

Anais do 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, São Paulo - SP (5-8 Outubro de 1993), pp



BORRACHA DE EPDM/POLIPIRROL PREPARAÇÃO DE UMA BLENDA  
ELETRICAMENTE CONDUTORA.

Rita A. Zoppi, Maria I. Felisberti e Marco-A. De Paoli  
I.Q., UNICAMP, C.P. 6154, 13081-970, Campinas, SP.



**SUMÁRIO** - Neste trabalho é descrita a preparação de blendas de polipirrol, PPI, e borracha de EPDM, a partir da incorporação mecânica de um oxidante ( $FeCl_3$  ou  $CuCl_2$ ) à borracha, seguida da exposição aos vapores de pirrol. As propriedades das blendas são fortemente dependentes da concentração, do tipo de oxidante incorporado e do tempo de polimerização. A condutividade elétrica e o módulo de elasticidade das blendas são influenciados pelo tamanho de partícula do  $CuCl_2$  incorporado e pela densidade de reticulação das matrizes de EPDM.

**PALAVRAS-CHAVE**- Blenda polipirrol/EPDM, elastômero, condutividade elétrica, propriedades mecânicas.

**INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos, a preparação de polímeros intrinsecamente condutores, bem como suas propriedades, têm sido intensivamente pesquisadas. Do ponto de vista tecnológico, estes materiais apresentam um enorme potencial, podendo encontrar aplicação em diversos setores, como baterias [1], dispositivos eletrocromáticos [2], sensores [3], dispositivos eletrônicos [4], etc... Entretanto, existem algumas limitações que impedem sua utilização em escala industrial. Uma das principais é o fato destes polímeros serem quebradiços e muitas vezes não formarem filmes autossuportados. A preparação de blendas constituídas de polímeros isolantes e polímeros condutores surgiu como caminho alternativo para tentar solucionar estes problemas. Normalmente se obtêm materiais com propriedades intermediárias às dos componentes puros. Assim, o primeiro mercado real destas blendas parece ser o setor de protetores contra interferência eletromagnética e coberturas anti-estáticas, uma vez que, para tais aplicações, os materiais com condutividades na faixa de  $1$  a  $10 \text{ S.cm}^{-1}$  são muito eficientes [5].

Basicamente dois métodos de preparação de blendas constituídas de polímeros condutores e isolantes têm sido descritos: eletropolimerização e polimerização química. A síntese eletroquímica tem sido usada com sucesso no caso de blendas a base de PPI e poli(cloreto de vinila) [6] ou poli(álcool vinílico) [7], e polianilina [8] ou poli(3-metil-tiofeno) [9] e borracha nitrílica. Entretanto, este método

apresenta algumas desvantagens como por exemplo, as dimensões das blendas são limitadas ao tamanho dos eletrodos e estas podem apresentar anisotropia com relação à condutividade elétrica.

No caso da polimerização química, vários procedimentos têm sido descritos. O mais simples e comumente utilizado consiste em misturar soluções de um agente oxidante e do polímero isolante. Após a evaporação do solvente, são obtidas matrizes impregnadas com o oxidante, as quais são expostas aos vapores de monômeros como pirrol ou tiofeno. Este procedimento foi usado para obter blendas de PPI com poli(cloreto de vinila) [10], poli(álcool vinílico) [11], poli(metacrilato de metila) [12], poliimida [13] ou poli(4-vinilpiridina) [14].

Poucos trabalhos envolvendo a preparação química de blendas a partir de matrizes elásticas têm sido descritos, talvez pela grande dificuldade de se evitar a ocorrência de segregação do oxidante na matriz após a evaporação do solvente. Patil e cols. [15] prepararam um copolímero de anilina e EPDM a partir da dissolução de EPDM-NH<sub>2</sub> em uma solução contendo (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, seguida da adição de anilina.

Neste trabalho procurou-se contornar os problemas de segregação do oxidante desenvolvendo-se um novo método de obtenção das matrizes, no qual o oxidante foi incorporado mecanicamente à borracha em uma calandra.

## PARTE EXPERIMENTAL

A borracha de EPDM utilizada (Royalene 521) é um copolímero bloco com composição 50 % de etileno, 40 % de propileno e 10 % de 5-etilideno-2-norborneno, determinada por infra-vermelho e RMN<sup>1</sup>H.

