. 1687-1698 (1985).
- [5] Roncali, J. e Garnier, F., J. Chem. Soc., Chem. Commun. pp. 783 (1985).
- [6] Yosomiya, R., Hirata, M., Haga, Y., An, H., Seki, M., Makromol. Chem., Rapid Commun., 7, pp. 697-701 (1986).
- [7] Pron, A., Zagorska, M., Fabionowski, W., Raynor, J.B., Lefranto, S., Polym. Commun., 28, pp. 193-195 (1987).
- [8] Polis, D.M., Young, C.L., Mclean, M.R. e Dalton, L.R., Macromolecules, 23, pp. 3231-3236 (1990).
- [9] Patil, A.O., Datta, S. e Lundberg, R.D., Polym. Preprints, 31, pp. 456-457 (1990).
- [10] R.A. Zoppi e M.-A. De Paoli, J. Electroanal. Chem., 290, pp. 275-282 (1990).
- [11] E.L. Tassi e M.-A. De Paoli, J. Chem. Soc., Chem. Commun. pp. 155-156 (1990).
- [12] E.L. Tassi e M.-A. De Paoli, Polymer, no prelo.