

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



**BLENDAS POLI(CLORETO DE VINILA)-POLIPÍRROL (PVC/PPy):
PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E ELETROQUÍMICAS.**

Valdir Mano, Maria Isabel Felisberti e Marco-Aurelio De Paoli
Instituto de Química, UNICAMP, C.P. 6154
13081-970, Campinas, SP



SUMÁRIO

Relatamos as propriedades mecânicas, térmicas e eletroquímicas das blendas PVC/PPy. As blendas foram preparadas através de polimerização química de pirrol em fase vapor em filmes de PVC impregnados com FeCl₃. Para os filmes de PVC, verifica-se que o aumento na concentração de FeCl₃ resulta em queda na temperatura de transição vítrea (T_g) e aumento da plasticidade. O efeito da incorporação de FeCl₃ assemelha-se ao de plastificantes em matrizes poliméricas. Para as blendas PVC/PPy, as propriedades mecânicas e térmicas mostram-se dependentes da concentração inicial de FeCl₃ na matriz e do tempo de exposição aos vapores de pirrol. Através de voltametria cíclica verificamos que as blendas PVC/PPy, obtidas por polimerização química oxidativa, apresentam propriedades eletroquímicas semelhantes às das blendas preparadas eletroquimicamente. A sua condutividade varia de 10⁻⁴ a 10⁻¹ S.cm⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: blendas condutoras; polipirrol; PVC; propriedades mecânicas, térmicas, eletroquímicas.

INTRODUÇÃO

O polipirrol (PPy) é um polímero que apresenta alta condutividade elétrica (ca. 100 S.cm⁻¹), facilidade de formação de filmes, além de grande potencial de aplicação [1]. Entretanto, é ainda necessário significativo investimento na melhora das propriedades mecânicas e na processabilidade do PPy [2].

Uma das maneiras usadas para melhorar as propriedades mecânicas de polímeros condutores consiste em incorporá-los a matrizes isolantes, através de eletropolimerização ou de polimerização oxidativa dos monômeros sorvidos [2-5]. Espera-se que as blendas obtidas por estas técnicas apresentem propriedades relativas aos constituintes individuais como propriedades mecânicas da matriz isolante e condutividade do polímero condutor, porém, com alguma perda em relação aos componentes puros. A incorporação de cadeias rígidas de PPy em um polímero tem o efeito de mudar significativamente as propriedades mecânicas (por exemplo, aumentar o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura da matriz isolante) [6], bem como o de reduzir o valor da condutividade em relação ao PPy puro [7].

De Paoli et al. [3], utilizando PVC plastificado com poli(cloropreno) como matriz isolante suporte para o PPy, verificaram que, com aumento no tempo de eletropolimerização, é possível obter compostos com alta concentração em PPy e condutor em ambas as faces do filme. As propriedades mecânicas aproximam-se das do PVC. Rabek et al. [8] relataram a síntese química e o estudo eletroquímico de blendas envolvendo PPy e polímeros isolantes como poli(óxido de etileno), poliéster e poliéster. As blendas apresentaram boas propriedades eletroquímicas e

interessantes características como alta eletroatividade e alta reversibilidade. No entanto, a eletroatividade mostrou-se muito dependente do componente isolante utilizado.

Neste trabalho relatamos as propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas de blendas de PVC e PPy preparadas pelo processo de polimerização oxidativa de vapores de pirrol sorvidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos filmes PVC/FeCl₃

Filmes de PVC de 0,1 mm de espessura, impregnados com FeCl₃ a 1, 5, 10, 20, 35 e 50% em peso, foram preparados pela mistura em placas de Petri de soluções em THF seco de PVC (Solvay do Brasil, Mn 70000) e FeCl₃ (Merck, 99%), evaporação e secagem sob vácuo.

Preparação das blendas PVC/PPy

Foram obtidas blendas PPy/PVC através da exposição de filmes PVC a diferentes concentrações em FeCl₃ em peso (1, 5, 10, 20, 35 e 50%) a vapores de pirrol (Aldrich) por períodos de 2 e 6 h.

Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC-MEM 500, segundo norma ASTM D 882-64T, com cela de carga de 500 N, interfaceada a microcomputador tipo PC/XT. Os ensaios foram conduzidos a temperaturas entre 20 e 30 °C.

Análise exploratória diferencial (DSC)

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

1. Temperatura inicial 140 °C
2. Rampa 20 °C.min⁻¹ até -140 °C
3. Isoterma por 5 min
4. Rampa 20 °C.min⁻¹ até 140 °C

Ensaio eletroquímico

Realizaram-se ensaios de voltametria cíclica, sob fluxo de nitrogênio, em cela de compartimento simples, contendo tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (Aldrich) 0,1M em acetonitrila seca como eletrólito, à temperatura ambiente. Foram realizadas 6 varreduras de -0,90 V a 0,90 V à velocidade de 0,10 V.s⁻¹, sendo registrada a última delas. Os ensaios foram monitorados por um Potenciostato/Galvanostato FAC-200 interfaceado a microcomputador tipo PC/XT. Como eletrodo de referência usou-se eletrodo Ag/AgCl de dupla junção Ingold EA 441/5 e como contra-eletrodo uma placa de platina. O eletrodo de trabalho, composto por uma blenda PVC/PPY sobre platina, foi obtido a partir de um filme fino (- 10 µm) de PVC/FeCl₃ 20% depositado sobre Pt e exposto a vapores de pirrol por 64 h.

Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas usando uma sonda de quatro pontas Alessi Industries acoplada a um sistema de medidas Keithley Instruments 530 Type-All System, 225 Current Source e 163 Digital Voltmeter.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência da incorporação de FeCl₃ no comportamento térmico e mecânico dos filmes de PVC

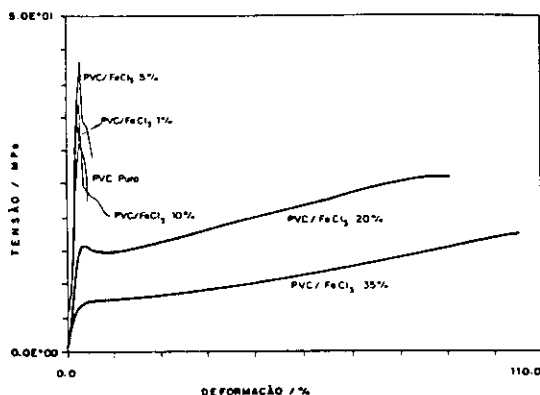


Figura 1. Comportamento das curvas tensão-deformação do PVC em função da concentração de FeCl₃.

Através da figura 1 podemos verificar a influência da concentração de FeCl₃ no comportamento mecânico dos filmes de PVC. Nota-se que o aumento da concentração de FeCl₃ resulta em um efeito similar à plastificação de matrizes poliméricas, o qual é caracterizado pela queda no módulo de elasticidade, na tensão de escoamento e na tensão de ruptura e por aumento na deformação de ruptura. A função do plastificante é de promover flexibilidade, diminuindo a viscosidade do material fundido, o módulo e também a temperatura de transição vítrea (T_g). As propriedades mecânicas do PVC variam de duro e dúctil até mole e tenaz, para o PVC puro e para o PVC contendo 35% de FeCl₃, respectivamente.

A influência da concentração de FeCl₃ sobre a T_g do PVC foi estudada através de DSC. Na figura 2 temos os termogramas de DSC para o PVC a diferentes concentrações em FeCl₃.

