

Universidade da Beira Interior



Tese de Mestrado em Química Industrial

*Síntese e estudo de materiais poliméricos baseados no
Polipirrol*

Andreia Alves Faria

Covilhã 2009/2010

Sob orientação de:
Prof. Manuel Magrinho

Universidade da Beira Interior

Tese de Mestrado em Química Industrial

*Síntese e estudo de materiais poliméricos baseados no
Polipirrol*

Andreia Alves Faria

Covilhã 2009/2010

Aos meus pais e padrinhos que me
Ensinaram a superar todas as dificuldades
Da vida e me ensinaram o dom do amor
E da dedicação.

Agradecimentos

A execução deste trabalho só foi possível devido ao empenho, colaboração e disponibilidade de algumas pessoas.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao professor Manuel Magrinho, orientador deste trabalho, pelas pertinentes sugestões, incentivo e total disponibilidade. Assim como pela sua amizade e companheirismo prestados durante a realização de todo o trabalho.

A todo o Departamento de Química, pela cedência de instalações e equipamento.

Ao Departamento de têxtil, pela cedência de equipamento, em especial para o técnico Eduardo Jorge Ramos de Jesus.

Á Engenheira Paula do Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior, pela sua disponibilidade.

A todos os meus amigos pelo apoio que prestaram durante a realização deste trabalho.

Ao meu namorado, Samuel Bernardo Correia, pela paciência, apoio e ajuda indispensável nos momentos mais complicados.

Á minha família, em especial aos meus pais, á minha querida irmã e aos meus padrinhos, que me apoiaram e me ajudaram a percorrer este caminho.

Resumo

Neste trabalho, descreve-se a obtenção de filmes de polipirrol por meio da síntese electroquímica, utilizando como aditivos o dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), polietilenoglicol (PEG) e o poliuretano (Pu).

Estudou-se a resistência eléctrica dos materiais num intervalo de tensão de +/- 1V. Os filmes apresentam um comportamento idêntico aos condutores metálicos, adaptando-se na perfeição á Lei de Ohm. A resistividade dos materiais estudados variou entre $9,19 \times 10^{-4}$ e $1,80 \times 10^{-2} \Omega.m$.

Os ensaios de tracção com estes materiais mostraram uma resistência mecânica considerável. A tensão de ruptura destes filmes atinge valores na ordem dos 200 MPa e uma capacidade de extensão até 4,33%.

A morfologia dos materiais foi estudada microscopia electrónica de varrimento e microscopia óptica. Revelando deste modo a estrutura das superfícies e a uniformidade do desenvolvimento dos filmes.

Os resultados revelaram que o filme com menor resistividade eléctrica foi obtido a partir de uma solução com 3g de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), 1g de poliuretano (Pu) e 1mL de pirrol.

Quanto a propriedades mecânicas, os sistemas mais indicados para a síntese é a solução constituída por 2,5g de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), 1,25g polietilenoglicol (PEG) e 1mL de pirrol, e também a solução constituída por 0,625g de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), 1g de poliuretano (Pu) e 1 mL de pirrol.

Palavras – chave: Polímero Condutor, Síntese Electroquímica, Propriedades Electromecânicas, Polipirrol.

Abstract

This study describes the attainment of polypyrrole (PPy) films by electrochemical synthesis, using as the additive sodium dodecylbenzenosulfanato (DBSS), polyethylene glycol (PEG) and polyurethane (Pu).

We studied the electrical resistance of materials in a voltage range of +/- 1V. The films exhibit similar behavior to metallic conductors, adapting itself perfectly to Ohm's Law. The resistivity of materials studied ranged from $9,19 \times 10^{-4}$ e $1,80 \times 10^{-2} \Omega.m$.

The tensile tests with these materials showed a considerable mechanical strength. The tensile strength of these films reaches values of around 200MPa and na extensibility of up to 4,33%.

The morphology of the materials was studied by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. Thereby revealing the structure of the surfaces and the uniformity of the development of films.

The results revealed that the film with lower elctrical resistivity was obtained from a solution containing 3g of sodium dodecylbenzenosulfanato (DBSS), 1g of polyuretane (Pu) and 1mL of pyrrole.

As the mechanical properties, the systems most suitable for the synthesis is the solution consisting of 2,5g of sodium dodecylbenzenosulfanato (DBSS), 1,25g polyethylene glycol (PEG) and 1mL of pyrrole and also the solution consisting of 0,625g of sodium dodecylbenzenosulfanato (DBSS), 1g of polyurethane (Pu) and 1mL of pyrrole.

Keywords: Conducting Polymer, Electrochemical Synthesis, Electromechanical Properties, Polypyrrole.

Lista de símbolos e Abreviaturas

Δl – Alongamento (mm)

ASTM – American Society for Testing and Materials

SBR – Borracha estireno – butadieno

PVC – Cloreto de Polivinilo

l – Comprimento (mm)

DBSS – Dodecilbenzenosulfonato de sódio

E – Elasticidade (%)

b – Espessura (mm)

$F_{\text{máxima}}$ – Força máxima (N)

I – Intensidade de Corrente Eléctrica (A)

a – Largura (mm)

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento

PAni – Polianilina

PPy – Polipirrol

PS – Poliestireno

PEG – Polietilenoglicol

Pu – Poliuretano

ΔE – Potencial (V)

R – Resistência (Ω)

ρ – Resistividade ($\Omega.m$)

T_m – Temperatura de fusão cristalina

T_g – Temperatura de transição vítrea

T – Tensão na ruptura (N/mm^2)

Índice Geral

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE SÍMPBOLOS E ABREVIATURAS	iv
ÍNDICE GERAL	v
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Síntese Electroquímica de um Polímero Condutor e suas propriedades mecânicas	2
1.2 – Objectivo	3
CAPÍTULO II – INTRODUÇÃO TEÓRICA	4
2.1 – Introdução histórica dos materiais poliméricos	5
2.2 – Propriedades que caracterizam os materiais poliméricos	7
2.2.1 – Propriedades físicas	7
2.2.1.1 – Propriedades mecânicas	7
a) Resistência á tracção	8
b) Alongamento na ruptura	9
c) Módulo de elasticidade	10
d) Resistência á compressão	11
e) Resistência á flexão	12
f) Resistência á fadiga	13
g) Resistência ao impacto	14
h) Dureza	14
i) Resistência á fricção	14
j) Resistência á abrasão	14
2.2.1.2 – Propriedades Térmicas	15
a) Calor específico	15

b) Condutividade Térmica	15
c) Expansão Térmica	16
d) Fusão cristalina	17
e) Transição vítrea	17
f) Temperatura de deformação pelo calor	18
2.2.1.3 – Propriedades eléctricas	18
a) Rigidez dieléctrica	19
b) Resistividade volumétrica	19
c) Factor Potência	20
d) Resistência ao arco	20
2.2.1.4 – Propriedades Ópticas	21
a) Transparência	21
b) Índice de refacção	21
2.2.1.5 – Outras propriedades físicas	22
a) Densidade	22
b) Estabilidade dimensional	23
2.2.2 – Propriedades químicas	23
a) Resistência á oxidação	24
b) Resistência á degradação térmica	24
c) Resistência às radiações ultravioletas	25
d) Resistência á água	25
e) Resistência a ácidos	26
f) Resistência a bases	26
g) Resistência a solventes	27
h) Inflamabilidade	27
2.3 – Polímeros Condutores	28
2.4 – Síntese de Polímeros Condutores	30

2.4.1 – Síntese Química	30
2.4.2 – Síntese Electroquímica	32
2.5 – Síntese de alguns polímeros condutores	33
2.5.1 – Poli (pirrol)	33
a) Síntese Química	33
b) Síntese Electroquímica	34
2.5.2 – Síntese de Polianilinas	34
2.5.3 – Poliuretano	35
CAPÍTULO III – MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1 – Material	38
3.1.1 – Obtenção dos filmes PPy-DBSS-PEG e PPy-DBSS-Pu	39
3.1.2 – Preparação dos filmes de polipirrol para posterior análise	41
3.2 – Métodos	41
3.2.1 – Condutividade eléctrica	41
3.2.2 – SEM. Análise da morfologia dos filmes	42
3.2.3 – Determinação da espessura ao microscópio óptico	42
3.2.4 – Característica da resistência mecânica. Ensaio de tracção	42
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 – Determinação da condutividade do polipirrol	44
4.2 – Ensaio de tracção	47
4.3 – Análise da Morfologia dos filmes e da sua espessura	47
4.4 – Estudo da variação das grandezas dos filmes sintetizados	57
CAPÍTULO V – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÃO	63
5.1 – Discussão Geral	64
5.2 – Conclusão	65
BIBLIOGRAFIA	67
ANEXO	69

Capítulo I

Introdução

1.1 – Síntese electroquímica de um polímero condutor e suas propriedades mecânicas

A elaboração e desenvolvimento de novos materiais tornou-se essencial, após o grande avanço tecnológico que se observou a partir do século XX. Este avanço proporcionou aos diversos sectores da indústria e da pesquisa a busca por substâncias que apresentem novas propriedades físico-químicas, menor impacto ambiental e baixo custo de produção. Os polímeros condutores encontram-se entre esses materiais, e têm sido estudados há mais de 20 anos (Luz, 2006).

Os polímeros condutores foram descobertos na década de 70 e apresentam na sua estrutura molecular ligações duplas conjugadas que resulta, portanto, numa deslocalização electrónica ao longo da cadeia polimérica (Luz, 2006).

As suas propriedades e aplicações comerciais aumentaram consideravelmente o campo de pesquisa destes materiais (Luz, 2006).

Nos últimos anos, os polímeros condutores têm vindo a ser estudados como aditivos com bom desempenho nas áreas de interferência electromagnética e de absorção de microondas, como sensores em função do grande número de vantagens em comparação com outros materiais e em vários dispositivos electroquímicos e electrocrómicos (Luz, 2006).

A característica mais importante dos polímeros electricamente condutores não é apenas a sua condutividade, mas também a variação rápida e reversível do seu estado de oxidação (Luz, 2006).

O polipirrol, de entre os polímeros condutores mais estudados, é o que tem recebido mais atenção, devido às várias possibilidades de aplicações que estão baseadas na sua mudança reversível entre os estados isolante/condutor através de processos de dopagem/desdopagem electroquímica por ter boas propriedades condutoras e ser facilmente sintetizado tanto por via química como por via electroquímica (Luz, 2006).

O polipirrol dopado, apresenta alta estabilidade ambiental e alta condutividade, tendo também a possibilidade de formar homopolímero ou compósitos com óptimas propriedades mecânicas. O electrocomismo, é outra propriedade importante deste

polímero, e é um fenómeno de alteração de cor induzida por processos electroquímicos reversíveis (Luz, 2006).

Os polímeros condutores podem ser obtidos por síntese química ou electroquímica, entretanto as propriedades condutoras destes materiais são muito dependentes da sua micro estrutura e morfologia, sendo estes factores determinados pelo método de síntese, contra-ção e outras variáveis que não se conseguem determinar facilmente em simultâneo (Luz, 2006).

Vários autores, têm vindo a propor na literatura, maneiras de se obter polímeros condutores com menos defeitos estruturais, melhorando significativamente as propriedades eléctricas destes materiais (Luz, 2006).

1.2 – Objectivo

Neste trabalho, propõe-se estudar as condições de síntese de materiais poliméricos condutores baseados na estrutura do polipirrol. Determinar a influência do tipo de aditivo e respectiva quantidade nas propriedades eléctricas e mecânicas dos filmes de polipirrol. Pretende-se também, analisar a relação da morfologia dos materiais com o tipo e quantidade de aditivos no electrólito de síntese do polipirrol.

Capítulo II

Introdução teórica

2.1 – Introdução histórica dos materiais poliméricos

Desde a época pré-histórica, que os polímeros têm sido utilizados, na forma de madeira, ossos, pele e fibras. A química orgânica, como ciência, mesmo tendo surgido por volta do ano de 1700, a ciência dos polímeros com uma base molecular só se desenvolveu a partir do século XX (Rodrigues, 2004).

A ciência dos polímeros teve início em 1920, quando Herman Staudinger formulou o conceito de macromoléculas como um princípio estrutural para plásticos, tintas, adesivos, fibras e borrachas (Rodrigues, 2004).

Depois da formulação desse conceito, os polímeros começaram a ser estudados como uma ciência com características próprias, proporcionando um rápido desenvolvimento desta área. Os primeiros polímeros sintéticos, como o poliestireno (PS), poliacrilatos, cloreto de polivinilo (PVC), polietileno de baixa densidade, borracha estireno-butadieno (SBR) e as fibras de poliamidas alifáticas (Nylon), foram sintetizados e comercializados nas décadas de 30 e 40 (Rodrigues, 2004).

A síntese de polímeros vinílicos, na década de 50, obtidos por polimerização de radicais livres, foi uma grande novidade. Também apareceram polímeros com melhores propriedades como: policarbonatos, poliuretanos, fibras acrílicas de poliacrilonitrila, polietileno de alta densidade, novas borrachas sintéticas e tintas em forma de látex (Rodrigues, 2004).

Para atender as novas exigências do mercado, na década de 60, desenvolveram-se polímeros especiais. Estes apresentavam uma estrutura química mais complexa, tendo uma elevada resistência mecânica e química e também uma alta temperatura de amolecimento (acima de 300°C) (Rodrigues, 2004).

Pode-se citar, nesta categoria, os poliésteres aromáticos, as poliamidas aromáticas, as poliimidas, fluorpolímeros e termoplásticos elastoméricos.

Os polímeros, até então, eram considerados como materiais isolantes, apresentando uma condutividade elétrica da ordem de 10^{-15} a 10^{-5} S/cm, quando misturados com negro de fumo ou metais (Rodrigues, 2004).

Um novo marco nos polímeros foi alcançado em meados do ano de 1970, através da descoberta dos chamados “metais sintéticos”, ou seja, polímeros orgânicos com propriedades eléctricas, ópticas e magnéticas semelhantes às de um metal, mantendo as propriedades mecânicas, a leveza e produção de um polímero convencional (Rodrigues, 2004).

O poliacetileno foi o primeiro polímero condutor relatado na literatura, e quando dopado com iodo passou da forma isolante para a condutora (Rodrigues, 2004).

No caso de polímeros condutores, pequenas quantidades de material (cerca de 5%) são suficientes para obter valores de condutividade eléctrica satisfatórios. Isto deve-se á formação de redes condutoras no interior da matriz isolante (Rodrigues, 2004).

Para que um polímero seja condutor de electricidade, tem de ter um requisito, que consiste no facto de que a cadeia polimérica deve ter um sistema π conjugado de longo alcance e que os electrões π possam ser facilmente adicionados e/ou removidos do sistema para formar o ião polimérico, sem que haja a destruição das ligações σ , que são necessárias para a estabilidade da macromolécula (Rodrigues, 2004).

2.2 – Propriedades que caracterizam os materiais poliméricos

O desempenho dos materiais relaciona-se com uma série de características significativas, que podem ser distribuídas em 3 grandes grupos: as propriedades físicas, as propriedades químicas e as propriedades físico-químicas (Mano, 1991).

2.2.1 – Propriedades físicas

As *propriedades físicas* são aquelas que não envolvem qualquer modificação estrutural a nível molecular dos materiais. De entre elas, incluem-se as propriedades mecânicas, térmicas, eléctricas e ópticas. Essas características são avaliadas por métodos clássicos, muitas vezes empíricos, descritos em detalhes nas Normas de cada país (Mano, 1991).