Foram preparadas matrizes de borracha de EPDM contendo dois tipos de oxidante (FeCl<sub>3</sub> ou CuCl<sub>2</sub>), três concentrações de CuCl<sub>2</sub> com diferentes granulometrias e diferentes densidades de reticulação para o elastômero, da seguinte forma:

A) Efeito do tipo de oxidante; 10 phr de CuCl<sub>2</sub> ou FeCl<sub>3</sub> foram incorporados mecanicamente à borracha utilizando-se uma calandra mantida a 50°C. Neste caso, o FeCl<sub>3</sub> foi utilizado tal qual e o CuCl<sub>2</sub> foi triturado.

B) Efeito do tamanho de partícula do oxidante e sua concentração; CuCl<sub>2</sub> foi seco à vácuo por 4 h, triturado e peneirado. Utilizou-se peneiras para análise granulométrica (Produ-test) com orifícios de 60, 100 e 150 mesh para obter CuCl<sub>2</sub> com três diferentes faixas de tamanho de partícula (de 60 a 100 mesh, de 100 a 150 mesh e > 150 mesh). Matrizes contendo 10, 30 ou 50 phr de CuCl<sub>2</sub> com diferentes granulometrias, foram preparadas por calandragem a 50°C.

C) Efeito da densidade de reticulação da borracha; matrizes de EPDM contendo CuCl<sub>2</sub> com granulometria > 150 mesh e peróxido de dicumila (Dicup 40) foram preparadas por calandragem a 50°C. Amostras contendo 10 ou 50 phr de CuCl<sub>2</sub>, e 1 ou 5 phr de peróxido de dicumila, foram reticuladas a 180°C por 10 minutos em uma prensa com aquecimento, modelo Jasco HP-3.

Blendas de PPI e borracha de EPDM, PPI/EPDM, foram preparadas a partir da exposição das matrizes obtidas em A) e B) aos vapores de pirrol, por diferentes tempos, a temperatura ambiente. Semi-IPNs (redes semi-interpenetrantes: mistura constituída de um polímero linear, no caso PPI, e um reticulado, no caso EPDM) foram obtidas a partir da exposição das matrizes do item C) aos vapores de pirrol por diferentes tempos, a temperatura ambiente.

Pirrol (Aldrich), borracha de EPDM, FeCl<sub>3</sub> (Merck), CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Vetec) e Dicup 40, foram usados sem purificação prévia.

As blendas obtidas foram secas por 48 h sob vácuo e caracterizadas por medidas de condutividade elétrica usando-se o método de Coleman [16].

Ensaio mecânico de tensão-elongação foram feitos em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC MEM 200, a uma velocidade de 50 mm.min<sup>-1</sup> e com uma cela de 20 N, usando-se amostras com dimensões de 10 x 0,70 x 50 mm.

Microscopia eletrônica de varredura foi feita em um Microscópio Eletrônico Jeol JS-T300.

A fração em massa de PPI na blenda, X<sub>PPI</sub>, foi determinada gravimetricamente utilizando-se uma Balança Analítica Mettler H54AR de precisão ± 0,00002 g.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## A) Efeito do tipo de oxidante

Na Figura 1 é mostrada a fração em massa de PPI, X<sub>PPI</sub>, em função do tempo de polimerização para matrizes contendo inicialmente 10 phr de FeCl<sub>3</sub> ou CuCl<sub>2</sub>. Em ambos os casos, X<sub>PPI</sub> aumenta com o tempo de polimerização até 8 h, e após, permanece praticamente constante. Entretanto, independentemente do tempo de polimerização, X<sub>PPI</sub> é aproximadamente duas vezes maior quando se utiliza CuCl<sub>2</sub> como oxidante, evidenciando que este propicia um melhor rendimento da polimerização. Uma vez que as propriedades do material final estão fortemente relacionadas a esta quantidade, optou-se por investigar a influência do tamanho das partículas e da concentração do CuCl<sub>2</sub> sobre X<sub>PPI</sub>, sobre as propriedades mecânicas e sobre a condutividade elétrica das blendas.