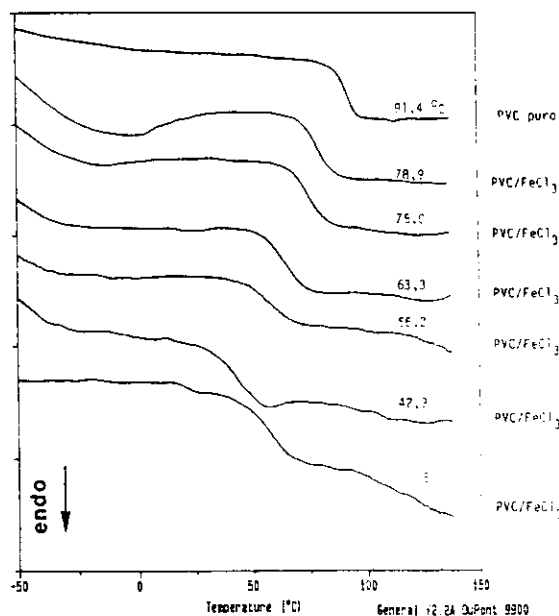
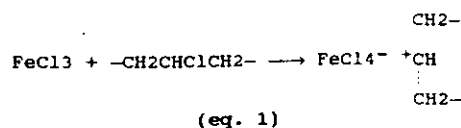


Figura 2. Termogramas DSC (20 °C.min⁻¹) para o PVC em função da concentração de FeCl₃.

Verifica-se o deslocamento da T_g para temperaturas mais baixas com aumento da concentração de FeCl₃, confirmando o efeito de plastificação do PVC. Este efeito pode estar relacionado com a formação reversível de par iônico entre PVC e o ion FeCl₄⁻ (eq. 01), resultando em aumento na mobilidade das cadeias. A presença do ion FeCl₄⁻ foi evidenciada por espectroscopia UV/visível devido às duas fortes absorções em 315 e 360 nm.



Influência do tempo de exposição aos vapores de pirrol no comportamento térmico e mecânico das blendas PVC/PPy

A figura 3 mostra as curvas de tensão-deformação para o filme PVC/FeCl₃ a 20% e para as blendas PVC/PPy obtidas a partir de filmes PVC/FeCl₃ a 20% após exposição a pirrol por 2 h e 6 h. Nota-se que a blenda obtida após 2 h mostra características mais semelhantes às do filme original do que as obtidas por 6 h de exposição. Este comportamento deve-se ao fato de que, com aumento do tempo de exposição, aumenta-se a quantidade de polipirrol incorporado, resultando em um composto mais duro e quebradiço. Tem sido observado para blendas de poli(álcool vinílico) e PPy [9] que há formação de PPy preferencialmente na superfície. Dados sobre a dependência da composição da blenda PVC/PPy com a concentração de FeCl₃ e com o tempo de polymerização sugerem a formação de estruturas do tipo sanduiche para o composto.

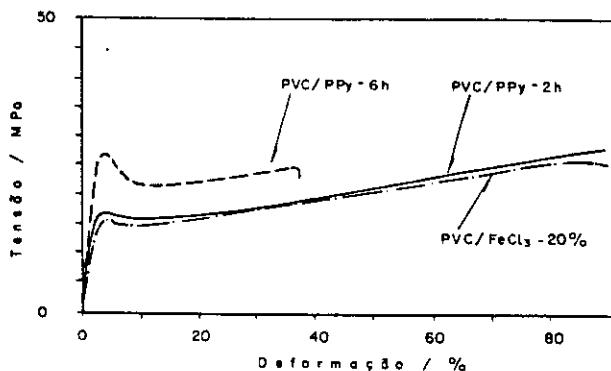


Figura 3. Curvas tensão-deformação para filme PVC/FeCl₃ 20% e blendas PVC/PPy 2 h e 6 h.

Na figura 4 são mostradas a quantidade de PPy incorporado à matriz de PVC contendo FeCl₃ a 20% em massa, e as transições vítreas (T_g) obtidas para as blendas como função do tempo de exposição. Nota-se que a temperatura de transição vítrea se desloca para valores mais altos com aumento do tempo de exposição aos vapores de pirrol. Por outro lado, dentro do erro experimental, após cerca de 4 h há estabilização na quantidade de PPy incorporado, indicando que o aumento da T_g não está associado a um incremento significativo na quantidade de PPy na blenda. O aumento do tempo de exposição ao pirrol pode acarretar um aumento da rigidez do PPy superficial (devido à reticulação). No experimento de DSC, à medida em que a temperatura aumenta, o PVC expande, porém, a superfície rígida de PPy atua de forma a limitar esta expansão. Quanto mais rígida for a camada superficial, maior a pressão sobre a fase interior, resultando em um aumento da temperatura em que as cadeias ganham mobilidade (T_g). Esse mesmo efeito é observado quando medidas de DSC são conduzidas a diferentes pressões.