2.2.1.1 – Propriedades mecânicas

As *propriedades mecânicas* compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas; são manifestadas pela capacidade de esses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fractura.

Essas características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão - deformação. Entretanto, esses ensaios são insuficientes para descrever completamente os materiais poliméricos também a nível molecular. Assim, as características moleculares dos polímeros, que se reflectem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contrabalançando pelo rigor das condições, estabelecidas nas normas técnicas de cada país.

Os polímeros com cadeias formadas por anéis aromáticos, interligados por um ou dois átomos pertencentes a grupos não – parafínicos, oferecem maior dificuldade à destruição da ordenação macromolecular, e assim apresentam propriedades mecânicas mais elevadas, as quais se mantêm ao longo de uma ampla faixa de temperatura.

Serão abordadas as seguintes propriedades mecânicas: resistência á tracção, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade, resistência á compressão. Resistência á flexão, resistência á fadiga, resistência ao impacto, dureza, resistência á fricção e resistência á abrasão (Mano, 1991).

a) Resistência á tracção

A *resistência á tracção*, ou resistência á tracção na ruptura, ou tenacidade de um material, é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura. Os polímeros têm valores de resistência á tracção todos muito baixos (abaixo de 10 kgf/mm²), bem maiores quando se trata de fibras; os metais apresentam resistência muito elevada, até 100 kgf/mm². Os métodos ASTM D412, D638 e D882 descrevem os ensaios (Mano, 1991).

Estes ensaios procedem-se da seguinte forma: colocam-se as amostras nas garras do dinamómetro com velocidade de afastamento entre as garras definido, e o teste continua até á ruptura do material. O teste de velocidade é determinado pela especificação do material. Um extensómetro pode também ser anexado para determinar o alongamento e módulo de elasticidade.

Os cálculos efectuados nestes ensaios são:

- Resistência á tracção (na produção e na ruptura);
- Módulo de elasticidade;
- Alongamento e alongamento máximo;

$$\%alongamentb = \frac{\Delta l}{l} \times 100\%$$

Δl – alongamento máximo (m)

l – comprimento da amostra (m).

- Tensão na ruptura;

$$T = \frac{F}{A}$$

F – Força máxima (N)

A – Área (m²)



Figura 2 – Equipamento utilizado na medição da resistência á tracção (ver anexo).

b) Alongamento na ruptura

O *alongamento na ruptura* representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tracção, no momento da ruptura. Observa-se que grandes alongamentos na ruptura (até de 900%) são uma característica dos polímeros, em geral, e das borrachas, em particular, especialmente a borracha natural. Esse alongamento é muito pequeno nos metais e cerâmicas, da ordem de algumas unidades. Os métodos de ensaio usados são os mesmos aplicados para a determinação da resistência á tracção (Mano, 1991) (ver anexo).

Fórmula do alongamento percentual:

$$\% \text{alongamento} = \frac{\Delta l}{l} \times 100\%$$

Δl – alongamento máximo (m)

l – comprimento (m)

c) Módulo de elasticidade

O *módulo de elasticidade* é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional á tensão. É chamado também de *Módulo de Young*, e se aplica tanto á tracção quanto á compressão, referindo-se á área transversal no início do ensaio. Os polímeros de alta cristalinidade, ou aqueles que apresentam estruturas rígidas aromáticas, ou ainda os polímeros reticulados, revelam módulo de elasticidade mais elevado. Os módulos dos polímeros em geral não excedem 500 kgf/mm², enquanto que, para as fibras, podem atingir 1500 kgf/mm²; para os materiais cerâmicos, vítreos e metálicos, esses valores encontram-se entre 10³ - 10⁵ kgf/mm².

No caso de elastómeros vulcanizados, o alongamento atingido ainda na região elástica é muito grande, e assim a palavra “módulo” é empregada tradicionalmente com outro significado: é a força calculada por unidade de área transversal inicial (tensão), e é medida a determinadas deformações (por exemplo, em borracha, módulo a 300% é a tensão correspondente á tracção, quando se atinge 300% de alongamento). Os métodos de determinação do módulo de elasticidade são os mesmos já mencionados para a resistência á tracção (ver anexo).

A *recuperação* representa o grau em que o material retorna às dimensões originais, após a remoção da tensão. Depende tanto da intensidade desta força quanto do tempo durante o qual foi aplicada. Pela actuação da força, as macromoléculas tendem a escoar; removida, retornam parcialmente á situação primitiva. Se o material é muito cristalino, é também rígido e resiste mais á deformação; no entanto, sempre há uma perda de dimensão quando se ultrapassa o limite elástico de cada material. Quando o polímero é

pouco cristalino, ou está acima da sua temperatura de transição vítrea, há maior escoamento (“creep”) e as peças sofrem deformação mais pronunciada, até mesmo por escoamento sob a acção de seu próprio peso (“cold flow”). A recuperação é avaliada em percentual do valor de dimensão original. O método ASTM D412 descreve a determinação da recuperação em polímeros.

A *resiliência* é determinada pela quantidade de energia devolvida após a deformação, por aplicação de uma tensão. É medida geralmente em percentual da energia recuperada e fornece informação sobre o carácter elástico do material. O método ASTM D2632 descreve o procedimento.

A *histerese* é um fenómeno observado em alguns materiais pelo qual certas propriedades, em determinado estado, dependem de estados anteriores; é comumente descrita como a *memória* do material para aquela propriedade.

O facto conhecido de algumas propriedades dos plásticos depender do seu processamento (isto é, sua *história térmica*) é uma manifestação usual da histerese. No caso de propriedades mecânicas, a histerese pode ser medida pela perda de energia durante um dado ciclo de deformação e recuperação do material. Quando se refere á resiliência, a determinação da histerese é feita pelo método ASTM D2231.

O *desenvolvimento de calor* (“heat build-up”) designa o calor gerado numa sucessão de ciclos de deformação e recuperação, pela transformação da energia, perdida por histerese, em energia térmica; essa energia devolvida causa o aumento de temperatura da peça, durante os ciclos, que é determinada pelo método ASTM D623, método A, e medida em °C (Mano, 1991).

d) Resistência á compressão

A *resistência á compressão* é expressa pela tensão máxima que um material rígido suporta sob compressão longitudinal, antes que o material colapse. Verifica-se a superioridade da resistência das resinas termorrígidas sobre as termoplásticas, porém ainda muito inferiores á dos materiais de engenharia convencionais. A medida é feita

nas mesmas unidades usadas para a resistência á tracção, pelo método ASTM D695 (Mano, 1991).

A amostra é colocada entre as placas de compressão paralela á superfície.

É então comprimida a uma taxa uniforme. A carga máxima é registada juntamente com os dados de tensão – deformação. Um extensómetro é anexado á frente do dispositivo para determinar o módulo.

A resistência á compressão calcula-se:

$$R = \text{Carga de comprimento máximo} / \text{Área transversal mínima (N/m}^2\text{)}$$

E o módulo de compressão:

$$\text{Módulo de compressão} = \text{mudança de stress} / \text{mudança na tensão}$$

Equipamentos utilizados:

Testador Universal Instron; Suporte de compactação; Extensómetro.

e) Resistência á flexão

A *resistência á flexão* representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita a flexão. Aplica-se a materiais rígidos, isto é, aqueles que não dobram excessivamente sob a acção da carga. Com os valores da resistência á flexão de diversos materiais mostra a equivalência dos materiais plásticos às cerâmicas; não é significativa para as borrachas. É expressa em kgf/mm^2 e pode ser determinada pelo método ASTM D790 (Mano, 1991).

O módulo de flexão é usado como uma indicação de rigidez de um material quando flexionado. Uma vez que as propriedades físicas dos materiais (especialmente termoplásticos) podem variar dependendo da temperatura ambiente.

Os parâmetros para este ensaio são o tempo de apoio, a velocidade da carga e da deformação máxima para o teste. Estes parâmetros são baseados na espessura da amostra. Para o ASTM D790, o ensaio é interrompido quando o modelo chega a 5% de deformação ou quebra da peça antes de 5%.

O tamanho da amostra segundo ASTM é 3,2mm*12,7mm*125mm.



Figura 3 – Equipamento usado para ensaio da resistência á flexão (ver anexo).

f) Resistência á fadiga

A *resistência á fadiga*, ou resistência á flexão dinâmica, exprime a tensão máxima, desenvolvida alternadamente como tracção e compressão, a que um material pode resistir quando a peça é exposta a dobramentos e desdobramentos consecutivos. É quantificada pelo número de ciclos suportado pela peça nas condições do método ASTM D671 (Mano, 1991).

g) Resistência ao impacto

A *resistência ao impacto* representa a tenacidade ou a resistência de um material rígido á deformação a uma velocidade muito alta. Uma distinção deve ser feita entre materiais quebradiços ou friáveis, e resistentes ou tenazes. Nas velocidades usuais de aplicação da força, os friáveis têm muito pouca extensibilidade, enquanto que as tenazes têm extensibilidade relativamente alta. Observa-se a alta resistência do polietileno de baixa densidade, a que se deforma, porém não quebra; abaixo dele, o polietileno de alta

densidade, mais cristalino, também bastante resistente. A resistência ao impacto é avaliada pelos métodos ASTM D256, D746 e D2463 (Mano, 1991).

h) Dureza

A *dureza* mede a resistência ou à penetração, ou ao risco. As ligações cruzadas aumentam muito a dureza, e os plastificantes diminuem-na. Os materiais poliméricos são menos duros do que os materiais cerâmicos, vítreos e metálicos. A dureza é medida em escalas arbitrárias pelos métodos ASTM D785 e D2240 (Mano, 1991).

i) Resistência á fricção

A *resistência á fricção*, ou resistência ao deslizamento, é uma propriedade importante para os materiais. A força friccional opõe-se á força de deslizamento, e depende do acabamento da superfície do material. Pode ser representada pelo coeficiente de atrito, que é a razão entre a força de fricção e a carga aplicada normalmente á superfície de 2 placas sobrepostas entre as quais se desenvolve o atrito. Para a maioria dos plásticos, o valor desse coeficiente está entre 0,2 e 0,8. O politetraflúor-etileno é o único a exibir um coeficiente de fricção excepcionalmente baixo (abaixo de 0,02) em quase todas as composições, independente da adição, ou não, de lubrificante. As borrachas macias têm coeficiente de fricção excepcionalmente alto (4 ou mais). É grandeza adimensional, determinada pelos métodos ASTM D1894 e D3028 (Mano, 1991).

j) Resistência á abrasão

A *resistência á abrasão* significa a capacidade que um material tem de resistir ao desgaste produzido por fricção. Geralmente é medida por comparação entre o desempenho de materiais tomados como padrão, empregados para fins semelhantes. O método ASTM D1242 descreve a determinação dessa propriedade como perda percentual em volume, em relação a um padrão. Esses valores não têm significado

absoluto pois dependem de muitas variáveis. Os poliuretanos são os plásticos que apresentam maior resistência á abrasão (Mano, 1991).

2.2.1.2 – Propriedades térmicas

As propriedades térmicas nos polímeros são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor, é fornecido ou removido do material; são maus condutores de calor. A capacidade de transferir calor, isto é, conduzir calor, é medida pela condutividade e difusibilidade térmicas. A capacidade de armazenar calor é avaliada pelo calor específico; as alterações de dimensão, devidas às mudanças de temperatura, são estimadas através da expansão térmica. Por outro lado, as modificações observadas nos materiais quando sujeitos a variações de temperatura são de grande importância e incluem as temperaturas de fusão cristalina, T_m , e de transição vítrea, T_g (Mano, 1991).

a) Calor específico

O calor específico é a quantidade de energia térmica requerida para elevar de 1°C a unidade de massa do material. Os metais apresentam valores muito baixos (abaixo de 0,1 cal/g°C), enquanto que os plásticos exibem valores entre 0,2 e 0,5, em parte devido á mobilidade dos segmentos moleculares.

Pode ser medido pelo método ASTM C351 e expresso em cal/g°C (Mano, 1991).

b) Condutividade térmica

A condutividade térmica mede a quantidade de calor transferida, na unidade de tempo, por unidade de área, através de uma camada de espessura unitária, sendo 1°C a diferença de temperatura entre as faces.

Expressa a característica do material ser bom ou mau condutor de calor. A maior parte dos polímeros são tipicamente maus condutores, ao contrário dos metais; é bem conhecido que, pelo tacto, através da sensação de calor ou frio, pode-se distinguir um plástico de um metal.

Os métodos ASTM C177 e D4351 descrevem a sua determinação.

É de salientar que o ar, que é bom isolante térmico, apresenta condutividade muito baixa ($0,00006 \text{ cal/cm.S}^\circ\text{C}$); a porção de ar aprisionado num material poroso diminui a sua condutividade térmica e aumenta a sua característica de isolante de calor (Mano, 1991).

c) Expansão térmica

A expansão térmica é a propriedade que mede, ou traduz, o volume adicional necessário para acomodar os átomos e moléculas por estarem a vibrar mais rápido e com maior amplitude, devido ao aquecimento; é avaliada pelo coeficiente de dilatação térmica linear, que é o alongamento relativo da peça por unidade de temperatura.

É expresso em $^\circ\text{C}^{-1}$ e pode ser determinado pelo método ASTM D696.

O coeficiente de dilatação térmica linear, dos polímeros é mais elevado, atingindo até $2,3 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$, destacando-se a borracha de silicone, cujo coeficiente chega ao dobro desse valor, enquanto que os materiais não-poliméricos têm coeficientes de dilatação térmica bastante inferiores.

É de salientar o valor muito menor do coeficiente de dilatação térmica linear dos metais, quando comparados aos materiais poliméricos. Eles têm esse comportamento porque a mobilidade dos segmentos macromoleculares, em que os átomos estão unidos através de ligações covalentes, é mais pronunciada do que no caso das ligações iónicas e metálicas (Mano, 1991).

d) Fusão cristalina

Os polímeros fundem quando aquecidos, apresentando-se em geral com uma massa irregular, com as cadeias macromoleculares emaranhadas em maior ou menor grau. Quando essa massa é deixada em repouso, dependendo da velocidade de arrefecimento, as cadeias assumem as conformações mais favoráveis, formando regiões de estrutura ordenada, cristalina, descontínua, geralmente lamelar, interligadas por segmentos dessas cadeias.

A temperatura de fusão cristalina (T_m) é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros, se desagregam e fundem. A transição é de 1ª ordem, endotérmica; envolve mudança de estado e está associada às regiões cristalinas.

A temperatura de fusão de polímeros de alta cristalinidade é relativamente elevada, quando comparada à temperatura de fusão de polímeros predominantemente amorfos.

Esta temperatura é tanto mais alta quanto maior for a estabilidade das regiões ordenadas da massa, sendo muito elevada nos materiais inorgânicos. Nos termoplásticos, a temperatura máxima de fusão é inferior a 300°C; os plásticos termorrígidos não apresentam fusão, porém sofrem carbonização por aquecimento. Os metais, dum modo geral, têm temperaturas de fusão muito altas; no caso do ferro, é da ordem de 1500°C. A temperatura de fusão cristalina é medida pelos métodos ASTM D2117 e D3418 (Mano, 1991).

e) Transição vítrea

A transição vítrea está associada à região amorfa dos polímeros. A transição é de segunda ordem e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita pela coesão intermolecular.

Abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares, e o material torna-se mais rígido.

Todas as borrachas têm temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente; nos polímeros de uso geral, a temperatura de transição vítrea (T_g) não ultrapassa 110°C.