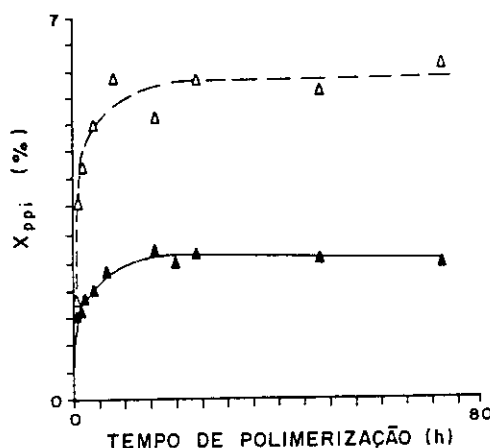


Figura 1- Fração em massa de PPI em blendas contendo 10 phr de FeCl<sub>3</sub> (—) ou CuCl<sub>2</sub> (---), em função do tempo de polimerização.

B) Efeito do tamanho de partícula e da concentração de CuCl<sub>2</sub>

Na Figura 2 são mostrados os valores de X<sub>PPI</sub> em função do tempo de polimerização para matrizes contendo inicialmente diferentes teores de CuCl<sub>2</sub> com três diferentes granulometrias.

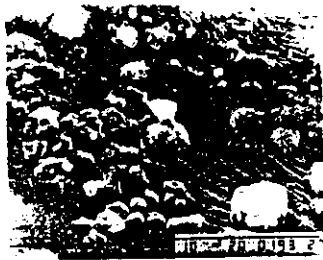


Figura 3- Micrografias eletrônicas de varredura de blendas obtidas após 72 h de polimerização e contendo 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometria: a) 60-100, b) 100-150 e c) >150 mesh. A barra representa a escala em  $\mu\text{m}$ .

Observa-se que  $X_{\text{PPI}}$  aumenta com o aumento da concentração de  $\text{CuCl}_2$  na matriz. Além disso, independentemente do tempo de polimerização e da concentração de  $\text{CuCl}_2$  utilizada,  $X_{\text{PPI}}$  aumenta com a diminuição do tamanho de partícula do oxidante.

Para as blendas contendo 10 phr de  $\text{CuCl}_2$ , independentemente do tempo de polimerização e do tamanho de partícula do oxidante, a condutividade elétrica é  $4 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ . Já o comportamento da condutividade elétrica para as blendas contendo 30 ou 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com diferentes granulometrias, depende do tempo de polimerização e do tamanho de partícula. A in-

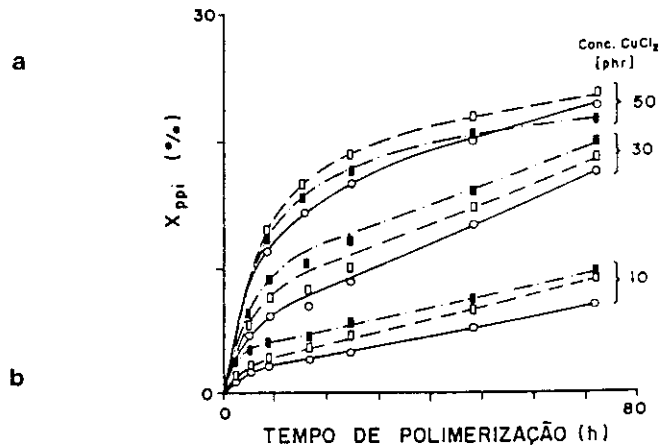


Figura 2- Fração em massa de PPI em blendas contendo 10, 30 ou 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometrias 60-100 (—), 100-150 (---) e > 150 mesh (-.-.-), em função do tempo de polimerização.

fluência destes parâmetros é mais significativa para as matrizes contendo 50 phr de  $\text{CuCl}_2$ . Isto torna-se mais claro quando se compara os dados obtidos para blendas polimerizadas por 72 h, mostrados na Tabela 1. As blendas obtidas a partir de matrizes contendo 50 phr de  $\text{CuCl}_2$ , apresentam composições similares, mas a condutividade elétrica aumenta duas ordens de grandeza (de  $2 \times 10^{-9}$  para  $2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ) quando o tamanho de partícula do oxidante diminui. Por outro lado, comparando-se as blendas obtidas a partir de matrizes contendo 10, 30 ou 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometria > 150 mesh, observa-se que a condutividade aumenta três ordens de grandeza (de  $4 \times 10^{-10}$  para  $2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ) com o aumento da concentração de agente oxidante (de 10 para 50 phr.). No entanto, para a granulometria 60-100 mesh a variação na condutividade é de apenas uma ordem de grandeza. Estas variações de condutividade parecem ser devidas principalmente ao tamanho de partículas do que a fração em massa de PPI na blendagem, uma vez que diferenças na composição global das blendas obtidas a partir de matrizes contendo concentrações iguais de oxidante são muito pequenas para explicar os resultados obtidos.