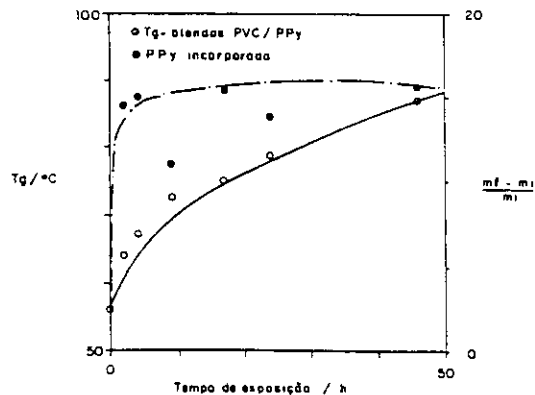


Figura 4. Massa de PPy incorporado e T_g das blendas PVC/PPy em função do tempo de exposição aos vapores de pirrol.

Influência da incorporação de FeCl₃ no comportamento térmico e mecânico das blendas PVC/PPy

A figura 5 mostra os termogramas DSC para as blendas PVC/PPy, sintetizadas a partir de filmes PVC/FeCl₃ a diferentes concentrações (1, 5, 10, 20, 35 e 50%), expostos a vapores de pirrol por 6 h. Na figura 6 estão relacionadas as temperaturas de transição vítrea das blendas PVC/PPy e dos filmes PVC/FeCl₃, em função da concentração de FeCl₃, obtidas dos termogramas DSC das figuras 5 e 2, respectivamente. Nota-se que as transições vítreas das blendas apresentam comportamento similar ao dos filmes PVC/FeCl₃ a partir dos quais foram obtidas, porém, deslocadas para temperaturas mais altas. Esse aumento da T_g é esperado devido à incorporação das cadeias rígidas de PPy. A figura 7 mostra as curvas tensão-deformação para as blendas PVC/PPy obtidas a partir de filmes PVC/FeCl₃ a diferentes concentrações.

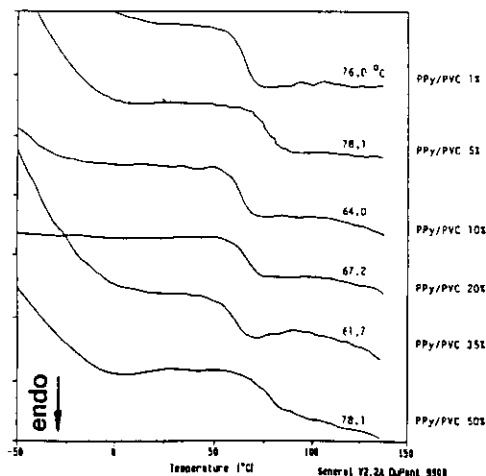


Figura 5. Termogramas DSC (20 °C.min⁻¹) para blendas PVC/PPy obtidas a partir de filmes PVC impregnados com FeCl₃ a diferentes concentrações.

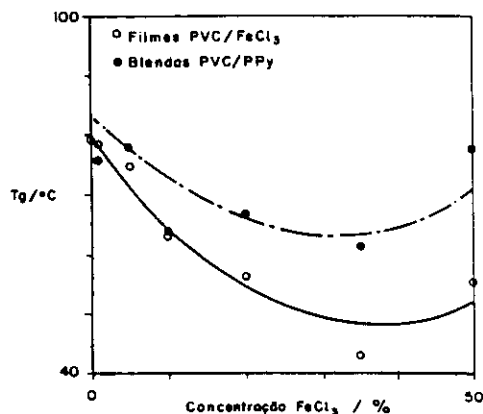


Figura 6. Transição vítrea do PVC e das blendas PVC/PPy em função da concentração de FeCl3.