A razão entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m) está entre 0,5 e 0,8. O método ASTM D3418 refere-se á determinação dessa transição vítrea (Mano, 1991).

f) Temperatura de deformação pelo calor

A temperatura de distorção ao calor é aquela a partir da qual o escoamento viscoso do polímero é mais pronunciado; é uma medida empírica. No entanto, é muito importante, porque permite avaliar a adequação, ou não, do material para o artefacto desejado.

Quanto mais alta for essa temperatura, maior será a resistência á deformação pelo calor.

É geralmente determinada em °C, pelo método ASTM D 648.

A temperatura de distorção ao calor é via de regra inferior a 100°C nos termolásticos de uso geral. Nos termorrígidos, não ocorre distorção por aquecimento; á medida que a temperatura vai sendo aumentada, ocorre degradação progressiva do material polimérico. Os materiais inorgânicos são muito mais resistentes ao calor do que os polímeros orgânicos (Mano, 1991).

2.2.1.3 – Propriedades eléctricas

Assim como a maioria dos polímeros são maus condutores de calor, são também maus condutores de electricidade.

A maioria das propriedades eléctricas desses isolantes é função da temperatura. Isto é particularmente importante em sistemas electrónicos modernos, que muitas vezes têm

de operar a altas temperaturas. Dependendo do material, as propriedades podem variar gradualmente numa dada direcção com a temperatura, podem alternar-se em algum grau ao longo duma faixa, ou podem mudar drasticamente, além da faixa crítica.

As principais características eléctricas dos materiais poliméricos são: rigidez dieléctrica, resistividade, constante dieléctrica, factor de potência e factor de dissipação, e resistência ao arco (Mano, 1991).

a) Rigidez dieléctrica

A rigidez dieléctrica indica em que grau o material é isolante; é medida pela tensão eléctrica que o material pode suportar antes da ocorrência de perda das propriedades isolantes. A falha do material é revelada pela excessiva passagem de corrente eléctrica, com a destruição parcial da peça.

É acompanhada de efeitos luminosos, ruídos, interferência em transmissões de rádio e televisão, e descargas parciais, indesejáveis em materiais isolantes.

Ocorrem reacções químicas, que acarretam o aparecimento de gases, com a degradação do material sólido, destruindo o isolamento eléctrico.

O polietileno de entre os demais polímeros é o que apresenta maior rigidez dieléctrica.

Esta propriedade é avaliada segundo o método ASTM D149, e é normalmente expressa em V/mm.

Nos polímeros, cerâmicas e vidros, os valores de rigidez dieléctrica estão na faixa de 10-40 V/mm (Mano, 1991).

b) Resistividade volumétrica

A resistência de materiais isolantes á passagem da corrente eléctrica é medida como resistividade volumétrica entre as faces de uma unidade cúbica, para um dado material e

uma dada temperatura. Os polímeros são maus condutores, oferecendo alta resistência. É interessante saber que todos os polímeros considerados exibem resistividade volumétrica superior a $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$. A resistividade volumétrica é determinada pelo método ASTM D257. Pode também ser avaliada pelo seu inverso, a condutividade eléctrica, e nesse caso é expressa em S/cm (Mano, 1991).

c) Factor de potência

O factor de potência é a razão entre a potência dissipada pelo material isolante e a máxima potência que seria fornecida ao sistema, mantendo-se os mesmos valores de diferença de potencial e intensidade de corrente. É uma medida relativa da perda dieléctrica do material, quando o sistema age como isolante, e é comumente usada como medida de qualidade do isolante. Para baixos valores, o factor de potência e o factor de dissipação são praticamente iguais.

O factor de potência é determinado pelo método ASTM D150 e medido em W/V.A (Mano, 1991).

d) Resistência ao arco

A resistência ao arco é uma medida das condições de perda das propriedades dieléctricas ao longo da superfície de um isolante, causada pela formação de caminhos condutivos na superfície do material. Altos valores de resistência ao arco indicam maior resistência á falha eléctrica. É avaliada pelo método ASTM D495 e medida em segundos. Está relacionada á rigidez dieléctrica a altas temperaturas (Mano, 1991).

2.2.1.4 – Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos polímeros podem informar sobre a estrutura e ordenação moleculares, bem como sobre a existência de tensões sob deformação.

As principais propriedades ópticas dos materiais poliméricos são: transparência, índice de refração e fotoelasticidade (Mano, 1991).

a) Transparência

A transparência à luz visível é apresentada por polímeros amorfos ou com muito baixo grau de cristalinidade. É quantitativamente expressa pela transmitância, que é a razão entre a quantidade de luz que atravessa o meio e a quantidade de luz que incide perpendicularmente à superfície; pode alcançar até 92% nos plásticos comuns. A quantidade de luz que resta é reflectida à superfície ou absorvida dentro do material transparente. Materiais poliméricos muito cristalinos tornam-se translúcidos ou semitransparentes, ou mesmo opacos. A determinação da transmitância é feita pelos métodos ASTM D1746 e D 1003, e medida em % (Mano, 1991).

b) Índice de refração

Índice de refração de uma substância é a razão entre a velocidade da radiação electromagnética no vácuo e a velocidade num dado meio. O que se determina é a diminuição da velocidade da luz quando passa do vácuo para um meio transparente e opticamente isotrópico. O índice de refração está relacionado ao desvio que ocorre quando o raio de luz passa num ângulo inclinado de um meio para outro; é definido pela razão entre os senos dos ângulos de incidência e refração. O valor do índice de refração é importante para o emprego dos materiais em fibras ópticas. Esse índice, que é adimensional, é medido segundo o método ASTM D542. A maioria dos polímeros tem índice de refração na faixa 1,45 – 1,60; é interessante observar o alto valor exibido pelo poli (tereftalato de etileno) e o baixo valor encontrado para a borracha natural.

A fotoelasticidade é a propriedade apresentada por alguns materiais sólidos, isotrópicos e transparentes, de se tornarem duplamente refringentes quando submetidos a forças; apresentam-se com zonas coloridas quando vistos à luz polarizada. As formas delineadas nas zonas coloridas permitem observar a distribuição das forças no interior de estruturas sobre tensão, quando estas são transparentes. Esta propriedade pode ser utilizada no estudo da distribuição de tensões em grandes estruturas (como pontes, colunas, etc.), através de modelos de poli (metacrilato de metila) obtidos por polimerização no molde e assim, livres de tensões (Mano, 1991).

2.2.1.5 – Outras propriedades físicas

De entre as propriedades dos materiais poliméricos que não se enquadram nos grupos anteriores, estão a densidade e a estabilidade dimensional (Mano, 1991).

a) Densidade

A densidade de um material reflecte a sua estrutura química e a sua organização molecular. Assim, as regiões cristalinas são mais compactas, enquanto que as regiões amorfas são mais volumosas.

Os materiais poliméricos são todos comparativamente leves. A maior parte dos polímeros apresenta densidades na faixa 0,9-1,5, com a maior concentração de valores em torno de 1. A presença de halogéneos conduz a maiores densidades, especialmente no politetraflúor-etileno, produto totalmente halogenado, em que a densidade atinge 2,3. Observa-se que, em geral, os materiais não-poliméricos têm densidade muito maior, especialmente os metais (por exemplo, ferro tem densidade 7-8).

A expressão densidade, ou densidade absoluta, pode ter diversos significados; assim, a massa por unidade de volume, a uma certa temperatura, é também chamada massa específica e é medida usualmente nas unidades g/cm^3 , kg/m^3 , g/ml . Por outro lado, pode significar o quociente de duas massas específicas, sendo uma delas tomada como

padrão, e neste caso é chamada densidade relativa, que é uma grandeza adimensional. Esses valores são praticamente iguais, e assim geralmente se emprega apenas o termo densidade. Os métodos ASTM D792 e D1895 descrevem a determinação das diferentes densidades (Mano, 1991).

b) Estabilidade dimensional

Quando o polímero é altamente cristalino, a sua estabilidade dimensional é também elevada, pela dificuldade de destruição das regiões ordenadas, que resultam da coesão molecular.

A estabilidade dimensional é uma importante propriedade para aplicações técnicas, como por exemplo em engrenagens, peças de encaixe, etc. É encontrada em polímeros sem grupos hidroxila ou amina, pois estes grupos favorecem a formação de pontes de hidrogénio e, portanto, a variação nas dimensões da peça, conforme o grau de humidade e de temperatura ambiente. A água absorvida aumenta o volume e o peso da peça, e a sua remoção, por modificação da humidade ou elevação da temperatura, provoca o aparecimento de vazios e microfracturas, que modificam as propriedades do material. Se a cristalização do polímero ocorre muito devagar, acontece paralelamente a compactação da peça moldada, modificando as dimensões originais.

Não há método de uso geral para a determinação dessa característica. Uma indicação útil pode ser obtida através do método ASTM D756 (Mano, 1991).

2.2.2 – Propriedades químicas

De entre as propriedades químicas mais importantes dos polímeros, directamente relacionadas às suas aplicações, estão a resistência á oxidação, ao calor, às radiações ultravioleta, á água, a ácidos e bases, a solventes e a reagentes (Mano, 1991).

a) Resistência à oxidação

Uma propriedade bastante procurada nos polímeros é sua resistência à oxidação. Esta resistência é mais encontrada nas macromoléculas saturadas (isto é, contendo apenas ligações simples entre átomos de carbono), como a das poliolefinas (polietileno, polipropileno, poliisobutileno). Nos polímeros insaturados (isto é, que apresentam dupla ligação entre átomos de carbono), particularmente nas borrachas, a oxidação pode ocorrer através dessas insaturações, rompendo as cadeias, diminuindo seu tamanho e conseqüentemente, a resistência mecânica do material. A presença de átomos de carbono terciário na cadeia, saturada ou insaturada, baixa a resistência à oxidação.

O ataque químico pelo ar à macromolécula é mais pronunciado em presença de ozono, que se forma devido a centelhas elétricas, nas imediações de tomadas, etc. Essa propriedade é medida através de ensaio de resistência às intempéries, descrita pelos métodos ASTM D1870, D1920, D1499, D1435, D756 e G23; é medida pela perda numa determinada característica, geralmente mecânica (Mano, 1991).

b) Resistência à degradação térmica

A exposição de polímeros ao calor em presença de ar causa a sua maior degradação, dependendo da estrutura do polímero; envolve reacções químicas às vezes bastante complexas. Essas reacções são causadas pela formação de radicais livres na molécula, frequentemente com a interveniência do oxigénio, gerando radicais livres pela ruptura das ligações covalentes dos átomos nas cadeias macromoleculares insaturadas, ou nas cadeias contendo átomos de carbono terciário; nestes pontos, há maior facilidade de formação de hidroperóxidos, de rápida decomposição, causando a cisão das ligações covalentes carbono - carbono. Ao lado da alteração nas propriedades, é comum ocorrer também mudança de coloração da peça, por oxidação.

Os polímeros clorados, como o poli (cloreto de vinila) e o poli (cloreto de vinilideno), são muito sensíveis á degradação térmica durante o processamento, devido à fácil ruptura das ligações carbono – cloro.

Poliacetal (ou poliformaldeído) é susceptível de decomposição térmica por despolimerização a aldeído fórmico, o seu monómero.

A resistência ao calor é estimada pelo método ASTM D794, e medida conforme a propriedade focalizada (Mano, 1991).

c) Resistência às radiações ultravioleta

As macromoléculas de estrutura insaturada apresentam baixa resistência às radiações ultravioleta, que são absorvidas, gerando facilmente radicais livres, os quais actuam de forma semelhante ao que foi descrito no tópico anterior. Esse fenómeno ocorre na exposição de plásticos à luz solar. Por exemplo, a formação de fissuras e rachaduras, com a fragmentação do polipropileno ou do polietileno de baixa densidade, quando expostos prolongadamente à luz do dia.

Às vezes ocorre modificação das propriedades mecânicas pelo endurecimento do material, devido à formação de ligações cruzadas. Essa propriedade pode ser observada directamente, pela exposição ao sol, ou pelo ensaio de resistência à luz ultravioleta (método ASTM D1148), medindo uma propriedade antes e após a exposição (Mano, 1991).

d) Resistência à água

A resistência à água em polímeros é avaliada pela absorção de humidade, que aumenta as dimensões da peça, o que prejudica a aplicação em trabalhos de precisão. Além disso, a variação do teor de humidade pode provocar uma rede de microfracturas na superfície dos artefactos, e altera as suas propriedades eléctricas e mecânicas.

A absorção de água é mais fácil quando a molécula do polímero apresenta grupos capazes de formar pontes de hidrogénio.

Por exemplo, peças de nylon, de celulose ou de madeira podem absorver humidade, mudando de dimensões. Por outro lado, absorção da água pode aumentar muito o peso

do material polimérico a ser adquirido, prejudicando o comprador, além do usuário do artefacto. Os produtos que absorvem água exigem secagem prévia antes da moldagem.

Essa sensibilidade à água permite ver o grau de cura de resinas fenólicas; por exemplo, no caso da cura incompleta, os laminados fenólicos em contacto com a água incham, mudam de tamanho e sofrem delaminação. Isso pode servir para verificar se as peças estão mal curadas, pelo ensaio de absorção da água descrito nos métodos ASTM E96 e D570; o que se mede é a percentagem do aumento de peso da amostra (Mano, 1991).

e) Resistência a ácidos

O contacto com ácidos em geral, em meio aquoso, pode causar a parcial destruição das moléculas poliméricas, se houver nelas grupos sensíveis à reacção com ácidos. Por exemplo, as resinas melamínicas e os produtos celulósicos sofrem alteração em meio ácido, mesmo diluído. O método ASTM D543 descreve a avaliação da resistência a ácidos de forma semi-quantitativa. O efeito do meio de imersão pode ser também verificado pela aplicação do método ASTM C581 (Mano, 1991).

f) Resistência a bases

As soluções alcalinas (básicas), usualmente aquosas, em maior ou menor concentração, são bastante agressivas a polímeros cuja estrutura apresente certos grupos, como carboxila, hidroxila fenólica e éster. Assim, as resinas fenólicas e epoxídicas, bem como os poliésteres insaturados, são facilmente atacados por produtos alcalinos. O ensaio de resistência a bases é feito pelos métodos ASTM D543 e C581 (Mano, 1996).

g) Resistência a solventes e reagentes

A solubilidade depende fundamentalmente da interação das moléculas do soluto com o solvente. Quando as moléculas do solvente são mais afins com o polímero do que com elas próprias, podem penetrar entre as cadeias macromoleculares, gerando interações de carácter físico-químico. Forças intermoleculares, como pontes de hidrogénio, ligações dipolo-dipolo ou mesmo forças de Van der Waals, permitem a dispersão, a nível molecular, dos polímeros, isto é, a sua dissolução.

Polímeros pouco polares, como os poli-hidrocarbonetos, são mais sensíveis aos solventes do mesmo tipo (isto é, de mesma natureza química), que têm afinidade pelo material e penetram entre as macromoléculas, afastando-as. O mesmo ocorre com polímeros polares, que são sensíveis a solventes polares. Quando as macromoléculas são mais afins com elas próprias do que com o solvente, elas não se dissolvem.

Quando a macromolécula é muito cristalina é muito cristalina, os cristais dificultam a penetração dos solventes, aumentando a insolubilidade do material. Se o polímero tem estrutura reticulada, a macromolécula torna-se gigantesca e a dispersão molecular é impossível.