Com respeito ao módulo de elasticidade, blendas contendo 10 phr de  $\text{CuCl}_2$  apresentaram o mesmo módulo em todo o intervalo de tempo de polimerização (0,6 MPa) e para as três faixas de tamanho de partícula investigados.

No caso das blendas contendo 30 ou 50 phr de  $\text{CuCl}_2$ , o módulo apresenta uma dependência do tempo de polimerização e do tamanho de partícula do oxidante. O efeito do tamanho de partícula é melhor visualizado quando se compara os módulos obtidos para as blendas sintetizadas por 72 h, Tabela 1. Nota-se que, para as blendas contendo 50 phr de  $\text{CuCl}_2$ , o módulo varia de  $2,2 \pm 0,2$  para  $3,9 \pm 0,6$  MPa quando o tamanho de partícula do oxidante diminui de 60-100 mesh para > 150 mesh. No caso do tamanho de partícula > 150 mesh, verifica-se que o módulo aumenta de  $0,56 \pm 0,05$  para  $3,9 \pm 0,6$  MPa quando a concentração do oxidante varia de 10 para 50 phr. No entanto, para as blendas contendo inicialmente  $\text{CuCl}_2$  com granulometria 60-100 mesh, a variação do módulo é de  $0,7 \pm 0,1$  para  $2,2 \pm 0,2$  MPa. Similarmente à condutividade, o módulo aumenta mais pronunciadamente para blendas contendo oxidante com menor tamanho de partícula.

Tabela 1- Composição e propriedades das blendas, obtidas após 72 h de exposição aos vapores de pirrol, em função do tamanho de partícula e da concentração de  $\text{CuCl}_2$ .

Tamanho de partícula [mesh]	Propriedades			[ $\text{CuCl}_2$ ] [ phr ]
	$X_{\text{ppi}}$ [%]	$\sigma$ [ $\text{S.cm}^{-1}$ ]	E [MPa]	
60-100	$7,7 \pm 0,2$	$4 \times 10^{-10}$	$0,7 \pm 0,1$	10
100-150	$9,1 \pm 0,2$	$4 \times 10^{-10}$	$0,68 \pm 0,07$	
>150	$9,2 \pm 0,2$	$4 \times 10^{-10}$	$0,56 \pm 0,05$	
60-100	$17,8 \pm 0,3$	$2 \times 10^{-9}$	$1,0 \pm 0,1$	30
100-150	$18,3 \pm 0,3$	$2 \times 10^{-9}$	$2,2 \pm 0,3$	
>150	$19,9 \pm 0,3$	$4 \times 10^{-10}$	$2,0 \pm 0,4$	
60-100	$21,3 \pm 0,2$	$2 \times 10^{-9}$	$2,2 \pm 0,2$	50
100-150	$22,8 \pm 0,2$	$1 \times 10^{-8}$	$3,6 \pm 0,7$	
>150	$21,6 \pm 0,2$	$2 \times 10^{-7}$	$3,9 \pm 0,6$	

Uma vez que a área superficial do agente oxidante com granulometria > 150 mesh é maior, e que neste método de preparação o monômero em contra-se em excesso, é esperado que a porcentagem de PPI formado nas blendas contendo  $\text{CuCl}_2$  com menor tamanho de partícula seja maior, o que foi verificado. Além disso, a diminuição do tamanho de partícula possibilita uma melhor distribuição do oxidante e portanto do polímero condutor na matriz isolante, conforme indicam as micrografias na Figura 3. Esta distribuição mais homogênea influencia a condutividade elétrica e as propriedades mecânicas.