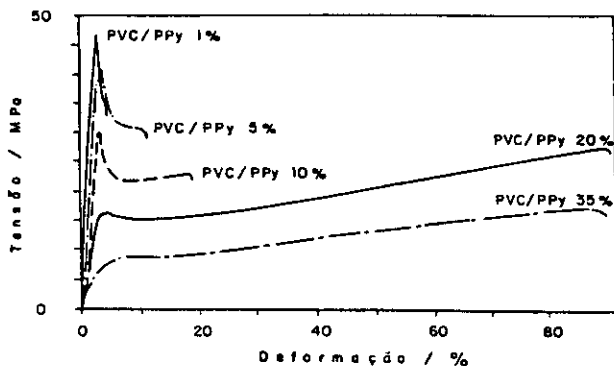
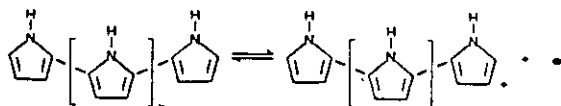


Figura 7. Comportamento das curvas tensão-deformação das blendas PVC/PPy em função da concentração de FeCl3.

Ensaio eletroquímico

O PPy pode passar repetidas vezes entre os estados condutor (oxidado) e não-condutor (neutro) através de reações de oxidação-redução em um sistema eletroquímico. A reação redox envolve uma oxidação no sistema p conjugado da cadeia do polímero condutor (eq. 2), acompanhada do movimento de íons, necessários para manter a eletroneutralidade, para dentro e para fora do filme (dopagem/desdopagem) [10,11]. A razão dopagem/desdopagem é dependente da velocidade de difusão dos íons e, conseqüentemente, da morfologia do polímero [12].



(eq. 2)

O PPy normalmente necessita de ativação para exibir sua eletroatividade. Isto é conseguido através da realização de varreduras de potencial até que o voltamograma mostre-se estabilizado. Na figura 8 são mostrados os voltamogramas correspondentes ao 6º ciclo de varredura de potencial do filme PVC/FeCl3 a 20% e da blenda PVC/PPy.

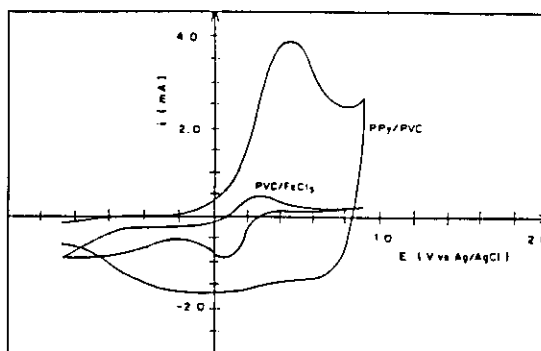


Figura 8. Voltametria cíclica para a blenda PVC/PPy obtida quimicamente (velocidade de varredura, 10 mV.s⁻¹).

Para a blenda nota-se um pico de oxidação anódica com boa definição a 400 mV (vs Ag/AgCl) e um muito largo e mal definido pico de redução catódica. Estes processos redox são atribuídos ao PPy uma vez que os processos relativos ao FeCl3 ocorrem a outros potenciais com correntes de pico anódico e catódico significativamente menores. Ainda com relação à blenda, observa-se também uma alta corrente capacitiva na região de potencial anódico, provavelmente devido a um aumento na área efetiva do eletrodo quando no estado oxidado (condutor). A onda catódica, representando o processo de desdopagem, não se apresenta bem definida devido à grande espessura do filme (~ 10 µm) que acaba por dificultar o movimento dos íons dopantes para fora do filme. Esse efeito não é verificado com a onda anódica já que o processo de oxidação é mais rápido que o de redução [13].

As altas correntes de pico anódico e catódico e a estabilidade à ciclagem indicam que a segregação do PPy pela matriz de PVC não altera as propriedades eletroquímicas do PPy.

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica das blendas foi medida em função do tempo e da temperatura de exposição aos vapores de pirrol. Observa-se que a condutividade elétrica passa de 10⁻¹ a 10⁻⁴ S.cm⁻¹ ao se elevar a temperatura de polimerização de 25 °C para 70 °C. Nota-se ainda que a condutividade é igual, dentro do erro experimental, para ambas as faces dos filmes. Esse comportamento mostra-se independente da concentração de FeCl3 na matriz isolante e dois fatores podem estar atuando: o efeito do aumento da temperatura de polimerização pode levar à reticulação, refletindo em diminuição da condutividade, bem

como influenciar na miscibilidade da blenda e, conseqüentemente, na morfologia.

CONCLUSÕES

A incorporação de FeCl₃ ao PVC resulta em um efeito semelhante ao de plastificação de matrizes poliméricas. As propriedades mecânicas e térmicas das blendas PVC/PPy mostram-se dependentes da concentração de FeCl₃ na matriz e do tempo de exposição aos vapores de pirrol. As blendas PVC/PPy apresentam propriedades eletroquímicas semelhantes às das blendas preparadas eletroquimicamente. A sua condutividade varia de 10⁻⁴ a 10⁻¹ S.cm⁻¹.

AGRADECIMENTOS

Valdir Mano agradece bolsa de Doutorado da FAPESP (Proc. nº 91/2756-4) e os autores agradecem apoio financeiro da FAPESP (Proc. nº 91/2561-9).

REFERÊNCIAS

- [1] DIAZ, A.F.; KANAZAWA, K.K. - Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 635, (1979).
- [2] NIWA, O.; KAKUCHI, M.; TAMAMURA, T. - Polym. J., 19, pp. 1293, 1987).
- [3] De PAOLI, M.-A.; WALTMAN, R.J.; DIAZ, A.F.; BARGON, J. - J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23, pp. 1687, (1985).
- [4] BI, X.; PEI, Q. - Synth. Met., 22, pp. 145, (1987).
- [5] CHEN, Y.; QIAN, R.; LI, G., LI, Y. - Polym. Commun., 32, pp. 189, (1991).
- [6] ZINGER, B.; KIJEL, D. - Synth. Met., 41-43, pp. 1013, (1991).
- [7] WANG, H.L.; TOPPARE, L.; FERNANDEZ, J.E. - Macromolecules, 23, pp. 1053, (1990).
- [8] RABEK, J.F.; LUCKI, J.; KERESZTI, H.; QU, B.J.; SHI, W.F. - Synth. Met., 45, pp. 335, (1991).
- [9] SANTOS, L.E.P.; FELISBERTI, M.I.; De PAOLI, M.-A., dados não publicados.
- [10] ABRANTES, L.M.; MESQUITA, J.C.; KALAJI, M.; PETER, L.M. - J. Electroanal. Chem., 307, pp. 275, (1991).
- [11] DIAZ, A. - Chemica Scripta, 17, pp. 145, (1981).
- [12] UOSAKI, K.; OKAZAKI; KITA, H. - J. Polym. Sci., Polym. Chem., 28, pp. 399, (1990).
- [13] DIAZ, A.F.; BARGON, J. - "Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers" in "Handbook of Conducting Polymers", vol. 1, pp. 81, T.A. SKOTHEIN (ed.), Marcell Dekker, New York (1986).

SUMMARY

The mechanical, thermal and electrochemical properties of the PVC/PPy blends were studied. They were prepared by the chemical polymerization of pyrrole vapours onto PVC films impregnated with FeCl₃. An increasing in oxidizing agent concentration decreases T_g and increases the plasticity of PVC. The effect is similar to the incorporation of plasticizers. For the PVC/PPy blends, the mechanical and thermal properties depend on the initial FeCl₃ concentration and on the pyrrole polymerization time. Cyclic voltammetry measurements indicate that the blends have electrochemical properties similar to pure PPy. However, its conductivity is in the range of 10⁻⁴ to 10⁻¹ S.cm⁻¹.