Quando a macromolécula apresenta estrutura aromática ou saturada, oferece também resistência a solventes e reagentes.

Assim, com o conhecimento químico, pode-se prever o comportamento dos polímeros diante dos solventes.

A resistência a solventes e reagentes é medida pelos ensaios ASTM D543 e C581, por observação visual ou variação da propriedade focalizada (Mano, 1991).

h) Inflamabilidade

A inflamabilidade dos materiais é propriedade muito importante. Quando um polímero orgânico é aquecido, ele vai progressivamente sofrendo modificações, no início físicas e depois químicas, terminando por sofrer decomposição total em produtos voláteis.

Se o polímero contém aditivos minerais, como caulim e óxido de titânio, a combustão total deixa cinzas, nas quais se encontram aqueles aditivos.

Conforme a natureza química do polímero, a decomposição térmica pode ser facilitada ou dificultada. Polímeros de fácil decomposição, como o nitrato de celulose, nem permitem a quantificação da propriedade, pela rapidez da combustão. Os polímeros termorrígidos, como as resinas fenólicas, apresentam maior dificuldade de combustão, e por isso são usados na confecção de peças para uso elétrico.

Quando o polímero apresenta anéis aromáticos e ausência de cadeias parafínicas, há um auto-retardamento da sua inflamabilidade, sem manutenção de chama; forma-se resíduo negro, grafítico, com libertação de pouco fumo. A existência de grupos éster favorece o desprendimento de CO₂ por aquecimento, contribuindo para o auto-retardamento da chama.

Os métodos mais comuns para a avaliação da inflamabilidade de plásticos medem o tempo necessário para a chama percorrer um filme do polímero, sob determinadas condições, através dos métodos ASTM D2843 e D568 (Mano, 1991).

2.3 – Polímeros condutores

Os polímeros, no início, eram conhecidos somente por serem muito bons isolantes térmicos e elétricos, no entanto, estudos que foram iniciados na década de 70 por Shirakawa e colegas comprovaram um comportamento diferente para os polímeros. O primeiro polímero a apresentar um comportamento metálico foi o poliacetileno, condutor no ano de 1977. Os investigadores observaram que ao submeter o poliacetileno a vapores de iodo, a sua condutividade poderia aumentar significativamente até 10 ordens de grandeza. Depois dessa descoberta, houve um grande avanço tecnológico que marcou a área de investigação dos polímeros intrinsecamente condutores (Luz, 2006).

Os polímeros condutores têm na sua cadeia polimérica uma sequência de ligações duplas conjugadas e passam de isolantes a condutores devido aos processos de

oxidação-redução, os quais induzem á transição de estado isolante/condutor, através do transporte de iões para o interior e exterior da matriz polimérica (Luz, 2006).

Na figura 1, estão representadas as aplicações e propriedades dos polímeros.

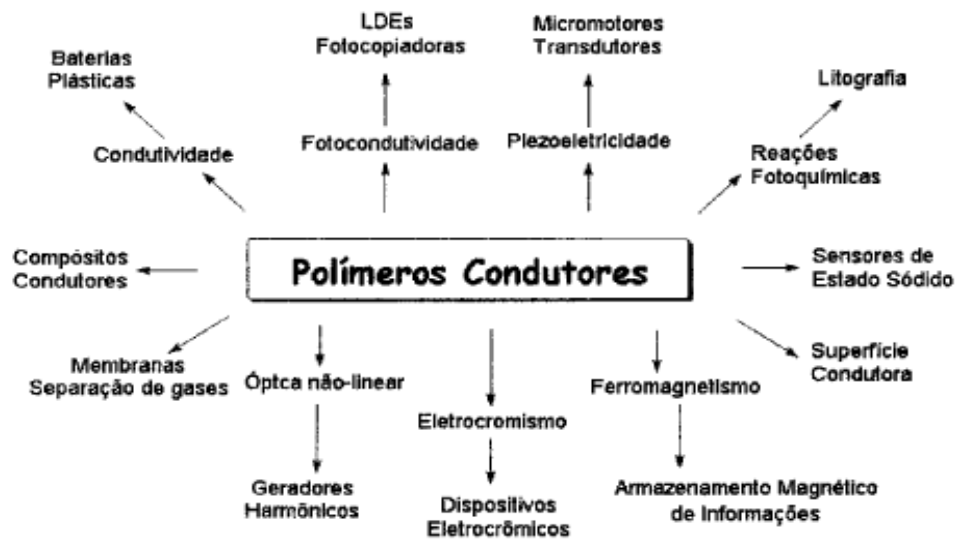


Figura 1 – Esquema das propriedades e aplicações dos polímeros condutores (Maia, D *et al*, 1999).

O poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno, são os polímeros intrinsecamente condutores que são mais estudados. As suas estruturas na forma reduzida estão representadas na figura 2 (Luz, 2006).

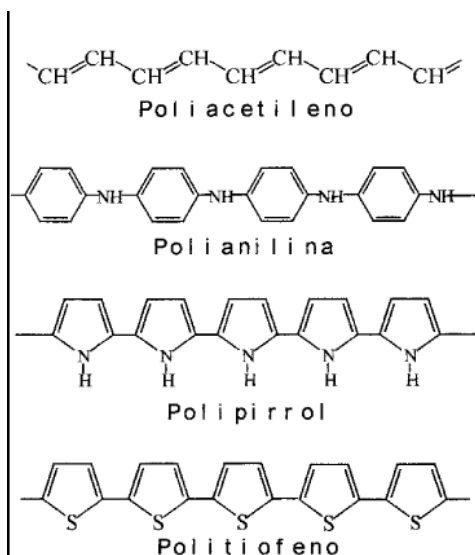


Figura 4 - Estrutura dos polímeros condutores intrínsecos mais estudados, nas formas reduzidas (Maia, D *et al*, 1999).

Os polímeros condutores podem ser obtidos através do processo de oxidação anódica do monómero, onde se pode usar como método de síntese o químico ou o electroquímico (Luz, 2006).

2.4 – Síntese de Polímeros Condutores

2.4.1 – Síntese Química

A síntese química é interessante como um caminho alternativo (Zoppi e Paoli, 1995).

Neste método um agente oxidante apropriado é adicionado ao sistema reaccional originando a formação de um catião radical. O agente utilizado como oxidante tem de

apresentar um potencial de redução suficiente para ocasionar a oxidação ao monómero (Luz, 2006).

Por exemplo, a polianilina tem sido preparada por oxidação do monómero, em meio ácido, na presença de oxidantes como o persulfato de amônio, dicromato ou iodato de potássio ou água oxigenada.

O polipirrol tem sido sintetizado quimicamente por exposição do monómero em sais de Fe (III).

O polímero é formado e, simultaneamente, oxidado ao estado dopado – condutor.

Os filmes de polímeros isolantes como o polipirrol podem ser preparados quimicamente por diferentes passos. Os mais descritos na literatura são:

- 1) Dissolução do polímero isolante numa solução do agente oxidante;
- 2) Preparação de compósitos na forma de pó por precipitação das soluções coloidais com ou não solvente adequado;
- 3) Recobrimento de partículas, filmes poliméricos ou fibras têxteis com polipirrol;
- 4) Mistura de emulsões de polímeros isolantes com uma solução do monómero e uma solução do oxidante;
- 5) Polimerização interfacial;
- 6) Preparação de filmes a partir de matrizes embebidas numa solução contendo o agente oxidante seguida da sua exposição ao monómero na fase de vapor ou em solução;
- 7) Preparação de filmes a partir da mistura de soluções do agente oxidante e do polímero isolante, seguida da evaporação do solvente (Zoppi e Paoli, 1995).

2.4.2 – Síntese Electroquímica

A síntese electroquímica é a mais relatada na literatura, por ser uma síntese simples, facilmente controlada e também de resultar num produto mais limpo.

Os métodos electroquímicos mais falados são:

- a) Potenciostático: o potencial do eléctrodo de trabalho é mantido constante;
- b) Galvanostático: a corrente é mantida constante;
- c) Potenciodinâmico: o potencial do eléctrodo de trabalho é variado num intervalo de potencial pré-definido.

Em todos os métodos, é possível obter filmes finos ou mais espessos.

As condições de síntese electroquímica também influenciam as características morfológicas e estruturais do filme formado, assim como as suas propriedades (Luz, 2006).

A polimerização electroquímica dá-se pela oxidação do ânodo do monómero sobre um eléctrodo de metal inerte (platina ou ouro, vidro condutor, carbono vítreo, etc). Este método é preferível, pois o polímero torna-se mais aderente e a carga do polímero resultante podem ser controlados com precisão (Luz, 2006).

Os métodos mais utilizados de electropolimerização são os de corrente e potencial controlados (Mattoso, 1995).

A concentração do electrólito, por exemplo influencia a taxa de electrodeposição e o peso molecular do polímero, o tipo de anião, a morfologia e solubilidade da polianilina (Mattoso, 1995).

2.5 – Síntese de alguns polímeros condutores

2.5.1 – Poli (Pirrol)

Vários cientistas têm mostrado interesse por polímeros condutores como o polipirrol (Figura 2), principalmente no que se refere às suas aplicações em fins biomédicos (Vasques, 2007).

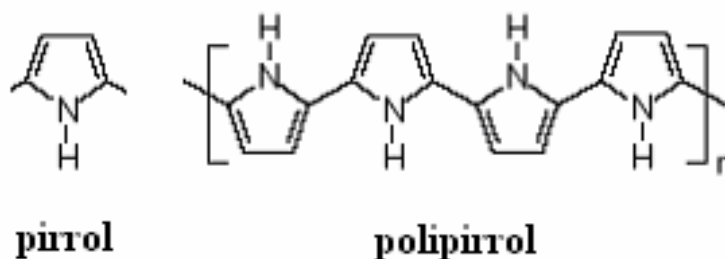


Figura 5 – Representação estrutural do pirrol (á esquerda) e do polipirrol (á direita) (Vasques, 2007).

O polipirrol tem uma fácil preparação, apresentando boa estabilidade quando esta em contacto com o ambiente e uma elevada condutividade eléctrica (Vasques, 2007).

As técnicas mais comuns utilizadas na produção do polipirrol são a síntese química e a síntese electroquímica.

a) Síntese Química

A síntese química, permite a obtenção do polímero através da exposição de uma matriz que contém o agente oxidante aos vapores do monómero. Esta síntese é interessante mas só como caminho alternativo (Vasques, 2007).

O polipirrol tem sido sintetizado por esta via, por exposição do seu monómero a oxidantes fortes, normalmente sais de Fe (III), resultando dessa síntese um pó negro (Vasques, 2007).

A síntese química do polipirrol ocorre de acordo com a reacção proposta por Omastová *et al* como mostra a figura 6, no qual, o FeCl_3 é o agente oxidante que se utiliza normalmente (Vasques, 2007).

Segundo Omastová *et al* a razão óptima de FeCl_3 /Pirrol é de 2,3 (Vasques, 2007).

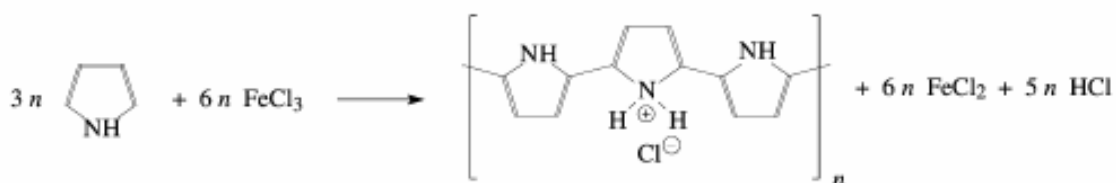


Figura 6 – Equação de Polimerização do polipirrol a partir do pirrol e cloreto férrico como agente oxidante (Khar, 1999).

b) Síntese Electroquímica

A síntese electroquímica do polipirrol, consiste na oxidação do monómero (pirrol) num solvente apropriado, na presença de um electrólito, permitindo a formação de filmes finos sobre a superfície dos eléctrodos (Khar, 1999).

2.5.2 – Síntese de Polianilinas

A polianilina (PAni) pode ser sintetizada na forma de pó utilizando um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação electroquímica do monómero sobre eléctrodos de diferentes materiais inertes. O baixo custo do monómero aliado á facilidade de síntese e de dopagem da polianilina fazem com que esse polímero seja economicamente viável, já sendo inclusive comercializada por algumas indústrias para aplicações especiais num primeiro estágio.

A síntese convencional da PANi tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido directamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde (Rodrigues, 2004).

Por outro lado, a síntese electroquímica da PANi possui algumas vantagens sobre a síntese química: não necessita de agente oxidante e catalisador; facilidade de caracterização “in situ” por técnicas espectroscópicas; e o polímero é obtido directamente na forma de filmes finos (Rodrigues, 2004).

2.5.3 – Poliuretano

Os poliuretanos (Pu) pertencem a uma grande classe de polímeros que têm somente um aspecto em comum: a presença de um grupo uretânico (-NHCO-O-) (Rodrigues, 2004).

Este grupo (carbomato) é usualmente formado através da reacção entre dois grupos: o isocianato e o hidroxilo (Rodrigues, 2004).

Estes polímeros a nível da indústria são muito importantes, devido á variedade dos grupos presentes entre as ligações uretânicas, os quais podem dar origem aos mais diversos produtos, como espumas, plásticos e elastómeros (Rodrigues, 2004).

A forma mais simples de um poliuretano é a linear, na qual o composto hidroxilado e o isocianato possuem funcionalidade igual a dois (Rodrigues, 2004).

No entanto, ao incorporar materiais com funcionalidade maior do que 2, são produzidos poliuretanos reticulados (ou entrecruzados), os quais são mais resistentes mecânica e termicamente, para além de tem maior resistência aos solventes, pois são insolúveis (Rodrigues, 2004).

Devido a estas razões, os poliuretanos podem ser sintetizados com grande variação nas propriedades físicas (Rodrigues, 2004).

A química envolvida na síntese de um poliuretano baseia-se nas reacções do grupo isocianato. Estes são muito mais reactivos e convertem-se facilmente em grupos uretânicos sem que haja a formação de sub-produtos (Rodrigues, 2004).

Os isocianatos são altamente reactivos, isto pode acarretar problemas como danos na saúde e possíveis reacções laterais e não desejadas (Rodrigues, 2004).

Os elastómeros são uma classe de materiais que apresentam uma deformação altamente reversível (Rodrigues, 2004).

Capítulo III

Materiais e Métodos

3.1 – Material

Equipamentos utilizados

As medidas de Condutividade Eléctrica foram realizadas, aplicando uma diferença de potencial entre valores de -1000mV e 1000mV com uma velocidade de incremento de 50mV/s no Potencióstato PGZ 301 Radiometer Analytical. Os ensaios de tracção foram realizados num dinamómetro Adamel Lhomargy – Type Dy35 usando uma velocidade de distenção de 1mm/s e uma célula com carga máxima. Foram usadas amostras com 30 mm de comprimento e 10 mm de largura. A análise das amostras por microscopia electrónica de varrimento foi executada num microscópio electrónico de varriemento Hitachi, modelo S2700, acoplado a um detector de raios X Oxford, modelo 60-74, operando a um potencial de 20 keV. Microscopia óptica foi realizada num microscópio metalográfico Leica MEF4M, com os filmes num suporte de resina (epoxi).

Síntese Electroquímica do Polipirrol: O monómero pirrol (C_4H_5N) foi utilizado na síntese electroquímica após a destilação sob vácuo.

Foram utilizados aditivos: o dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS) e o polietilenoglicol 1500 (PEG), reagentes adquiridos na Sigma – Aldrich, e também o elastómero poliuretano (Pu). Estes compostos foram utilizados em solução com diferentes massas para depois serem testadas várias condições de síntese.

A célula de síntese (figura 7) foi reunida em sistema *Sandwich* com uma distância de 8mm entre eléctrodos, o eléctrodo central (eléctrodo de trabalho) serve como ânodo e os eléctrodos exteriores (eléctrodos auxiliares) servem como cátodo. Coloca-se também um eléctrodo de referência exterior às 3 placas. As 3 placas metálicas com $48cm^2$ de superfície foram cuidadosamente polidas e lavadas antes do início de cada processo.

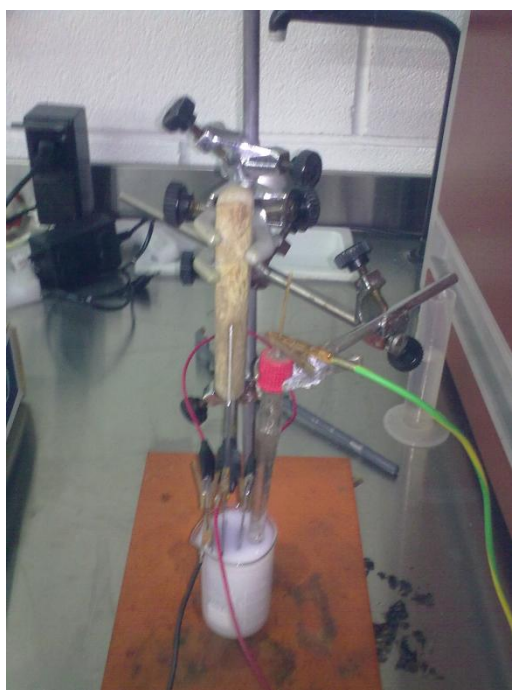


Figura 7 – Esquema da célula utilizada na obtenção dos copolímeros de polipirrol sobre inox.

3.1.1 – Obtenção dos filmes PPy-DBSS-PEG e PPy-DBSS-Pu

Os filmes PPy-DBSS-PEG foram obtidos através da síntese do pirrol numa solução de DBSS com PEG.

Primeiramente preparou-se uma solução de 2,5g de DBSS com 1,25g de PEG. Dissolveu-se o DBSS com o PEG, perfazendo de seguida a solução para 250ml. De seguida, colocou-se 200ml dessa mesma solução num gobelé e acrescentou-se 1ml de pirrol. Colocou-se em agitação para melhor dissolução do pirrol.

De seguida mergulhou-se na solução a célula anteriormente reunida em *Sandwich* (Figura 7), para assim se proceder á síntese.

A síntese procede-se em regime potencioestático, com um potencial aplicado de +600mV e tempo de síntese de 24h.

Terminada a síntese, separou-se o filme da base de inox com a ajuda de uma lâmina.

Este procedimento foi repetido para várias soluções de DBSS/PEG com diferentes massas entre eles. O mesmo se procedeu para a obtenção dos filmes de PPy-DBSS-Pu repetindo também com diferentes soluções de DBSS/Pu (Tabela 1).

Os materiais obtidos foram reunidos para posteriores análises das propriedades electromecânicas, condutividade e espessura dos filmes poliméricos.

Tabela 1 – Representação das condições testadas para as diferentes amostras.

Amostra	Tempo de síntese/h	E/(mV)	m_{DBSS}/g	m_{PEG}/g	m_{Pu}/g	V_{pirrol}/mL
1 (16/3/10)	24	+ 800	2,5	1,25	-	1
2 (17/3/10)	16	+ 600	2,5	1,25	-	1
3 (18/3/10)	24	+ 600	2,5	1,25	-	1
4 (22/3/10)	24	+ 600	2,5	-	1	1
5 (23/3/10)	24	+ 600	1,25	-	1	1
6 (25/3/10)	24	+ 600	0,625	-	1	1
7 (29/3/10)	24	+ 600	3	-	1	1
8	24	+ 600	2,5	-	0,5	1

(30/3/10)						
9 (6/4/10)	24	+ 600	2,5	0,625	-	1
10 (7/4/10)	24	+ 600	2,5	2	-	1
11 (8/4/10)	24	+ 600	2,5	-	1,5	1
12 (9/4/10)	24	+ 600	2,5	-	2	1

3.1.2 – Preparação dos filmes de polipirrol para posterior análise

Depois de terminada a síntese e obtenção dos filmes, procede-se á preparação dos mesmos para análise da condutividade, das suas propriedades electromecânicas e da sua espessura.

Os filmes são cortados de modo a terem 30mm de comprimento e 10mm de largura.

De seguida procede-se então às análises.

3.2 – Métodos

3.2.1 – Condutividade Eléctrica

Preparam-se as amostras para a análise da condutividade eléctrica.

Aplicou-se uma diferença de potencial entre valores de -1000 e 1000 mV, com uma velocidade de incremento de potencial de 50 mV/s no Potenciostáto PGZ 31 Radiometer Analytical.

3.2.2 – SEM. Análise da Morfologia dos filmes

As amostras foram analisadas ao microscópio electrónico no Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior.

3.2.3 – Determinação da espessura ao microscópio óptico

Os filmes foram colocados num suporte de resina, a epoxi, e esses suportes foram previamente polidos. Os filmes obtidos foram observados no microscópio metalográfico Leica MEF4M, observou-se a estrutura das superfícies, e por meio de cortes transversais foi possível comparar o interior das películas e determinar as suas espessuras.

A comparação das superfícies, permite-nos concluir que a estrutura das películas depende fortemente dos aditivos utilizados, podendo formar-se material mais compacto ou com formações verticais praticamente isoladas entre si.

3.2.4 – Caracterização da resistência mecânica. Ensaio de tracção

Os ensaios de tracção foram realizados através de um dinamómetro da marca Adamel Lhomargi – Type Dy 35.

As análises foram realizadas no laboratório de Têxtil da Universidade da Beira Interior.

Os ensaios mecânicos de tracção foram realizados á temperatura ambiente e a uma velocidade de distensão de 1 mm/s, com uma carga máxima e uma distância de 30 mm entre as garras do equipamento.

As amostras foram utilizadas em forma rectangular com 10mm de largura e 30mm de comprimento.

Capítulo IV

Resultados e discussão

4.1 – Determinação da condutividade do polipirrol

Preparam-se as amostras para a análise da condutividade eléctrica. Aplicou-se uma diferença de potencial entre valores de -1000 e 1000 mV, com uma velocidade de incremento de potencial de 50 mV/s no Potenciostáto PGZ 31 Radiometer Analytical. Obteve-se então as respectivas resistências para as diferentes amostras e com isso calcularam-se os valores da resistividade com medições da espessura, comprimento e largura. Esses valores estão representados na tabela 2.

Tabela 2 – Representação das resistividades do polipirrol através da medição da sua condutividade eléctrica para as diferentes amostras.

Amostra	Equação ($U=RI$)	R (Ω)	l/m	a/m	b /m	$\rho/(\Omega.m)$	Média $\rho/(\Omega.m)$
1	$I / A = 0,0214\Delta E / V$	46,7	0,03	7,00E-03	2,22E-04	2,42E-03	2,50E-03
	$I / A = 0,0216\Delta E / V$	46,3			1,93E-04	2,09E-03	
	$I / A = 0,0216\Delta E / V$	46,3			2,77E-04	2,99E-03	
2	$I / A = 0,0013\Delta E / V$	769,2	0,03	8,00E-03	1,90E-05	3,90E-03	3,69E-03
	$I / A = 0,0013\Delta E / V$	769,2			1,70E-05	3,49E-03	
	$I / A = 0,0013\Delta E / V$	769,2			1,80E-05	3,69E-03	
3	$I / A = 0,0607\Delta E / V$	16,5	0,03	1,00E-02	1,50E-04	8,25E-04	8,00E-04
	$I / A = 0,0609\Delta E / V$	16,4			1,45E-04	7,93E-04	
	$I / A = 0,0609\Delta E / V$	16,4			1,43E-04	7,82E-04	
4	$I / A = 0,0185\Delta E / V$	54,05	0,03	1,00E-02	6,40E-05	1,15E-03	1,17E-03
	$I / A = 0,0185\Delta E / V$	54,05			6,60E-05	1,19E-03	
	$I / A = 0,0184\Delta E / V$	54,4			6,40E-05	1,16E-03	
5	$I / A = 0,003\Delta E / V$	333,3	0,03	1,00E-02	1,61E-04	1,79E-02	1,80E-02
	$I / A = 0,003\Delta E / V$	333,3			1,62E-04	1,80E-02	
	$I / A = 0,003\Delta E / V$	333,3			1,62E-04	1,80E-02	
	$I / A = 0,0241\Delta E / V$	41,5			3,80E-05	5,26E-04	

6	$I / A = 0,0241\Delta E / V$	41,5	0,03	1,00E-02			5,26E-04
	$I / A = 0,0241\Delta E / V$	41,5			3,80E-05	5,26E-04	
	$I / A = 0,0241\Delta E / V$	41,5			3,80E-05	5,26E-04	
7	$I / A = 0,0451\Delta E / V$	22,2	0,03	1,00E-02	1,24E-04	9,18E-04	9,19E-04
	$I / A = 0,0451\Delta E / V$	22,2			1,23E-04	9,10E-04	
	$I / A = 0,0452\Delta E / V$	22,1			1,26E-04	9,28E-04	
8	$I / A = 0,0394\Delta E / V$	25,4	0,03	1,00E-02	1,41E-04	1,19E-03	1,22E-03
	$I / A = 0,0389\Delta E / V$	25,7			1,43E-04	1,23E-03	
	$I / A = 0,038\Delta E / V$	26,3			1,40E-04	1,23E-03	
9	$I / A = 0,0379\Delta E / V$	26,4	0,03	8,00E-03	1,16E-04	8,17E-04	8,11E-04
	$I / A = 0,0381\Delta E / V$	26,2			1,16E-04	8,10E-04	
	$I / A = 0,0383\Delta E / V$	26,1			1,16E-04	8,07E-04	
10	$I / A = 0,0386\Delta E / V$	25,9	0,03	7,00E-03	1,26E-04	7,61E-04	7,63E-04
	$I / A = 0,0389\Delta E / V$	25,7			1,28E-04	7,68E-04	
	$I / A = 0,039\Delta E / V$	25,6			1,27E-04	7,59E-04	
11	$I / A = 0,0445\Delta E / V$	22,5	0,03	9,00E-03	1,10E-04	7,43E-04	7,36E-04
	$I / A = 0,0446\Delta E / V$	22,4			1,08E-04	7,26E-04	
	$I / A = 0,0446\Delta E / V$	22,4			1,10E-04	7,39E-04	

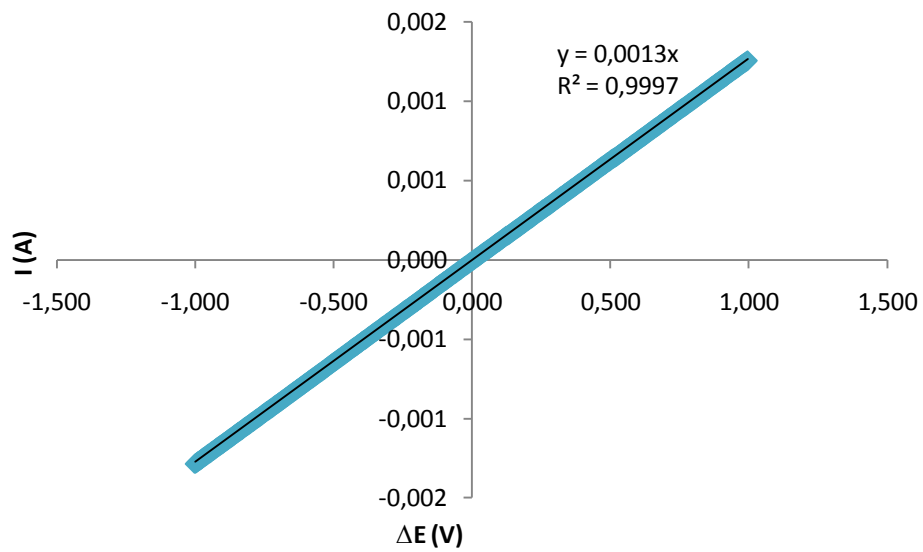


Gráfico 1 – Representação gráfica do ensaio de condutividade da amostra 2.

Ao observar o gráfico verifico que o comportamento é rectilíneo, o que significa que obedece á lei de ohm. Todos os outros gráficos para o resto das amostras também obedecem pois apresentam também um comportamento rectilíneo.

Lei de Ohm:

$$U = RI \quad (1)$$

4.2 – Ensaios de tracção

Tabela 3 – Representação dos parâmetros medidos com os ensaios de tracção para as diferentes amostras.

Amostras	Δ/m	Comprimento l/m	Largura a/m	Espessura b/m	F_{maxima} / N	T /Pa	Elasticidade/ %
1	3,56E-04	0,03	7,00E-03	2,31E-04	7,51	4,64E+06	1,19E+00
2	8,00E-04	0,03	8,00E-03	1,80E-05	2,82	1,96E+07	2,67E+00
3	1,30E-03	0,03	1,00E-02	1,46E-04	18,87	1,29E+07	4,33E+00
4	3,50E-04	0,03	1,00E-02	6,50E-05	3,65	5,62E+06	1,17E+00
5	3,20E-04	0,03	1,00E-02	1,62E-04	2,96	1,83E+06	1,07E+00
6	4,70E-04	0,03	1,00E-02	3,80E-05	7,45	1,96E+07	1,57E+00
7	6,70E-04	0,03	1,00E-02	1,24E-04	18,87	1,52E+07	2,23E+00
8	3,50E-04	0,03	1,00E-02	1,41E-04	6,46	4,58E+06	1,17E+00
9	9,00E-04	0,03	8,00E-03	1,16E-04	10,79	1,16E+07	3,00E+00
10	9,00E-04	0,03	7,00E-03	1,27E-04	11,84	1,33E+07	3,00E+00
11	1,20E-03	0,03	9,00E-03	1,09E-04	15,32	1,56E+07	4,00E+00

4.3 – Análise da Morfologia dos filmes e da sua espessura

Amostra 1

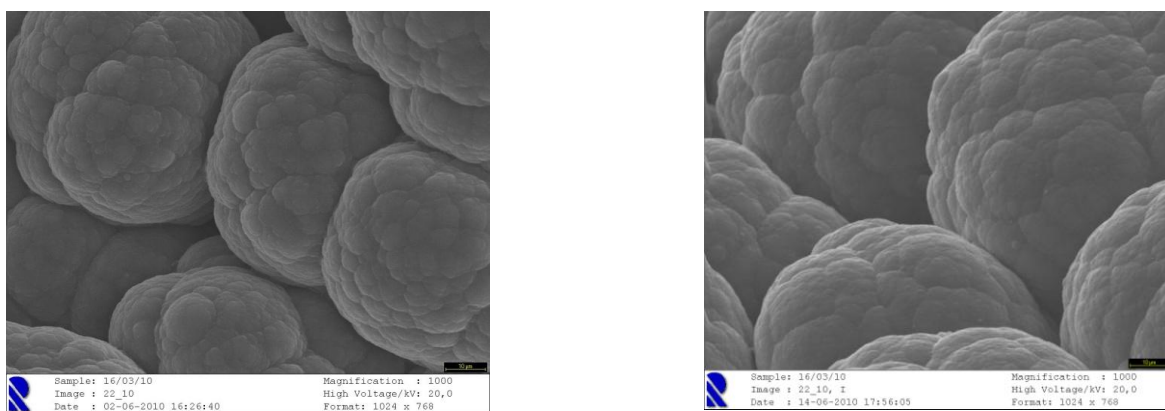


Figura 8 – Ampliação de 1000 vezes (à esquerda) e a 45° (à direita).



Figura 9 – Corte transversal do filme da amostra.

Amostra 2

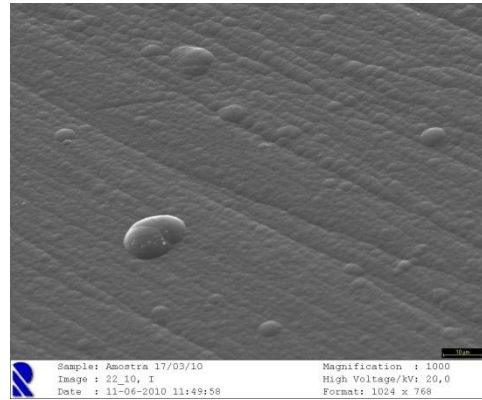
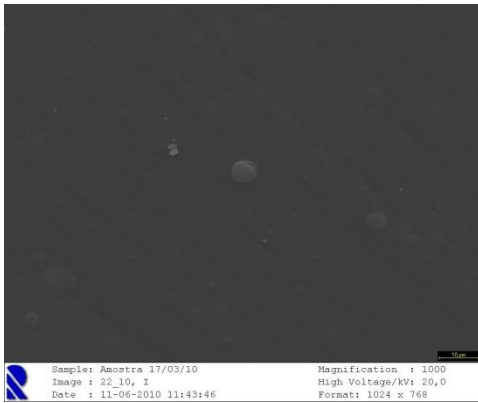


Figura 10 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° á direita.

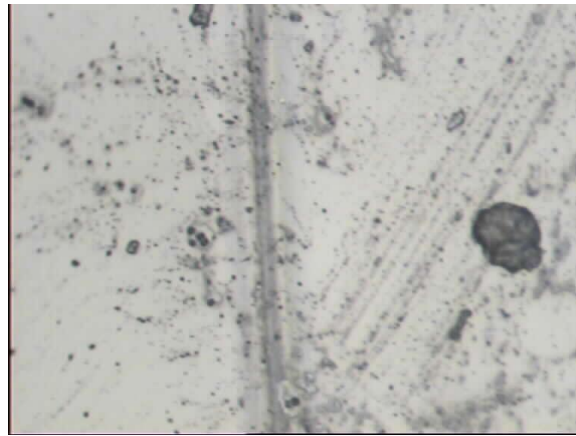


Figura 11 – Corte transversal do filme da amostra 2.

Amostra 3

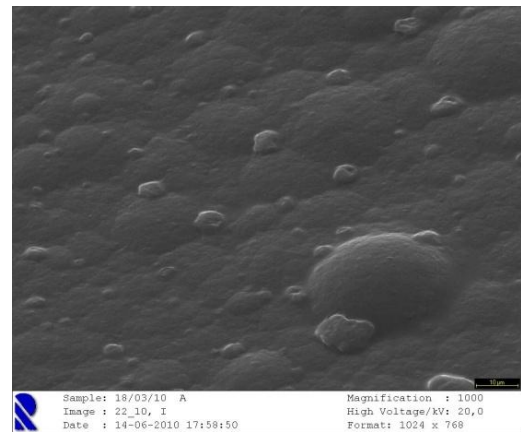
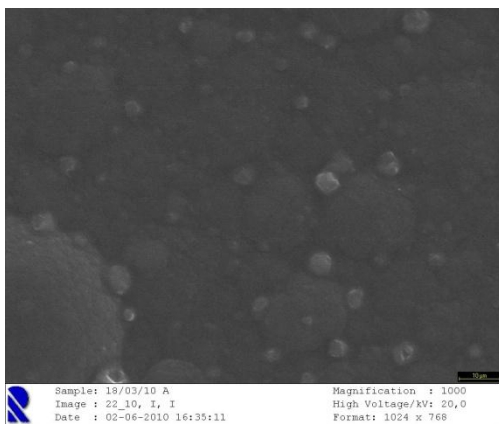


Figura 12 – Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).

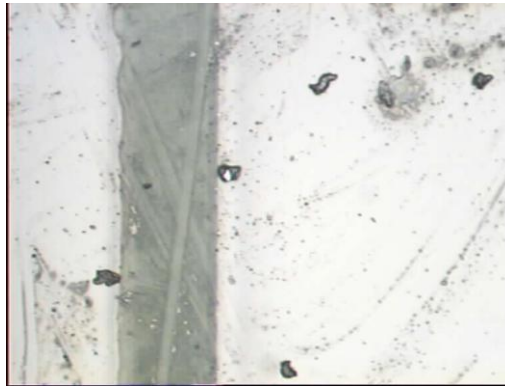


Figura 13 – Corte transversal do filme da amostra 3.

Amostra 4

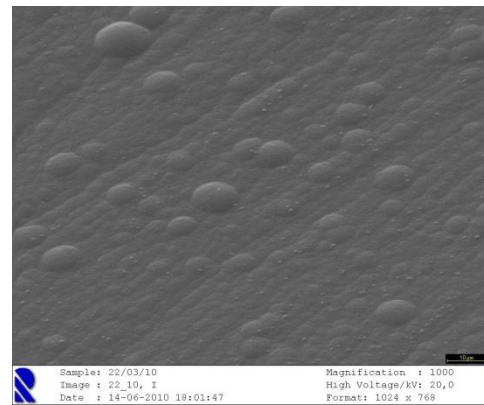
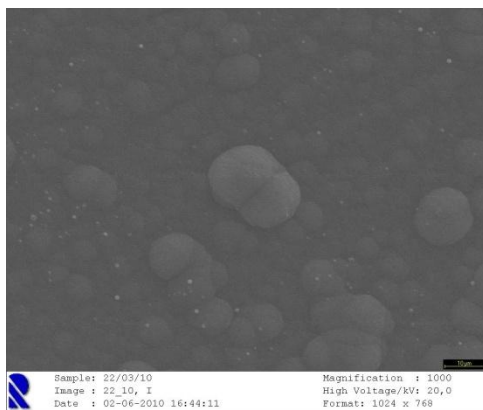


Figura 14 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).

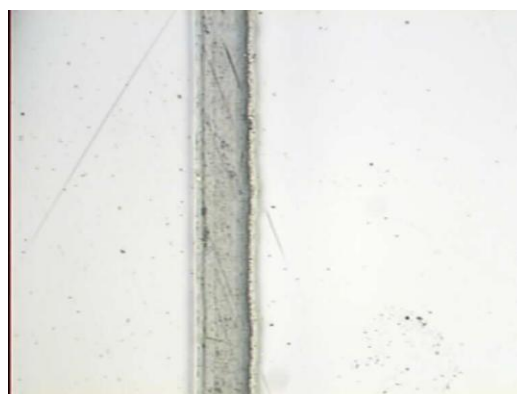


Figura 15 – Corte transversal do filme da amostra 4.

Amostra 5

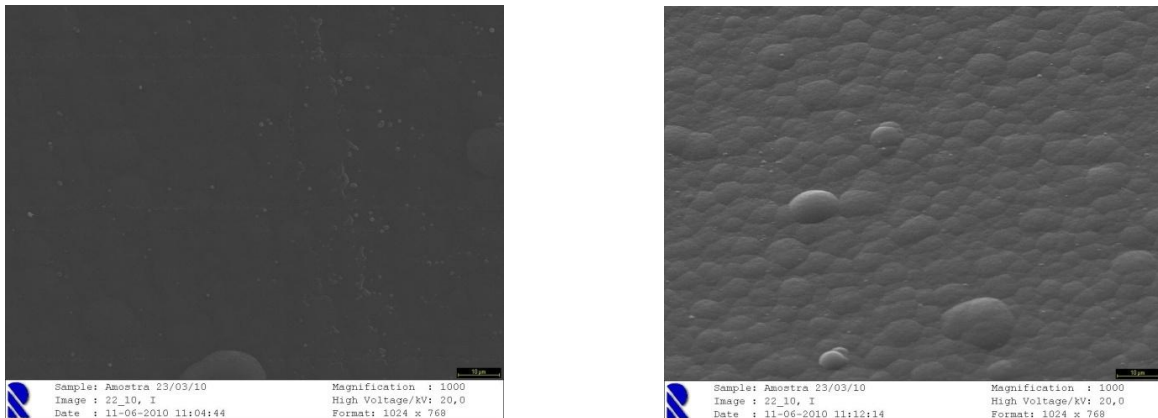


Figura 16 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).

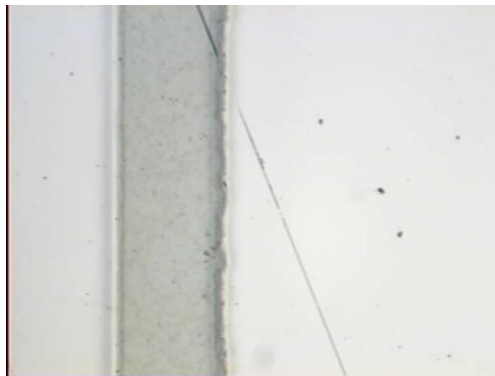


Figura 17 – Corte transversal do filme da amostra 5.

Amostra 6

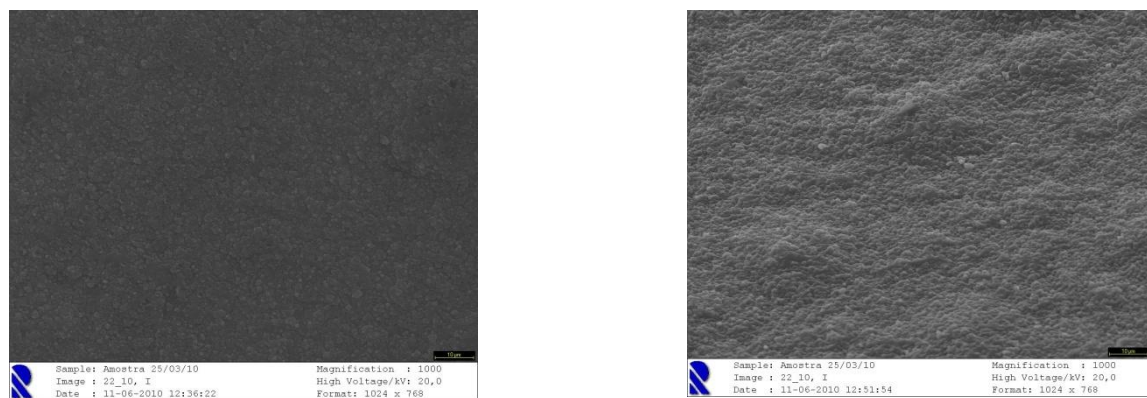


Figura 18 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).

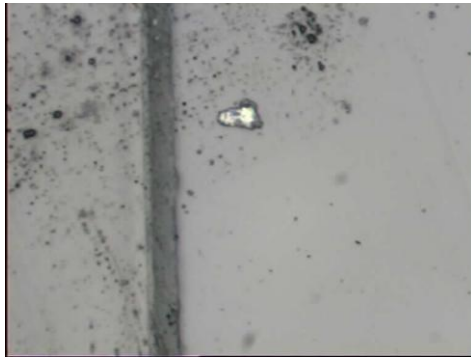


Figura 19 – Corte transversal do filme da amostra 6.

Amostra 7

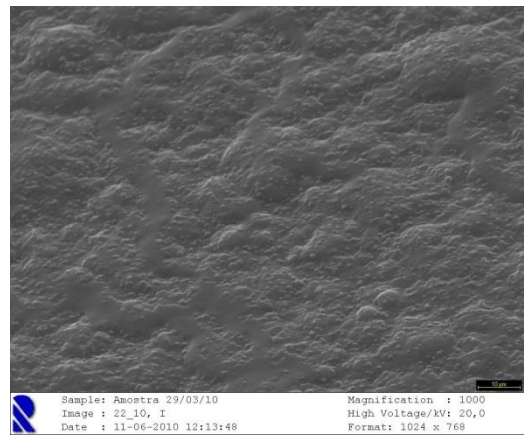
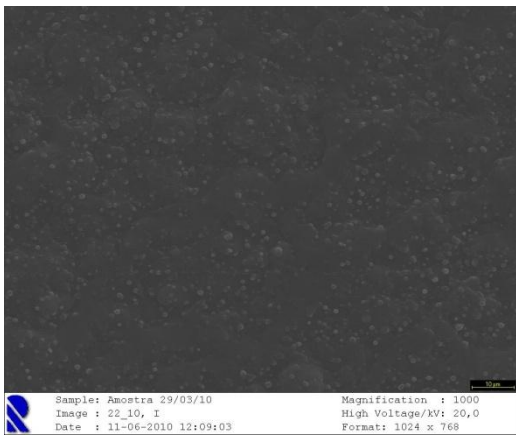


Figura 20 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).

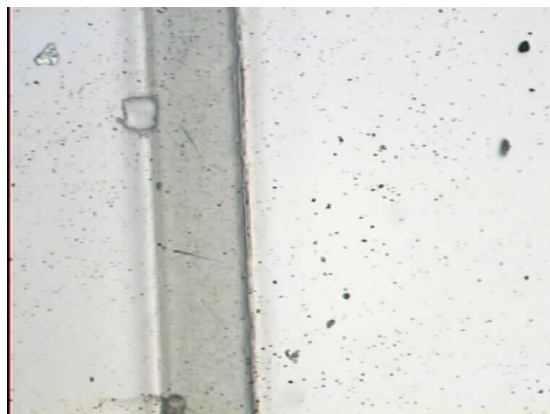


Figura 21 – Corte transversal do filme da amostra 8.

Amostra 8

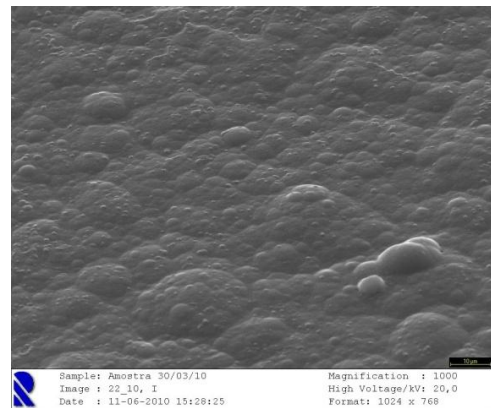
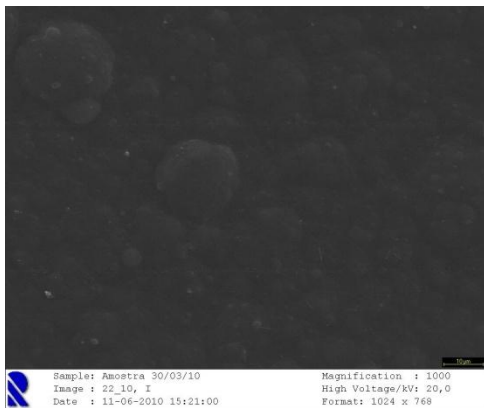


Figura 22 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).

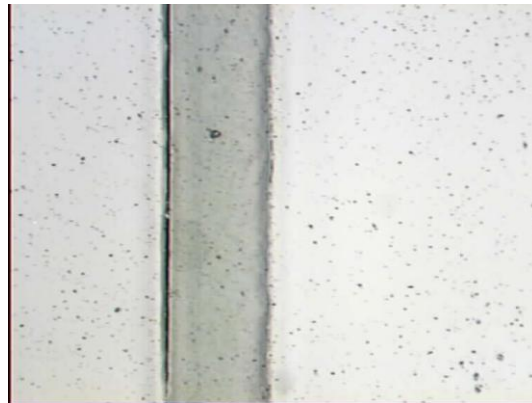


Figura 23 – Corte transversal do filme da amostra 8.

Amostra 9

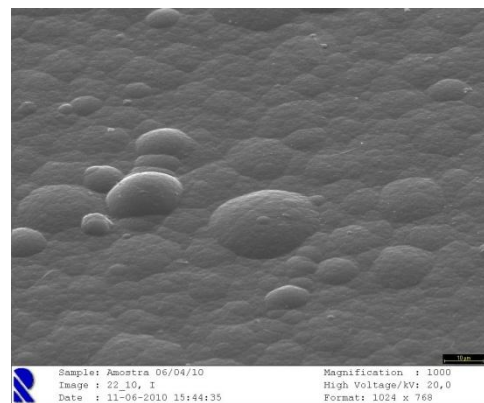
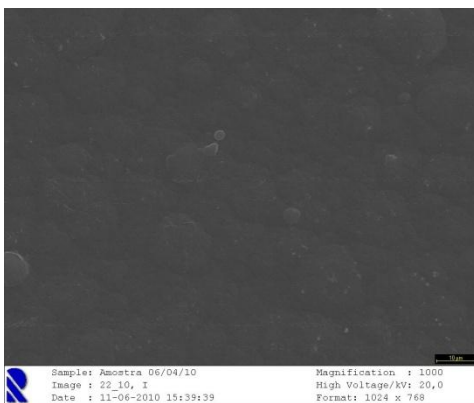


Figura 24 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).



Figura 25 – Corte transversal do filme da amostra 9.

Amostra 10

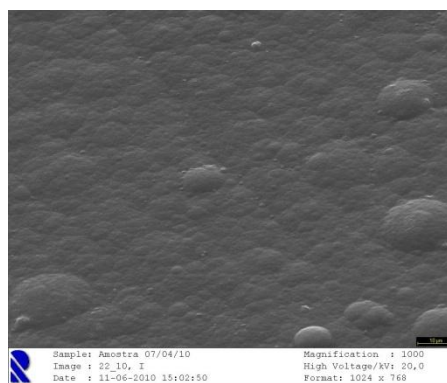
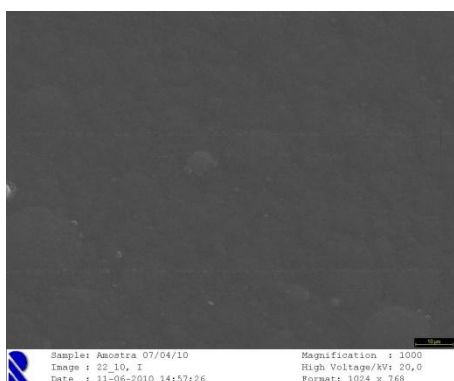


Figura 26 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).



Figura 27 – Corte transversal do filme da amostra 10.

Amostra 11

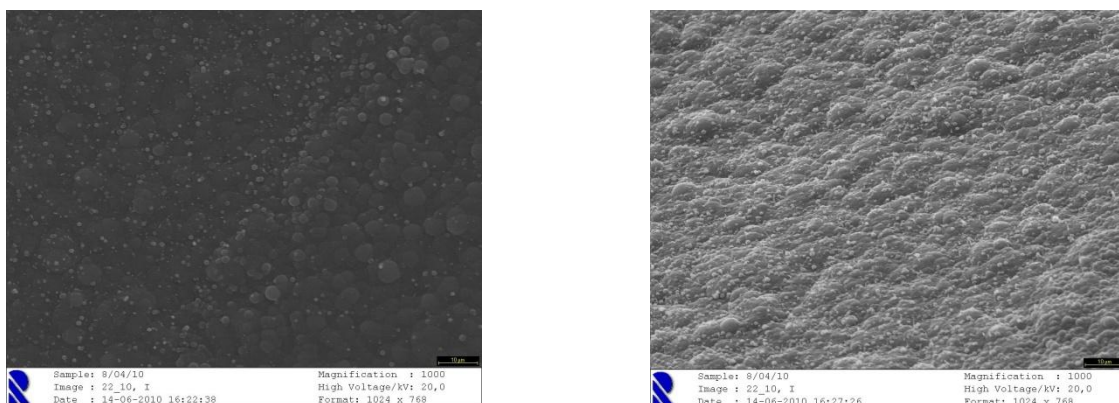


Figura 28 - Ampliação de 1000 vezes (á esquerda) e a 45° (á direita).



Figura 29 – Corte transversal do filme da amostra 11.

Na teoria, quando os filmes apresentam uma boa uniformidade, a sua resistência é menor, apresentam uma maior tensão de ruptura e uma maior elasticidade. Mas a elasticidade também depende muito do tipo de polímero.

Sendo assim, a análise á morfologia dos filmes poliméricos através da Microscopia Electrónica de varrimento (SEM), e também a análise á espessura (Fig.9, Fig.11, Fig.13, Fig.15, Fig.17, Fig.19, Fig.21, Fig.23, Fig.25, Fig.27 e Fig.29) serviu então para comparar os resultados com a uniformidade dos filmes.

Com a análise das imagens, verificou-se que só algumas amostras cresceram de forma regular.

A amostra que mostra melhor uniformidade é a amostra 11. Esta amostra foi obtida de uma solução com 2,5g de DBSS, 1,5g de poliuretano e 1mL de pirrol. Mesmo assim esta não é a amostra que apresenta menor resistência ($R=22,4\Omega$), nem maior tensão de ruptura ($1,56 \cdot 10^7$ Pa), mas apresenta uma boa elasticidade (4%).

Sendo assim, a amostra que apresenta maior resistência é a 2 ($769,2\Omega$), foi obtida de uma solução com 2,5g DBSS+1,25PEG+1mL pirrol. Contudo, é a que apresenta maior tensão de ruptura ($1,96 \cdot 10^7$ Pa) e uma elasticidade baixa (2,67%), mas não apresenta muita uniformidade.

A amostra com menor resistividade é a 3 ($8,00E-04$), que contém o mesmo que a 2 só que a reacção de síntese foi maior (24h). Apresenta uma tensão de ruptura elevada ($1,29 \cdot 10^7$) mas não é a maior, e a sua elasticidade é a mais alta (4,33%). Tem alguma uniformidade.

4.4 – Estudo da variação das grandezas dos filmes sintetizados

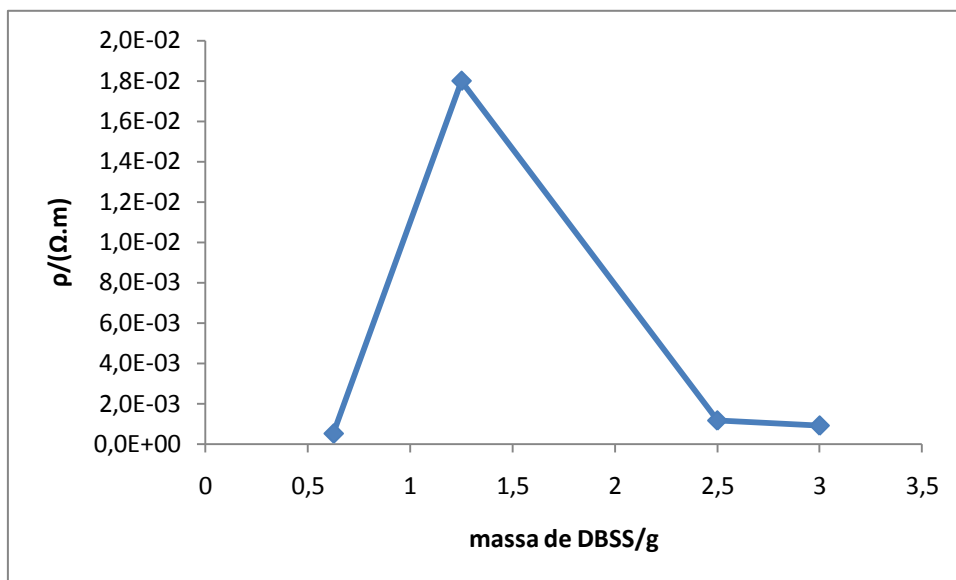


Gráfico 2 – Representação da resistividade do filme de polipirrol em função da massa de DBSS no electrólito de síntese.

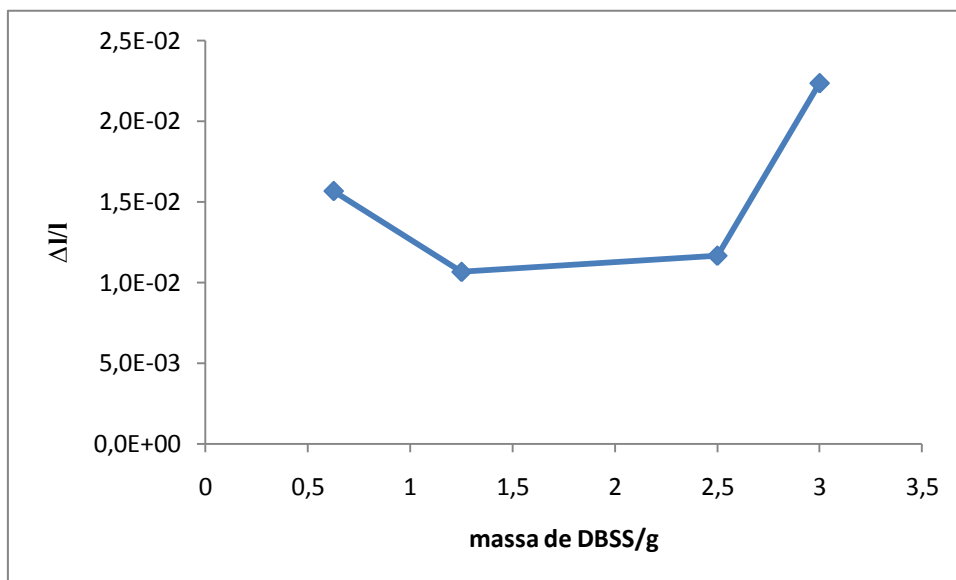


Gráfico 3 – Representação do alongamento relativo do filme de polipirrol em função da massa de DBSS no electrólito de síntese.

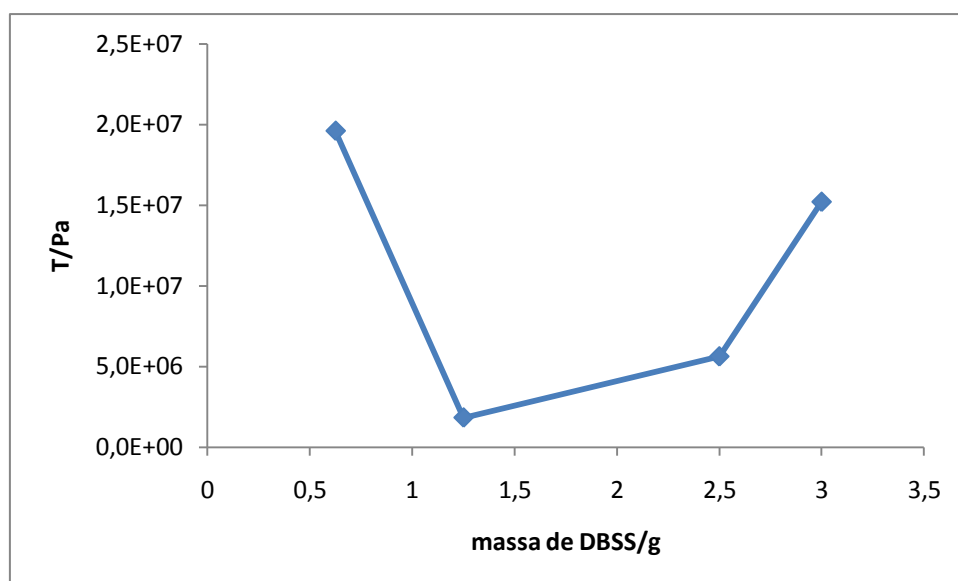


Gráfico 4 – Representação da tensão de ruptura do filme de polipirrol em função da massa de DBSS no electrólito de síntese.

Ao observar o gráfico 2, verificou-se que as tendências não são muito regulares. Pois verifica-se um aumento da resistividade á medida que se aumentou a massa de DBSS. Mas isso só se verifica até á massa igual a 1,25g. Ao aumentar mais a massa, verifica-se uma diminuição acentuada seguida de uma estabilização. O que se pode concluir, que possivelmente se aumentássemos mais a massa de DBSS a resistividade poderia estabilizar. As tendências irregulares poderiam se evitar possivelmente ao realizar mais ensaios.

Relativamente aos gráficos 3 e 4, verifica-se o contrário. Há uma diminuição da elasticidade e da tensão de ruptura até á massa igual a 1,25g. Ao aumentar mais a massa, verifica-se um aumento da elasticidade e da tensão de ruptura. Pode-se concluir daqui, que ao aumentarmos mais a massa possivelmente a elasticidade e a tensão de ruptura aumentaria.

Isto significa que o aumento da massa de DBSS provoca no filme de polipirrol menor resistividade, maior elasticidade e maior tensão de ruptura. Teoricamente o filme é mais uniforme.

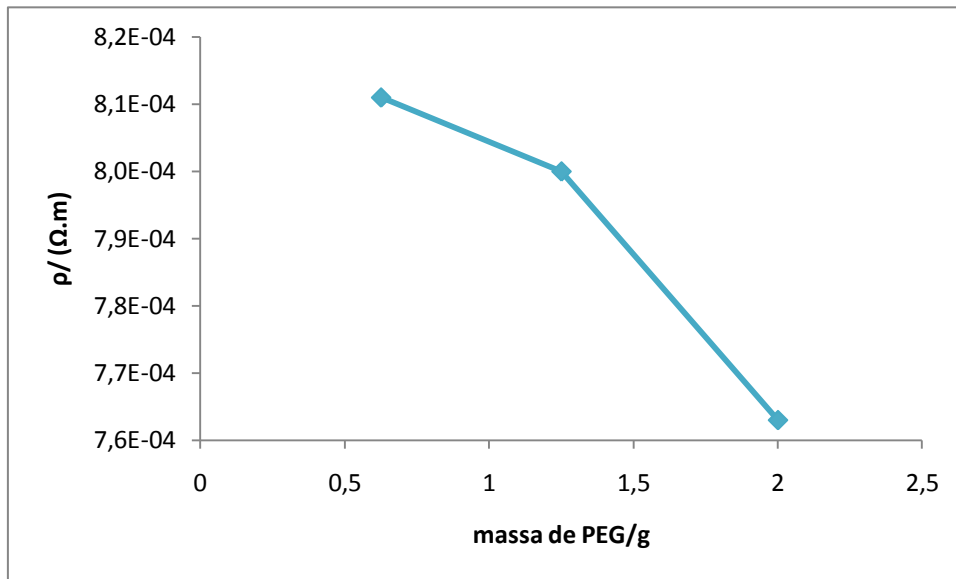


Gráfico 5 – Representação da resistividade do filme de polipirrol em função da massa de PEG no electrólito de síntese.

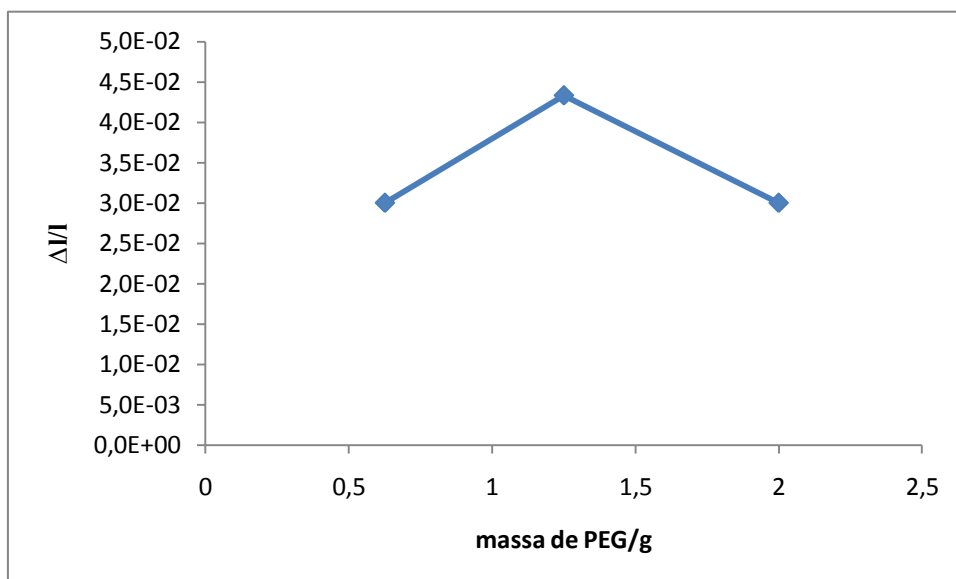


Gráfico 6 – Representação do alongamento relativo do filme de polipirrol em função da massa de PEG no electrólito de síntese.

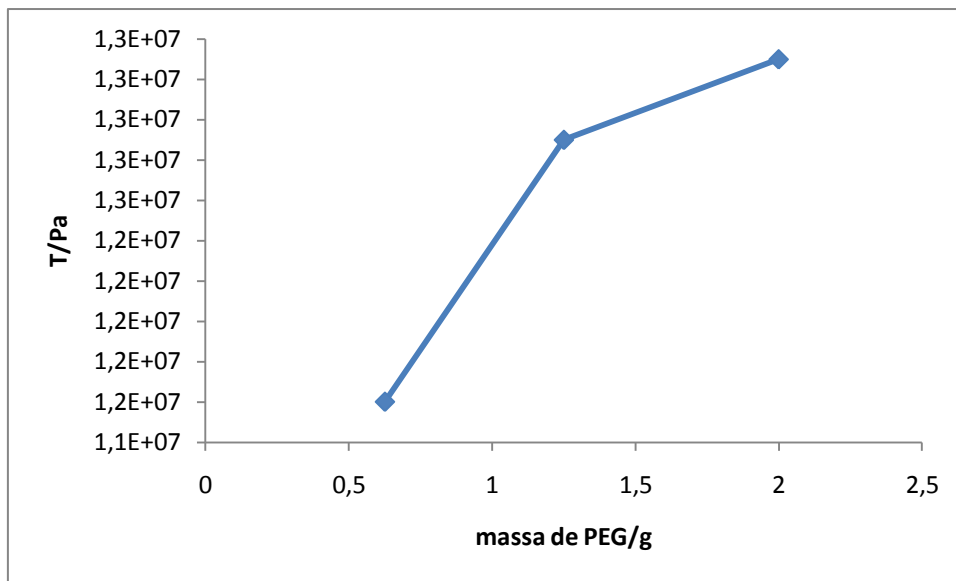


Gráfico 7 – Representação da tensão de ruptura do filme de polipirrol em função da massa de PEG no eletrólito de síntese.

Ao observar o gráfico 5, verifica-se uma diminuição da resistividade à medida que se aumenta a massa de PEG. O que se pode concluir, que possivelmente se continuasse a aumentar a massa de PEG a resistividade continuava a diminuir e talvez estabilizasse.

Relativamente aos gráficos 6 e 7, verifica-se irregularidade nas tendências. Há uma diminuição da elasticidade até à massa de 1,25g e logo de seguida ao aumentar a massa há um aumento da elasticidade. No caso da tensão de ruptura, ao aumentar a massa de PEG aumenta a tensão de ruptura.

Isto significa que o aumento da massa de PEG provoca no filme de polipirrol menor resistividade, maior tensão de ruptura.

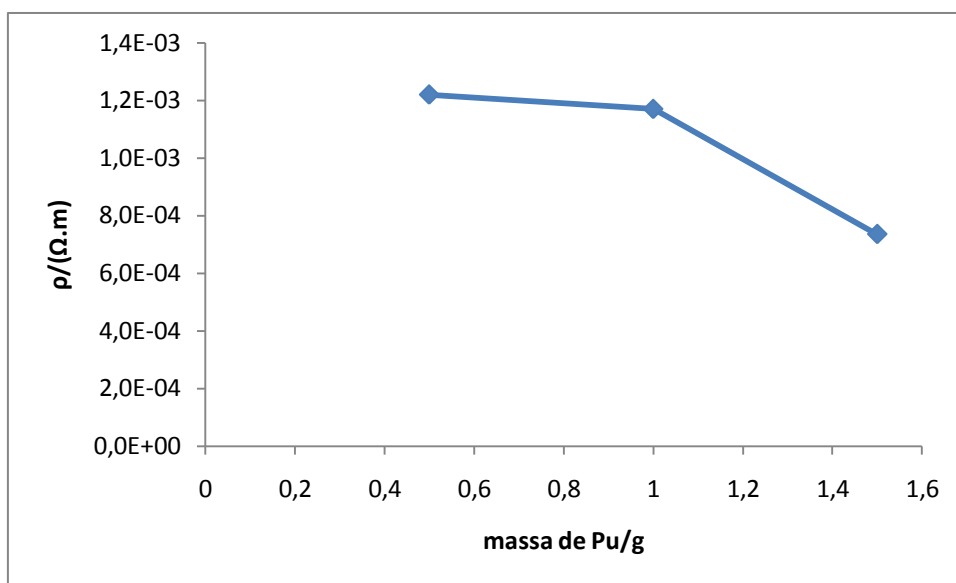


Gráfico 8 – Representação da resistividade do filme de polipirrol em função da massa de Pu no electrólito de síntese.

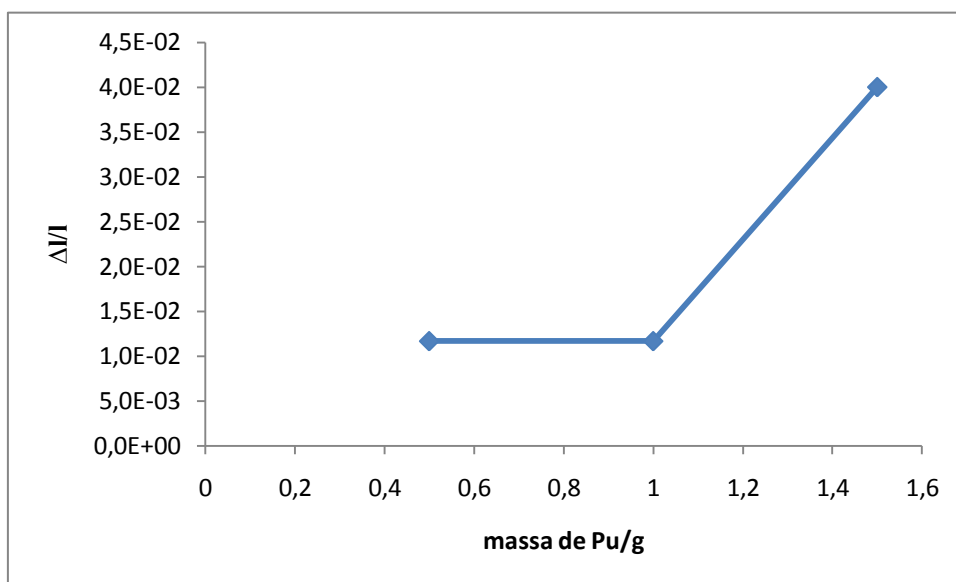


Gráfico 9 – Representação do alongamento relativo do filme de polipirrol em função da massa de Pu no electrólito de síntese.

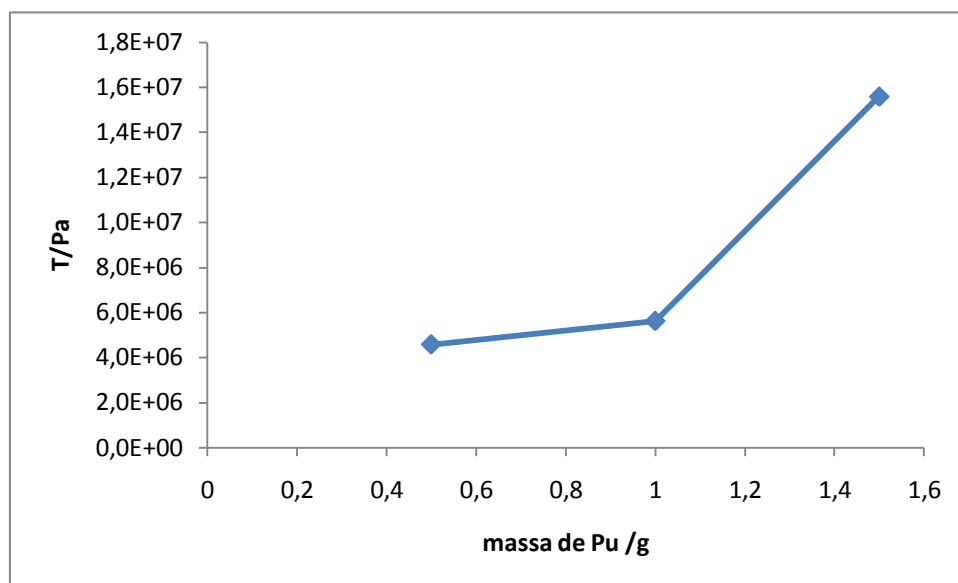


Gráfico 10 – Representação da tensão de ruptura do filme de polipirrol em função da massa de Pu no electrólito de síntese.

Ao observar o gráfico 8, verifica-se uma diminuição da resistividade á medida que se aumenta a massa de Pu. O que se pode concluir, que possivelmente se continuasse a aumentar a massa de Pu a resistividade continuava a diminuir e talvez estabilizasse.

Relativamente aos gráficos 9 e 10, verifica-se que existe um aumento da elasticidade e um aumento da tensão de ruptura por igual.

Isto significa que o aumento da massa de Pu provoca no filme de polipirrol menor resistividade, maior tensão de ruptura e maior elasticidade. Na teoria os filmes são mais uniformes.

Como conclusão final da observação final destes gráficos, pode-se dizer que o filme torna-se mais resistente na presença de poliuretano. Pois este provoca no filme uma maior tensão de ruptura e uma maior elasticidade.

Capítulo V

Discussão geral e Conclusão

5.1 – Discussão Geral

Este trabalho permitiu-nos sintetizar e estudar materiais poliméricos baseados no polipirrol e daí conseguir ver quais as melhores condições para a síntese do polímero em estudo.

Estudou-se a resistência eléctrica dos materiais e os filmes apresentam um comportamento idêntico aos condutores metálicos. A sua resistividade variou entre $9,19 \times 10^{-4}$ e $1,80 \times 10^{-2} \Omega.m$. Os ensaios de tracção mostraram uma resistência mecânica considerável, pois a tensão de ruptura dos filmes poliméricos atingiu valores na ordem dos 100MPa e uma capacidade de extensão até 4,33%.

Na análise da morfologia e espessura dos filmes obtidos através da Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), observa-se que só algumas amostras cresceram de forma uniforme.

Teoricamente, quando os filmes apresentam uma boa uniformidade, apresentam uma menor resistividade eléctrica, a sua tensão de ruptura é maior e são mais elásticos. Mas a elasticidade dos filmes também depende muito do tipo de material poliméricos que se utiliza.

Sendo assim, os resultados revelaram que o filme com menor resistividade eléctrica foi obtido de uma solução com 3g de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), 1g de poliuretano (Pu) e 1mL de pirrol.

Relativamente ao estudo das propriedades mecânicas, os sistemas mais indicados para a síntese é a solução com 2,5g de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), 1,25g de polietilenoglicol (PEG) e 1mL de pirrol, e também a solução constituída por 0,625g de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), 1g de poliuretano (Pu) e 1mL de pirrol. Pois são as que apresentam uma maior tensão de ruptura ($1,96 \times 10^7$ Pa), o que significa que o filme demora mais tempo até á sua falha.

Os resultados obtidos relativamente á evolução dos gráficos das propriedades não são muito claros, visto que a tendência é um pouco irregular não é muito perceptível.

Dados os resultados observados deveriam ser realizados mais ensaios de forma a clarificar as tendências na evolução das propriedades testada

5.2 – Conclusão

Com a realização deste trabalho e juntamente com os resultados obtidos podemos tirar uma conclusão relativamente às melhores condições para síntese do polímero em estudo sendo assim, conclui-se que essas são: 2,5g de dodecilbenzenosulfonato de dódio (DBSS), 1,5g de poliuretano (Pu) e 1mL de pirrol com 24h de reacção de síntese a +600mV ou então 2,5g de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), 1,25g de polietilenoglicol (PEG) e 1mL de pirrol também com 24h de reacção de síntese a +600mV. Mas as melhores condições são mesmo com o poliuretano, pois com o PEG não são tão regulares as tendências.

Conseguiu-se chegar a esta conclusão, pois com o aumento da massa de poliuretano, a resistividade diminui, a tensão de ruptura aumenta e a aumenta a elasticidade, o que significa uma melhoria considerável relativamente aos filmes de polipirrol sem a combinação com outros polímeros.

Bibliografia

Khar, P; “Conducting Polymers Fundamentals and Applications, A practical approach”, Kluwer Academic Publishers, 1999;

Luz, J; “Síntese, Caracterização e Aplicação de Compósitos de Polipirrol/acetato de celulose em Dispositivos Electroquímicos”, 2006;

Maia, D; Paoli, M e Alves, O; “Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras”, Química Nova, vol.23, nº2, São Paulo, 2000;

Mano, E; “Polímeros como Materiais de Engenharia”, Editora Edgard Blucher Ltda, 1991;

Mattoso, L; “Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades”, Química Nova, 1995;

Rodrigues, P; “Síntese, Caracterização e Correlações Estrutura/Propriedades de Redes Mistas de Polianilina/Poliuretano com Arquitectura Molecular Pré-desenhada”, 2004;

Vasques, C; “Preparação e Caracterização de Filmes Poliméricos á base de Amido de Milho e Polipirrol para Aplicação como Biomaterial”, 2007;

Zoppi, R e Paoli, M; “Elastómeros Condutores Derivados de Polipirrol e Borracha de EPDM: Preparação e Propriedades”, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1995;

Anexo

Normas segundo ASTM:

ASTM D695 – “Standard Test Methods for Compressive Properties of Rigid Plastics”;

ASTM D790 – “Standard Test Methods for Flexural Properties”;

ASTM D 412 – “Tensile Tests of Rubber”