#### C) Efeito da densidade de reticulação das matrizes

A Figura 4 mostra  $X_{\text{ppi}}$  em função do tempo de polimerização para matrizes contendo ini-

cialmente 10 ou 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometria > 150 mesh, para blendas e semi-IPNs. Com o aumento do grau de reticulação, tanto para as matrizes contendo inicialmente 10 como 50 phr de  $\text{CuCl}_2$ , observou-se uma diminuição de  $X_{\text{ppi}}$ . Tal comportamento é esperado, uma vez que, em matrizes reticuladas a sorção do monômero é limitada.

No caso das matrizes reticuladas com 1 ou 5 phr de peróxido de dicumila, e contendo inicialmente 10 ou 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometria > 150 mesh, verificou-se que a condutividade elétrica é da ordem de  $10^{10} \text{ S.cm}^{-1}$  e independente do tempo de polimerização. O efeito da reticulação é melhor visualizado comparando-se os valores de condutividade das blendas e semi-IPNs contendo 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometria > 150 mesh, obtidos após 72 h de polimerização, Tabela 2. Nota-se que, apesar de  $X_{\text{ppi}}$  nas blendas e em semi-IPNs obtidos a partir de matrizes contendo 1 phr de peróxido ser praticamente idêntica, a condutividade de do semi-IPN é aproximadamente três ordens de grandeza mais baixa.

No caso das propriedades mecânicas, verificou-se que o módulo de elasticidade praticamente independe do grau de reticulação das matrizes, tanto para amostras contendo inicialmente 10 como 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometria > 150 mesh. O efeito do grau de reticulação das matrizes é mais evidente quando se analisa o comportamento da deformação de ruptura, tensão de ruptura ou tenacidade. Analisando-se os resultados da deformação de ruptura mostrados na Tabela 2, verifica-se que apesar de  $X_{\text{ppi}}$  nos semi-IPNs reticulados com 1 phr de peróxido e na blenda ser praticamente a mesma, a deformação de ruptura da blenda reticulada é menor. Para o semi-IPN reticulado com 5 phr de peróxido, a deformação de ruptura é próxima daquela apresentada pela blenda.

Os resultados mostrados na Tabela 2 indicam que a utilização de matrizes reticuladas tem um efeito negativo sobre  $X_{\text{ppi}}$ , condutividade elétrica e propriedades mecânicas das blendas. Acredita-se que este efeito possa estar relacionado à presença de poros (visíveis a olho nu) nas matrizes reticuladas. Durante a reticulação, apesar das matrizes serem submetidas à pressão, o aquecimento favorece a saída de água presente no oxidante, originando matrizes porosas. Estes poros irão atuar como defeitos que prejudicam a condução de corrente e aceleram a ruptura do material. Um estudo detalhado envolvendo a obtenção de matrizes reti-

culadas não porosas está em andamento.

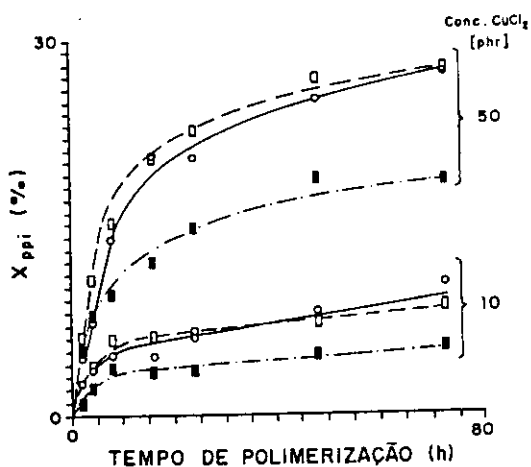


Figura 4- Fração em massa de PPI em blendas contendo 10 ou 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometria > 150 mesh e zero (—), 1 (---) ou 5 phr (-.-.-) de peróxido de dicumila, em função do tempo de polimerização.

Tabela 2- Composição e propriedades das blendas, obtidas após 72 h de exposição aos vapores de pirrol, em função da quantidade de peróxido nas matrizes de EPDM contendo 50 phr de  $\text{CuCl}_2$  com granulometria > 150 mesh.

Quantidade peróxido [phr]	$X_{ppi}$ [%]	$\sigma$ [S.cm]	Deformação de ruptura [%]
zero	27,4	$2 \times 10^{-7}$	$62 \pm 10$
1	27,6	$1 \times 10^{-10}$	$20 \pm 4$
5	18,4	$4 \times 10^{-10}$	$78 \pm 20$

#### CONCLUSÕES

Verificou-se que o  $\text{CuCl}_2$  atua como melhor oxidante que o  $\text{FeCl}_3$ , pois o primeiro originou blendas com  $X_{ppi}$  duas vezes maior. A incorporação mecânica de  $\text{CuCl}_2$  à borracha de EPDM possibilitou a obtenção de blendas com condutividade da ordem de  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup>. Tanto a condutividade como as propriedades mecânicas das blendas são melhoradas com a diminuição do tamanho

de partículas do  $\text{CuCl}_2$ . No entanto, a utilização de matrizes reticuladas com peróxido de dicumila originou materiais com condutividade mais baixa. O método de incorporação mecânica do oxidante à matriz isolante possibilita a preparação de grandes quantidades de um material com propriedades elastoméricas e condutoras com possível aplicação em blindagem contra radiação eletromagnética ou como cobertura antiestática.

#### AGRADECIMENTOS

Rita Aparecida Zoppi agradece à FAPESP (Proc. 91/3650-5) pela bolsa de Doutorado. Os autores agradecem à FAPESP (Proc. 91/2561-9) e ao CNPq pelos auxílios financeiros.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Nakajima, T.; Kawagoe, T. - Synth. Meth., 28, pp. C629, (1989).
- [2] Duek, E.A.R.; De Paoli, M.-A.; Mastragostino, M. - Adv. Mater., 4, pp.287, (1992).
- [3] Ivaska, A. - Electroanalysis, 3, pp. 247, (1991).
- [4] Tsumura, A.; Fuchigami, H.; Koezuka, H. - Synth. Met., 41-43, pp.1181, (1991).
- [5] Bigg, D.M. - Adv. Polym. Techn., 4, pp. 255, (1984).
- [6] Uosaki, K.; K.; Kita, H. - J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 28, pp.399, (1990).
- [7] Lindsey, S.; Street, B. - Synth. Met., 10, pp. 67, (1984/85).
- [8] Tassi, E.L.; De Paoli, M.-A. - Polymer, 33, pp. 2427, (1992).
- [9] Zoppi, R.A.; De Paoli, M.-A. - Polymer, 33, pp. 4611, (1992).
- [10] Ueno, T.; Arntz, H.D.; Flesh, S.; Bargon, J. - J. Macromol. Sci.-Chem., a25, pp. 1557, (1988).
- [11] Jousse, F.; Olmedo, L. - Synth. Met., 41-43, pp. 385, (1991).
- [12] Yosomiya, R.; Hirata, M.; Haga, Y.; An, H.; Seki, M. - Makromol. Chem., Rapid Commun., 7, pp.697, (1986).
- [13] Tieke, B.; Gabriel, W. - Polymer, 31, pp. 20, (1990).
- [14] Mohammadi, A.; Lundstrom, I.; Inganas, O. - Synth. Meth., 41-43, pp.381 (1991).
- [15] Patil, A.O.; Datta, S.; Lundberg, R.D. - Polym. Prep., 31, pp.456, (1990).
- [16] Coleman, L.B. - Rev. Sci. Instrum., 46, pp. 1125, (1975).

## SUMMARY

This work describes the preparation of polypyrrole, PPI, and EPDM rubber blends, by the sorption of pyrrole vapor in an EPDM matrix containing  $\text{CuCl}_2$  or  $\text{FeCl}_3$ . We investigated the effect of the oxidant concentration, oxidant type and polymerization time on the properties of the blends. The electrical conductivity and the Young's Modulus of the blends depend of the  $\text{CuCl}_2$  particle-size. For blends containing the same PPI weight fraction,  $\sigma = 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  and  $E = 3.9 \pm 0.6 \text{ MPa}$  when the  $\text{CuCl}_2$  particle-size is more than 150 mesh; for the particle-size between 60 - 100 mesh, however,  $\sigma = 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  and  $E = 2.2 \pm 0.2 \text{ MPa}$ . Besides, we observe that the electrical conductivity of the blends obtained from cross-linked matrix ( $\sigma = 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ ) is lower than for the non-cross-linked matrix ( $\sigma = 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ).