

Elastômeros Condutores Derivados de Polipirrol e Borracha de EPDM: Preparação e Propriedades

Rita A. Zoppi e Marco-Aurélio De Paoli

Resumo: Neste trabalho foram preparadas misturas de polipirrol, PPI, e borracha de EPDM, terpoli(etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno). Foram estudados dois métodos de síntese. No primeiro, o EPDM contendo CuCl_2 (incorporado mecanicamente) foi exposto aos vapores de pirrol, fornecendo blendas com condutividade elétrica de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. No segundo, o EPDM foi reticulado com peróxido de dicumila, intumescido numa solução de FeCl_3 em THF e exposto aos vapores de pirrol. Esse método permitiu a incorporação de sílica e caulim à borracha. Usando matrizes contendo determinadas quantidades de carga de reforço, foi possível obter semi-redes interpenetrantes, semi-IPN, com condutividade elétrica de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ e propriedades mecânicas similares às da borracha vulcanizada contendo o mesmo teor de sílica e caulim. Semi-IPN foram obtidas usando-se o segundo método, a partir de matrizes contendo estabilizantes. A estabilidade termo-oxidativa da fase elastomérica das semi-IPN contendo estabilizantes foi analisada por termogravimetria.

Palavras-chave: Polipirrol, EPDM, elastômero condutor

Introdução

Após a Segunda Guerra Mundial, o homem experimentou duas importantes inovações. A primeira concerne à informática e a segunda à ciência de materiais¹. Materiais sintéticos passaram a ser investigados com o objetivo de substituir os tradicionalmente usados e para novos tipos de aplicação. De um modo geral, os polímeros sintéticos tiveram excelente aceitação por terem baixo custo, baixa densidade e apresentarem processamento fácil e barato. Um exemplo que pode ser citado é a indústria elétrica, onde os polímeros passaram a substituir os isolantes de papel, na década de 40². A indústria de polímeros sintéticos teve um crescimento conside-

rado recorde. Nos Estados Unidos, a média de crescimento anual foi de 13% num período de 52 anos (1935-1987)¹. Os polímeros sintéticos passaram a exercer a função não só de substitutos, mas de matéria-prima essencial na produção de inúmeros artefatos. Na década de 80, com o crescimento da indústria eletrônica, artefatos plásticos contendo aditivos como negro de fumo e fibras metálicas passaram a ser investigados. A condutividade elétrica (da ordem de 10 S.cm^{-1}) e o baixo custo de produção possibilitaram sua utilização como proteção anti-estática de circuitos eletrônicos e blindagem contra interferência eletromagnética. Estes foram denominados polímeros condutores extrínsecos, já que as cargas incorporadas conferem a condução elétrica⁴.

Rita A. Zoppi e Marco-Aurélio De Paoli, Instituto de Química - UNICAMP, C.P. 6154, 13083-970, Campinas-SP. e-mail: mdepaoli@iqm.unicamp.br

Com a descoberta do poliacetileno dopado, em 1977, e os relatos sobre sua condutividade elétrica intrínseca (da ordem de grandeza de alguns metais a temperatura ambiente), surgiu uma nova área de interesse: polímeros condutores intrínsecos. Esta tornou-se alvo do setor industrial e acadêmico. O grande número de artigos publicados e de patentes focalizando essa área confirma o interesse em entender melhor a relação estrutura química/propriedades e em abranger o espectro de aplicações possíveis desses materiais, ditos produtos do futuro. Uma revisão descrevendo as potenciais aplicações dos PCIs foi publicada recentemente³.

A pesquisa extensiva, especialmente em métodos de processamento, acelerou a utilização desses novos materiais, e alguns produtos já estão sendo comercializados nos Estados Unidos. A Allied Signal Corp. produz polianilina em pó e polianilina (27%)/poli(cloreto de vinila), denominados comercialmente Versicon® e Incoblend®. Milliken produz têxteis condutores à base de fibra de vidro, poliéster e Nylon para fins de defesa e absorção de microondas⁶. Em 1989, nos Estados Unidos, o mercado de produtos à base de polímeros condutores intrínsecos movimentou 430 milhões de dólares, e a estimativa para o ano 2000 é 2475 milhões de dólares⁷. No entanto, muitos PCIs ainda são obtidos na forma de pós insolúveis e infusíveis, como PPI e poli(p-fenileno), com propriedades mecânicas que dificultam o processamento.

Alguns progressos têm sido alcançados recentemente. Poli(3-alquil-tiofeno)⁸ e polianilina⁹, preparados sob condições específicas, são solúveis e podem ser processados como filmes e fibras. Muitos métodos têm sido desenvolvidos para melhorar a solubilidade e processabilidade dos PCIs. Estes incluem a utilização de ânions anfífilicos como dopantes na síntese eletroquímica¹⁰, a introdução de substituintes iônicos ou não iônicos flexíveis na cadeia rígida principal, a enxertia de um polímero isolante à cadeia do polímero condutor¹¹ e a preparação de blendas ou compósitos de polímeros condutores e polímeros isolantes. No último método, muito descrito na literatura, os PCIs podem ser sintetizados química ou eletroquimicamente. Blendas e compósitos constituídos de PCIs e polímeros isolantes apresentam algumas vantagens em relação aos condutores extrínsecos. Nos condutores extrínsecos é necessário controlar a velocidade de adição da carga e o fenômeno de agregação de partículas. A condutividade elétrica é função da transferência eletrônica

interpartícula. São necessárias grandes quantidades de carga (15-30% em massa) para alcançar níveis moderados de condutividade. Isto aumenta o custo e a densidade do produto final⁷. A química de PCIs oferece uma grande diversidade de métodos sintéticos, permitindo sua incorporação em diferentes tipos de matrizes. Dependendo do método de preparação, o PCI é disperso uniformemente na matriz, podendo ocorrer transferência eletrônica inter e intracadeia. Um teor de apenas 2% em massa de PCI produz blendas com condutividade de 1 S.cm^{-1} sem indicação de um limiar de percolação⁷.

A síntese eletroquímica comumente usada envolve duas etapas. Um eletrodo é coberto com um filme do polímero isolante através da evaporação do solvente de uma solução deste polímero. Esse eletrodo é usado como ânodo em uma solução contendo o monômero e o eletrólito. O intumescimento da matriz isolante pela solução permite a difusão do monômero até a superfície do eletrodo, que polimeriza no interior do filme isolante. Esse procedimento tem sido usado com sucesso com polímeros como poli(cloreto de vinila)¹²⁻¹⁴, poli(álcool vinílico)¹⁵, elastômeros¹⁶⁻²⁰ e poliuretana²¹. Naarman obteve blendas de poli(3,4-dialquil-pirrol), poli(3,4-dihalo-pirrol) e poli(3-alquil-tiofeno) com latices de borracha natural, estireno-butadieno e nitrílica²². A polimerização foi feita galvanostaticamente usando uma solução contendo o monômero, dodecilsulfato ou poli(estireno-sulfonato) de sódio e a emulsão da borracha. Recentemente, fitas condutoras de polipirrol e poliéster impregnado com carbono foram obtidas usando-se um ânodo cilíndrico parcialmente imerso na solução contendo o eletrólito e o monômero²³, semelhante ao sistema empregado por Naarman na preparação de polipirrol como filme contínuo²⁴.

A síntese química é interessante como rota alternativa. Polianilina tem sido preparada por oxidação do monômero, em meio ácido, na presença de oxidantes do tipo persulfato de amônio, dicromato ou iodato de potássio, ou água oxigenada. Polipirrol tem sido sintetizado quimicamente por exposição do monômero a sais de Fe(III)²⁵. O polímero é formado e, simultaneamente, oxidado ao estado dopado-condutor. Blendas de polímeros isolantes com polipirrol podem ser preparadas quimicamente por diferentes procedimentos. Os mais descritos na literatura incluem:

- 1) Dissolução do polímero isolante em uma solução do agente oxidante. Procedem-se a adição do pirrol

e o sistema é mantido sob agitação. Como produto final são obtidas soluções coloidais de polipirrol estabilizadas. Polímeros comumente empregados como estabilizantes são metilcelulose²⁶, poli(acetato de vinila)^{27,28}, copolímeros de metacrilato de N,N'-dimetilaminoetila e metacrilato de n-butila²⁹ e poli(2-vinil-piridina)³⁰.

2) Preparação de compósitos na forma de pó por precipitação das soluções coloidais com um não-solvente adequado. Foram obtidos compósitos de polipirrol e policarbonato³¹, poli(cloreto de vinila)³², poli(etileno-co-acetato de vinila) ou polietileno³³ e poli(metacrilato de alquila)³⁴.

3) Recobrimento de partículas, filmes poliméricos ou fibras têxteis com polipirrol. A matriz hospedeira é imersa numa mistura de oxidante e pirrol. Polipirrol foi depositado sobre a superfície de partículas de látex³⁵, poli(metacrilato de metila)³⁶, polietileno^{37,38}, peças de acrílico^{39,40}, filmes de poli(etilenosulfonado)⁴¹, fibra de vidro, Nylon ou poli(tereftalato de etileno)⁴² e poliéster⁴³. Em alguns casos, à mistura de oxidante e pirrol é adicionado um surfactante que atua como compatibilizante para a matriz hospedeira e o polímero condutor.

4) Mistura de emulsões de polímeros isolantes com uma suspensão coloidal de polipirrol. A evaporação do solvente dessas misturas originou compósitos de polipirrol e poliuretana⁴⁴, poli(óxido de etileno)⁴⁵ e poli(acetato de vinila)⁴⁶.

5) Polimerização interfacial. O polímero isolante separa uma solução do monômero e uma solução do oxidante. O monômero e o oxidante se difundem através da matriz, ocorrendo a polimerização. Foram sintetizados compósitos de polipirrol e Nafion⁴⁷, poli(cloreto de vinila) ou acetato de celulose⁴⁸, Nylon-6⁴⁹, poli(metacrilato de metila)⁵⁰ e membranas microporosas de policarbonato^{51,52} ou de alumina⁵³. Uma variação deste método consistiu em preparar uma solução de pirrol e poli(metacrilato de metila) em butanona. Esta foi cuidadosamente escoada sobre a superfície de uma solução aquosa de oxidante. A polimerização ocorreu na interface água/butanona⁵⁴.

6) Preparação de blendas a partir de matrizes intumescidas ou embebidas em uma solução contendo o agente oxidante (ou uma solução do monômero, ou ainda o monômero puro) seguida de sua exposição ao monômero (ou a uma solução do agente oxidante) na fase vapor ou em solução. Utilizando esse tipo de procedimento, foram obtidos compósitos de polipirrol e papel⁵⁵⁻⁵⁷, poliestireno reticulado^{58,59},

copolímeros de etileno e ácido estirenosulfônico⁶⁰, poli(p-fenileno tereftalamida)^{61,62}, poli(tereftalato de etileno)^{63,64}, Nylon-6⁶⁵, Nylon-6⁶⁶, poli(cloreto de vinila)⁶⁷, membranas de troca aniônica à base de poli(cloreto de vinila)^{68,69} e membranas porosas à base de polietileno, poliéster ou poliuretana⁷⁰.

7) Preparação de blendas a partir da mistura de soluções do agente oxidante e do polímero isolante, seguida da evaporação do solvente. As matrizes contendo o oxidante são posteriormente expostas aos vapores do monômero (ou imersas em solução do monômero). Foram obtidas blendas de polipirrol e poli(cloreto de vinila)⁷¹⁻⁷³, poli(álcool vinílico)⁷⁴⁻⁸⁰, poli(4-vinilpiridina)^{81,82}, poli(acrilonitrila)^{83,84}, poliimida⁸⁵, poliéster, poliéter ou polieteréster⁸⁶ e poli(óxido de etileno)⁸⁷.

Misturas do tipo PCIs/elastômeros de etileno-propileno foram inicialmente preparadas por dissolução do elastômero numa solução contendo catalisador Ziegler-Natta. Borbulhando-se acetileno na solução, obtiveram-se blendas de poli(acetileno/EPDM na forma de um gel⁸⁸. Patil e cols. promoveram a funcionalização do EPDM, transformando-o num terpolímero contendo grupos amina distribuídos na cadeia (EPDM-NH₂). Amostras de EPDM-NH₂ foram dissolvidas em THF. Esta foi misturada a uma solução de (NH₄)₂S₂O₈ em HCl 1M. Com a adição de anilina, foi obtido um copolímero de enxerto solúvel, anilina/EPDM⁸⁹. Yoshino e cols. prepararam filmes compósitos de poli(3-alkil-tiofeno) e elastômeros de etileno-propileno por prensagem a quente dos componentes⁹⁰. Filmes de poli(3-alkil-tiofeno) foram obtidos por evaporação de soluções do polímero sintetizado quimicamente com FeCl₃. Mais recentemente, pirrol⁹¹ e anilina⁹² foram polimerizados eletroquimicamente em um eletrodo coberto com EPDM vulcanizado e contendo negro de fumo.

Este trabalho trata da preparação de materiais constituídos de polipirrol, PPI, e borracha de EPDM. Pirrol polimeriza facilmente *in situ* na presença de oxidantes a temperatura ambiente, e o polímero apresenta boa estabilidade ao ambiente e alta condutividade elétrica²⁵. A borracha de EPDM apresenta alta resistência a ataques químicos⁹³. Essa característica é interessante, porque na síntese química existe a necessidade de incorporar um oxidante ao material isolante. Foram empregados dois métodos básicos de síntese química do PCI na matriz. No primeiro, blendas e semi-IPN de PPI/EPDM foram preparadas a partir da mistura mecânica de CuCl₂ à borracha,

seguida da exposição das amostras aos vapores de pirrol. No segundo, matrizes de EPDM reticuladas com peróxido de dicumila foram intumescidas com uma solução do oxidante e posteriormente tratadas com pirrol. Nosso objetivo foi estudar métodos que permitissem a obtenção em larga escala de materiais que apresentassem propriedades mecânicas e condutividade elétrica adequadas à aplicação em blindagem eletromagnética ou coberturas antiestáticas. O segundo método de preparação permitiu a incorporação de cargas de reforço e enchimento, além de estabilizantes. O efeito da adição das cargas sobre a condutividade elétrica e as propriedades mecânicas foi estudado empregando-se um planejamento quimiométrico. O efeito da adição de estabilizantes foi investigado por análise térmica e medidas de condutividade elétrica em função do tempo de envelhecimento térmico das amostras.

Experimental

Materiais obtidos por mistura mecânica de CuCl₂ na borracha

Matrizes contendo oxidante com granulometria controlada foram preparadas do seguinte modo: CuCl₂.2H₂O foi seco a vácuo por 4 h, triturado e peneirado. Usaram-se peneiras (Produ-test) com orifícios de 250, 149 e 105 μm para obter CuCl₂ com três diferentes faixas de tamanho de partícula (250-149, 149-105 e < 105 μm). Matrizes contendo 9, 23 ou 33% (m/m) de CuCl₂ com diferentes granulometrias foram preparadas em misturador de dois rolos de aço inoxidável a 50 °C. No misturador usado, os cilindros têm velocidade de rotação de 19 e 23 rpm. Estas foram expostas aos vapores de pirrol por diferentes tempos a temperatura ambiente.

Matrizes contendo o agente oxidante e peróxido de dicumila foram preparadas por mistura mecânica de CuCl₂ (tamanho de partícula < 105 μm) e peróxido de dicumila (Dicup 40) no misturador de rolos a 50 °C. Amostras contendo 9 ou 33% de CuCl₂ e 0,8 ou 3,8% de peróxido de dicumila foram reticuladas em uma prensa hidráulica e em um sistema de aquecimento Jasco HP-3 a 180 °C por 10 min, a uma pressão de 9 MPa. Semi-IPN de PPI/EPDM foram obtidas por exposição das matrizes reticuladas aos vapores de pirrol por diferentes tempos a temperatura ambiente.

Materiais obtidos por intumescimento do EPDM vulcanizado em solução do oxidante

EPDM contendo 2,9, 4,8 ou 6,5% de peróxido de dicumila e reticulado por 20 min (180 °C, 9 MPa) foi imerso em solução de FeCl₃ em tetrahydrofurano (3,22 ou 4,76% m/m) por 24 h. As amostras intumescidas foram expostas aos vapores de pirrol por 26 h, a temperatura ambiente.

De acordo com a Tabela 1, matrizes de EPDM contendo peróxido de dicumila, sílica e caolim foram preparadas em misturador de rolos a 50 °C e reticuladas por 20 min (180 °C, 9 MPa). Estas foram imersas em solução 4,76% (m/m) de FeCl₃ em THF por 24 h. As matrizes intumescidas foram expostas aos vapores de pirrol por 26 h a temperatura ambiente. Sílica (Rhodia) e caolim (Satintone SP-33) foram usados tal qual.

Semi-IPN contendo agentes estabilizantes

EPDM contendo 3,5% de peróxido de dicumila, 14% de sílica, 14% de caolim, 0,07% de Irganox 1076® e 0,55% de Tinuvin 327® foi preparado em

Tabela 1. Valores das variáveis usadas no planejamento quimiométrico com os respectivos níveis* xP', xS' e xC', e as quantidades de peróxido de dicumila, P, sílica, S, e caolim, C.

No do Ensaio	P(%)	S(%)	C(%)	xP'	xS'	xC'
1	4,2	20	20	+1	+1	+1
2	2,8	20	20	-1	+1	+1
3	4,2	8	20	+1	-1	+1
4	2,8	8	20	-1	-1	+1
5	4,2	20	8	+1	+1	-1
6	2,8	20	8	-1	+1	-1
7	4,2	8	8	+1	-1	-1
8	2,8	8	8	-1	-1	-1
9	3,5	14	14	0	0	0
10	3,5	14	14	0	0	0
11	3,5	14	14	0	0	0
12	3,5	14	14	0	0	0
13	3,5	14	14	0	0	0
14	4,7	14	14	1,732	0	0
15	2,3	14	14	-1,732	0	0
16	3,5	24	14	0	1,732	0
17	3,5	3,6	14	0	-1,732	0
18	3,5	14	24	0	0	1,732
19	3,5	14	3,6	0	0	-1,732

* As quantidades P, S e C foram calculadas a partir das equações: xP' = (P-3,5)/0,7; xS' = (S-14)/6; xC' = (C-14)/6, estipulando-se que as quantidades mínimas e máximas de cada variável seriam: 2,0 < P < 6,5; 0 < S < 25 e 0 < C < 25%.

misturador de rolos a 50 °C e reticulado por 20 min (180 °C, 9 MPa). As amostras reticuladas foram imersas em solução 4,76% de FeCl₃ em THF por 24 h e em seguida expostas aos vapores de pirrol por 26 h a temperatura ambiente. Semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não estabilizantes foram envelhecidas termicamente a 80 ± 5 °C por 24 h num forno (Mini-forno Super Chef Arno) sob atmosfera ambiente. Medidas de condutividade foram feitas em intervalos de 1 h.

Equipamentos utilizados

Medidas de condutividade elétrica foram feitas usando-se o método de Coleman⁹⁴. Ensaios de tensão-elongação foram feitos em uma máquina universal de ensaios EMIC MEM 500 usando uma célula de carga de 20 N. Testes foram feitos a 50 ou 500 mm.min⁻¹ (amostras preparadas com CuCl₂ ou FeCl₃, respectivamente). Foram usadas em cada amostra no mínimo cinco espécimes com dimensões de 10 x 50 mm e espessuras entre 0,50 e 0,70 mm. Análise elementar foi feita em um analisador elementar Perkin Elmer CHN 2400. Foi realizada microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico Jeol JS-T300, com amostras metalizadas com ouro (evaporador Hitachi HUS-4GB). Microscopia eletrônica de transmissão foi feita em um microscópio eletrônico Zeiss CEM 902, com amostras cortadas na forma de filmes (60 nm de espessura) em um

ultramicrotomo Leica Reichert & Jung FC4E, sob N₂ líquido. Análise termogravimétrica foi feita em um analisador térmico Du Pont 990 usando argônio ou ar sintético como gases de purga.

Resultados e Discussão

Materiais obtidos por mistura mecânica de CuCl₂ na borracha

Blendas de PPI/EPDM foram obtidas por incorporação mecânica de CuCl₂ na forma de pó, na borracha, seguida da exposição aos vapores de pirrol. Os detalhes experimentais e os resultados obtidos foram descritos previamente⁹⁵. Verificou-se que a condutividade elétrica é dependente da granulometria do agente oxidante incorporado. Blendas com o mesmo teor de oxidante (33% m/m) e com mesma fração em massa de polipirrol ($X_{\text{PPI}} = 21 \pm 0,2\%$) mostraram condutividades de 10⁻⁹ e 10⁻⁷ S.cm⁻¹, para o oxidante com granulometria 250-149 μm e < 150 μm, respectivamente. Por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, é nítida a presença de aglomerados de PPI distribuídos na matriz contendo o oxidante com granulometria 250-149 ou < 150 μm, indicando que o sistema é heterogêneo (Fig. 1a). A imiscibilidade do sistema foi confirmada por calorimetria diferencial de varredura (a transição a -45 °C observada para a borracha pura não se altera com a incorporação de

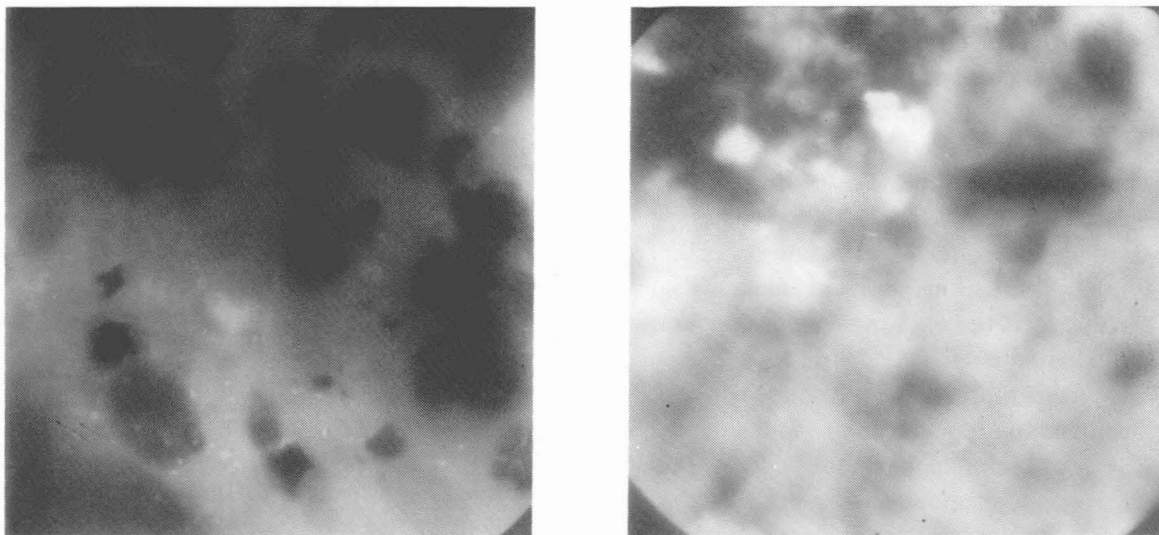


Figura 1. Microscopia eletrônica de transmissão de uma blenda (a) de PPI/EPDM preparada por mistura mecânica de CuCl₂ (33% m/m, granulometria 250-149 μm) à borracha e de semi-IPN (b) de PPI/EPDM preparada por intumescimento de EPDM vulcanizado com 3,5% de peróxido de dicumila e contendo 14% de sílica e 14% de caulim. Aumento de 30.000 vezes.

CuCl₂ e nem com a presença de PPI). Contudo, nas matrizes contendo o oxidante com granulometria menor, os aglomerados são menores, melhor distribuídos e em maior número. Essa distribuição mais uniforme favorece o contato entre as cadeias do polímero condutor e contribui para o aumento da condutividade elétrica.

Com respeito às propriedades mecânicas, a borracha de EPDM contendo oxidante (granulometria < 150 μm) antes da exposição aos vapores de pirrol apresentou módulo de elasticidade de $0,21 \pm 0,06$ MPa e tenacidade de $(5,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ J.mm⁻³. Com a polimerização de pirrol, o material final ($\sigma = 10^{-7}$ S.cm⁻¹) tornou-se ligeiramente menos tenaz, $(3,9 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ J.mm⁻³, e apresentou módulo de elasticidade de $2,6 \pm 0,2$ MPa. Comparados à borracha vulcanizada, como será mostrado posteriormente, esses valores de tenacidade são significativamente baixos. O endurecimento de matrizes após a incorporação de polímeros condutores tem sido observado por outros autores e atribuído à redução da mobilidade das cadeias do polímero isolante devido à presença do polímero condutor⁹⁶.

Matrizes de EPDM contendo CuCl₂ com granulometria < 150 μm e peróxido de dicumila foram reticuladas e expostas aos vapores de pirrol. Foram obtidas semi-IPN de PPI/EPDM com tenacidade ligeiramente maior que a das blendas preparadas nas mesmas condições, porém a condutividade elétrica foi três ordens de grandeza mais baixa ($\sigma = 10^{-10}$ S.cm⁻¹)⁹⁷. Analisando-se as semi-IPN por microscopia eletrônica de transmissão, é nítida a presença de poros (Fig. 2). Por calorimetria diferencial de varredura verificou-se que os termogramas da borracha contendo CuCl₂ e de blendas de PPI/EPDM apresentam um pico endotérmico entre 100 e 140 °C (amostras sem agente de reticulação). Esse pico desaparece numa segunda varredura de temperatura. Análise termogravimétrica mostrou que a porcentagem de perda de massa que ocorre nessa faixa de temperatura (6-7%) é praticamente igual ao teor de água presente na matriz. Dessa forma, com o aquecimento da borracha para promover sua reticulação, mesmo aplicando-se pressão, é provável que a água presente no oxidante sofra evaporação, originando os poros visualizados. Ainda por microscopia eletrônica de transmissão, verificou-se que as bordas dos poros são escuras e que em alguns casos existem partículas escuras no interior dos poros. Num sistema imiscível, como é o



Figura 2. Microscopia eletrônica de transmissão de semi-IPN de PPI/EPDM preparadas a partir de matrizes contendo 33% de CuCl₂ (< 150 μm) e vulcanizadas com 0,8% de peróxido de dicumila. Aumento de 12.000 vezes.

caso, é coerente imaginar que os poros presentes na matriz possam induzir uma polimerização preferencial do pirrol ao redor dos mesmos. Nestas condições, o contato entre os aglomerados de PPI seria prejudicado, inibindo a percolação. A distribuição do polímero condutor, e conseqüentemente a condutividade, seriam comprometidas.

Semi-IPN de PPI/EPDM obtidas por intumescimento da borracha vulcanizada em solução de FeCl₃/THF

Para obter materiais mais fortes e tenazes e contornar o problema do aparecimento de poros na matriz, outro método de preparação foi investigado. O elastômero foi inicialmente vulcanizado com peróxido de dicumila sem a presença do oxidante. Semi-IPN de PPI/EPDM foram preparadas a partir do intumescimento das matrizes reticuladas em solução de FeCl₃ em THF, seguida da exposição aos vapores de pirrol⁹⁸. Nesses casos, a condutividade elétrica foi da ordem de 10^{-5} S.cm⁻¹.

Na Tabela 2 são comparados os valores do módulo de elasticidade, E, tenacidade, t, e composição para as blendas e semi-IPN. São mostrados ainda os

Tabela 2. Composição e propriedades de blendas (incorporação mecânica do oxidante à matriz) e semi-IPN (intumescimento da borracha vulcanizada em solução contendo o oxidante) de PPI/ EPDM, e EPDM vulcanizado (4,8% de peróxido).

Material	E (MPa)	t(J.mm ⁻³) x 10 ³	X _{PPi} (%)
Blenda($\sigma = 10^{-7}$ S.cm ⁻¹)	2,6 ± 0,2	0,39 ± 0,04	21,0 ± 0,2
Semi-IPN ($\sigma = 10^{-5}$ S.cm ⁻¹)	1,2 ± 0,4	2,2 ± 0,4	5,0 ± 0,5
EPDM vulcanizado($\sigma < 10^{-10}$ S.cm ⁻¹)	0,79 ± 0,06	21 ± 2	zero

valores de E e t para o EPDM vulcanizado antes da incorporação de polipirrol.

Do mesmo modo que as blendas, as semi-IPN preparadas a partir do intumescimento em FeCl₃/THF são menos tenazes que a borracha vulcanizada e apresentam módulo de elasticidade ligeiramente maior que a matriz elastomérica. É interessante notar que nas semi-IPN, X_{PPi} é 5 %, menor que X_{PPi} nas blendas. No entanto, a condutividade elétrica das semi-IPN é 10⁻⁵ S.cm⁻¹, duas ordens de grandeza maior, comparada às blendas preparadas por mistura mecânica do oxidante.

Esse comportamento tem sido atribuído principalmente a diferenças de distribuição do polipirrol na matriz elastomérica. Como descrito anteriormente, a microscopia eletrônica de transmissão mostrou que nas blendas existem aglomerados de Ppi (Fig. 1a). A matriz forma uma fase contínua e os aglomerados de polipirrol estão distribuídos no elastômero. No método de preparação das semi-IPN, a partir do intumescimento da borracha reticulada, o oxidante encontra-se distribuído como se estivesse dissolvido, não na forma de aglomerados de partículas. O monômero reage com o oxidante, proporcionando uma distribuição muito mais uniforme do PPI, que pode chegar a formar uma fase contínua na matriz (Fig. 1b). Com menores teores de polímero condutor é possível obter materiais com condutividades maiores.

O método de preparação de semi-IPN por intumescimento da matriz em solução de FeCl₃/THF permitiu a incorporação de cargas de reforço e enchimento ao elastômero. EPDM contendo sílica, caolim e peróxido de dicumila foi preparado em misturador de rolos e reticulado sob pressão e aquecimento. As quantidades incorporadas foram determinadas segundo um planejamento quimiométrico sugerido por Bruns⁹⁹. Semi-IPN foram preparadas por intumescimento das amostras em solução de FeCl₃ em THF, sendo, em seguida, expostas aos vapores de pirrol¹⁰⁰. No caso da preparação de semi-IPN de PPI/EPDM, o objetivo foi verificar como a condutividade elétrica, a composição e as propriedades mecâ-

nicas são afetadas pela presença de sílica e caolim nas matrizes. Na Tabela 3 são mostrados os valores de condutividade elétrica, módulo de elasticidade, tenacidade e X_{PPi} das semi-IPN obtidas a partir dos ensaios de números 1 a 19, conforme a Tabela 1.

A correlação entre as três variáveis (quantidade de peróxido, P, sílica, S, e caolim, C) e as respostas (condutividade elétrica, módulo de elasticidade, tenacidade e composição) foi obtida usando-se os programas Fatorial e Modreg¹⁰¹.

As equações obtidas mostraram que o módulo de elasticidade das semi-IPN varia linearmente com a quantidade de sílica adicionada. Considerando-se o erro experimental determinado a partir das replicatas (ensaios 9 a 13), a condutividade elétrica, a tenacidade e a composição praticamente não são afetadas pela quantidade de sílica, caolim ou peróxido de dicumila. É importante ressaltar que essas considerações são válidas apenas dentro da faixa de quantidades estipuladas na parte experimental.

Segundo a análise obtida a partir do programa Modreg, o módulo de elasticidade das semi-IPN depende da quantidade de sílica, conforme mostrado na Eq. 1. A regressão é significativa a um grau de confiança de 99,5%, e é possível afirmar que efeitos secundários e terciários de interação entre P, S e C podem ser desprezados. Nesse caso, xS' está relacionado a S por xS' = (S-14)/6, como descrito na seção Experimental.

$$\text{Módulo} = 3,9(\pm 0,6) + 1,4(\pm 0,6) \times S' \quad (1)$$

Para comparação, na Fig. 3 são mostradas curvas de tensão-deformação para EPDM vulcanizado e semi-IPN de PPI/EPDM, contendo ou não sílica e caolim. Observa-se que a utilização de determinadas quantidades de peróxido de dicumila, sílica e caolim possibilita a obtenção de semi-IPN com tenacidade similar e módulo de elasticidade maior que o do EPDM vulcanizado contendo os mesmos teores de cargas de reforço e enchimento, e condutividade elétrica da ordem de 10⁻⁵ S.cm⁻¹ (Tabela 3).

Tabela 3. Composição e propriedades de semi-IPN de PPI/EPDM preparadas a partir de matrizes contendo sílica e caulim. * E e t para EPDM reticulado contendo cargas.

Nº do Ensaio	$\sigma \times 10^5 (\text{S.cm}^{-1})$	E(MPa)	$t \times 10^3 (\text{J.mm}^{-3})$	$X_{PP}(\%)$	E*(MPa)	$t^* \times 103 (\text{J.mm}^{-3})$
1	4	4,2 ± 0,8	6,4 ± 0,8	1,91 ± 0,09	3,7 ± 0,1	7,3 ± 0,6
2	2	4,1 ± 0,8	6 ± 4	3,4 ± 0,4	1,9 ± 0,3	17 ± 8
3	3	3,6 ± 0,3	10,2 ± 0,7	2,3 ± 0,1	2,3 ± 0,4	13 ± 4
4	4	3,2 ± 0,5	9 ± 5	3,0 ± 0,2	1,6 ± 0,2	10 ± 4
5	2	4 ± 2	13 ± 6	2,14 ± 0,04	2,9 ± 0,6	10,5 ± 0,6
6	2	6,3 ± 0,6	9 ± 1	3,2 ± 0,2	3,9 ± 0,3	13 ± 3
7	0,7	1,5 ± 0,2	30 ± 10	1,1 ± 0,2	0,71 ± 0,04	9 ± 3
8	0,2	2,7 ± 0,6	2,3 ± 0,3	3,30 ± 0,05	0,8 ± 0,1	4 ± 1
9	4	4,1 ± 0,6	11 ± 5	2,62 ± 0,07	2,1 ± 0,2	8 ± 3
10	5	3,3 ± 0,7	7 ± 4	3,9 ± 0,7	2,5 ± 0,3	10 ± 2
11	1	3,9 ± 0,3	9 ± 1	3,1 ± 0,4	2,90 ± 0,02	10 ± 3
12	3	4,2 ± 0,6	8 ± 4	2,6 ± 0,2	2,9 ± 0,5	9 ± 4
13	2	4,1 ± 0,4	13 ± 1	2,5 ± 0,2	1,4 ± 0,4	13 ± 5
14	3	5,0 ± 0,3	8 ± 1	2,4 ± 0,2	3,0 ± 0,7	8 ± 2
15	0,3	3,4 ± 0,3	15 ± 3	3,0 ± 0,2	1,5 ± 0,2	21 ± 7
16	1	8 ± 1	4 ± 3	3,5 ± 0,4	3,3 ± 0,3	21 ± 5
17	0,01	1,2 ± 0,6	3 ± 2	3,9 ± 0,2	1,3 ± 0,2	10 ± 6
18	2	4,1 ± 0,5	5 ± 1	3,4 ± 0,2	1,4 ± 0,2	12 ± 6
19	0,7	2,3 ± 0,4	10 ± 5	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,2	22 ± 5

Envelhecimento térmico de semi-IPN de PPI/EPDM contendo agentes estabilizantes

A síntese química do PPI em matrizes isolantes apresenta uma desvantagem: a necessidade de um oxidante. Uma preocupação sempre presente foi saber até que ponto a presença do agente oxidante no material pode alterar sua estabilidade. A espectros-

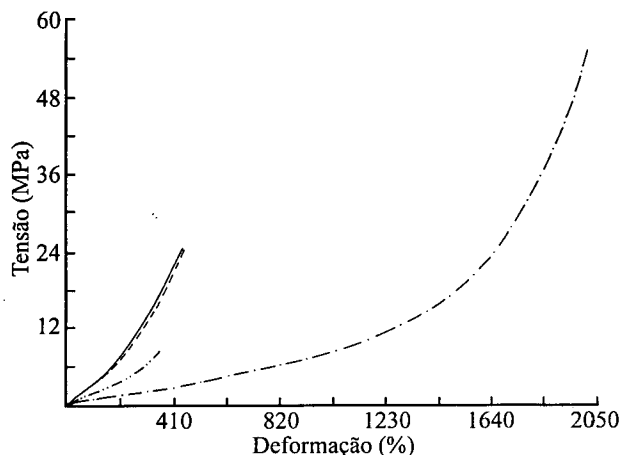


Figura 3. Curvas de tensão em função da deformação para EPDM sem cargas(-.-.-), EPDM com 14% de sílica e 14% de caulim (-), semi-IPN de PPI/EPDM sem cargas (-.-.-) e semi-IPN de PPI/EPDM com 14% de sílica e 14% de caulim(----). Quantidade de peróxido usada na vulcanização desses materiais foi igual a 3,5% para as amostras com cargas e 4,8% para amostras sem cargas.

copia Mössbauer indicou a presença de Fe_2O_3 em semi-IPN de PPI/EPDM e nas matrizes reticuladas intumescidas com solução de FeCl_3/THF (posteriormente secas a vácuo). A análise foi feita depois de um mês da preparação das amostras. Óxido de ferro pode atuar como catalisador da degradação de elastômeros¹⁰². Arnes e col. sugeriram que a presença de ferro pode promover também a decomposição química de polipirróis preparados quimicamente¹⁰³. Um estudo preliminar envolvendo ensaios de envelhecimento térmico de semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não agentes estabilizantes foi feito para avaliar sua estabilidade.

Matrizes contendo sílica, caulim, peróxido de dicumila e agentes antioxidantes (Tinuvin 327® e Irganox 1076®) foram preparadas em misturador de rolos e reticuladas sob pressão e aquecimento. As quantidades de Tinuvin e Irganox usadas correspondem a teores ótimos para estabilizar a borracha de EPDM, determinados previamente por Guzzo^{104,105}. Semi-IPN de PPI/EPDM foram preparadas por intumescimento dessas matrizes em solução contendo o agente oxidante, seguida da exposição aos vapores de pirrol. Neste caso, a condutividade elétrica ($10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) foi similar aos ensaios de 9 a 13 (Tabela 3),

Tabela 4. Propriedades mecânicas de semi-IPN de PPI/EPDM contendo ou não estabilizantes e envelhecidas ou não ao ar a 80 °C.

PPi/EPDM	Módulo(MPa)	Tensão Ruptura(MPa)	Deformação Ruptura(MPa)	Tenacidade (J.mm ⁻³) x 10 ²
Sem estabilizante	3,3 ± 0,6	33 ± 4	480 ± 60	1,5 ± 0,4
Sem estabilizante*	5 ± 1	26 ± 3	320 ± 40	1,1 ± 0,2
Com estabilizante	4 ± 1	38 ± 7	560 ± 100	1,8 ± 0,6
Com estabilizante*	5,5 ± 0,7	36 ± 7	420 ± 90	1,7 ± 0,5

Amostras envelhecidas a 80 °C por 24 h.

antes do envelhecimento térmico. Após 2 h de envelhecimento a 80 °C no ambiente, a condutividade elétrica das semi-IPN contendo ou não estabilizantes diminuiu bruscamente (aproximadamente uma ordem de grandeza). Após 6 h de envelhecimento, a condutividade estabilizou-se em 10⁻⁸ S.cm⁻¹. O decaimento da condutividade do PPI tem sido atribuído à oxidação por O₂ ou H₂O¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Com respeito às propriedades mecânicas, a Tabela 4 mostra os valores obtidos para o módulo de elasticidade, tensão e deformação de ruptura e tenacidade para as semi-IPN, contendo ou não estabilizantes e envelhecidas ou não por 24 h a 80 °C. Com o envelhecimento, o módulo de elasticidade das amostras contendo ou não estabilizantes aumenta ligeiramente. No entanto, após o envelhecimento a 80 °C, as amostras sem estabilizante tornaram-se ligeiramente menos tenazes que as estabilizadas.

Os mesmos materiais foram submetidos a análise termogravimétrica sob fluxo de ar sintético (Fig. 4). Verificou-se que tanto o PPI como o EPDM se decompõem a temperaturas mais baixas, comparados aos termogramas feitos sob argônio. A perda de massa máxima ocorre em 378 °C para o EPDM e 423 °C para o PPI. Nesses casos, o EPDM não deixa resíduos

e o PPI deixa um resíduo de aproximadamente 10%. Sob fluxo de argônio, a temperatura de perda de massa máxima para o PPI foi 466 °C e para o EPDM puro foi 470 °C. Sob fluxo de ar sintético, todos os semi-IPN deixaram um resíduo de aproximadamente 30%, coerente com o teor de sílica e caolim presente nas matrizes. É bastante nítida a ocorrência dos processos de degradação do PPI e da borracha. Para os semi-IPN não envelhecidos, as temperaturas em que ocorrem perda de massa máxima foram respectivamente 370 e 383 °C para amostras sem e com estabilizantes. Para as semi-IPN envelhecidas, essas temperaturas foram 326 e 332 °C para amostras sem e com estabilizantes, respectivamente.

Nas amostras não envelhecidas e sem estabilizantes, tanto sob fluxo de argônio como de ar sintético, verificou-se que a presença de PPI (ou, indiretamente, o tratamento da matriz com oxidante) causa uma pequena diminuição da temperatura de perda de massa máxima do EPDM. Sob argônio, a temperatura foi 466 e 470 °C para as semi-IPN e para o EPDM, respectivamente. Sob ar sintético, ficou a 370 e 378 °C para o semi-IPN e para as EPDM, respectivamente. Isso parece ter sido evitado no caso das amostras contendo estabilizantes e não envelhe-

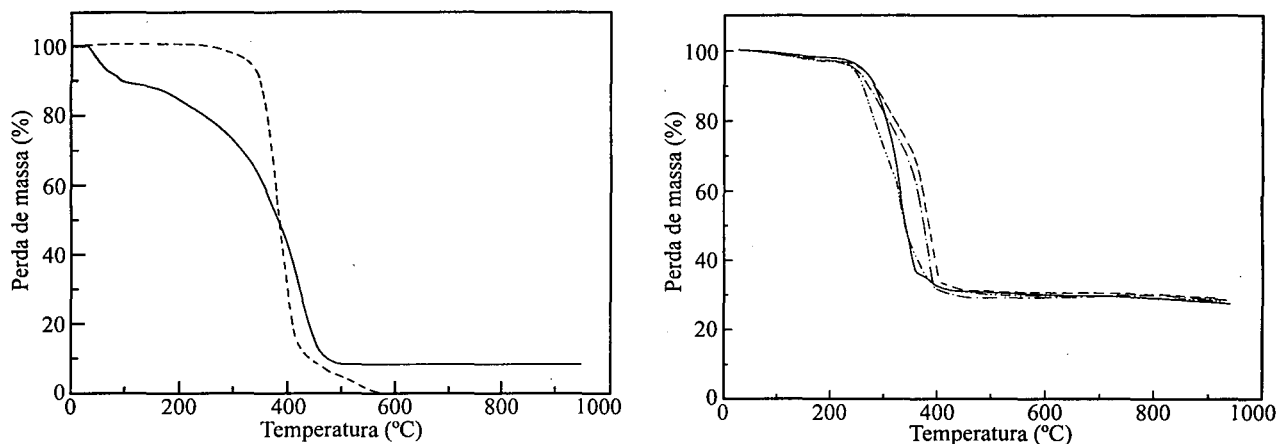


Figura 4. a) Termogramas para PPI (-) e EPDM (---) puros. b) Termogramas para semi-IPN de PPI/EPDM sem estabilizante e não envelhecidas (----), sem estabilizante envelhecido (-), estabilizado e não envelhecido (-.-.-) e estabilizadas e envelhecidas (-.-.-). Fluxo de ar sintético.

cidas. Nesses casos, a temperatura de perda de massa máxima é praticamente a mesma para o EPDM e para as semi-IPN (fluxo de argônio = 470 °C para EPDM e para semi-IPN; fluxo de ar sintético = 378 e 383 °C para EPDM e para semi-IPN, respectivamente). Cabe ressaltar que os valores de temperatura de perda de massa máxima são próximos, podendo estar dentro do erro experimental, e mostram que a presença de Tinuvin e Irganox não contribui significativamente para uma estabilização das semi-IPN. É interessante analisar também a temperatura em que a perda de massa máxima começa a ocorrer, T_i . Independentemente da presença ou não dos estabilizantes e do envelhecimento ou não das semi-IPN T_i é praticamente a mesma. A T_i varia dependendo do gás de purga usado durante a análise. Sob fluxo de argônio, a T_i das semi-IPN foi próxima para o EPDM puro (T_i é aproximadamente igual a 420 °C). Sob fluxo de ar sintético, a T_i é menor para as semi-IPN ($T_i \approx 250$ °C) comparada ao EPDM puro ($T_i \approx 300$ °C), mostrando que a presença do PPI (ou, indiretamente, o tratamento da matriz com o oxidante) pode prejudicar a estabilidade térmica da fase elastomérica.

Conclusões

Este trabalho teve como meta principal a preparação de materiais constituídos de polipirrol e borracha de EPDM. A partir da oxidação química do monômero em matrizes de borracha de EPDM, foi possível obter materiais condutores e com propriedades mecânicas de um elastômero. Foram empregados dois métodos básicos de preparação. O primeiro consistiu em incorporar o agente oxidante na forma de pó à borracha por mistura mecânica em um misturador de dois rolos, e exposição das matrizes aos vapores de pirrol. Foram obtidas blendas com propriedades mecânicas, composição, condutividade elétrica e morfologia dependentes da granulometria do oxidante incorporado.

No segundo método de preparação, a borracha foi vulcanizada e intumescida com um bom solvente contendo o agente oxidante dissolvido. O tratamento destas matrizes com pirrol originou materiais semelhantes a redes semi-interpenetrantes, semi-IPN. A condutividade elétrica das semi-IPN foi praticamente independente do grau de reticulação da matriz e da concentração da solução contendo o oxidante com a qual esta foi intumescida. O método permitiu a incorporação de cargas de enchimento e reforço à bor-

racha. A partir dessas matrizes foram obtidas semi-IPN de PPI/EPDM com propriedades mecânicas similares às da borracha vulcanizada e com o mesmo teor de cargas.

Ambos os métodos oferecem a possibilidade de preparação em larga escala de materiais com propriedades únicas que podem encontrar aplicação nos setores de proteção antiestática de circuitos eletrônicos e absorção de microondas. Blendas e semi-IPN de PPI/EPDM apresentaram uma absorção percentual de microondas de cerca de 85% na faixa de 10-13 GHz. Para finalidades de defesa esses materiais são deficientes, porque deveriam absorver pelo menos 80% da radiação numa maior faixa de frequência (5-15 GHz). No entanto, esses materiais são bastante leves se comparados às proteções metálicas geralmente usadas (densidade aproximadamente igual à da borracha, 0,84 g.cm⁻³). Essa característica é fundamental, dependendo das aplicação a que se destinam.

Agradecimentos

A M.L. Gregório, do IPqM, e E.P. Caetano, do CBPF, Rio de Janeiro, pelos ensaios de absorção de microondas e espectroscopia Mossbauer, respectivamente. R.A. Zoppi agradece à FAPESP (Proc. 91/3650-5).

Referências Bibliográficas

1. Alper, J.; Nelson, G.L., "Polymeric Materials Chemistry for the Future", American Chemical Society, Washington (1989).
2. De Paoli, M.-A.; Menescal, R.K., Quím. Nova, 9, 133-140, (1986).
3. Bhattacharya, S.K., "Metal-Filled Polymers Properties and Applications", Marcel Dekker Inc., Nova York (1986).
4. Aulas, F.; Protard, O., "Les polymères conducteurs", Estudo 139, Centro de Prospectivas e Estudos do Ministério da Pesquisa e Tecnologia, Aditech, França (1990).
5. Zoppi, R.A.; De Paoli, M.-A., Quím. Nova, 16, 560-569 (1993).
6. Geniès, E.M., Caoutchoucs & Plastiques, 717, 65-70 (1992).
7. Beyer, G., Polymer News, 18, 325-327 (1993).

8. Hotta, S.; Rughooputh, S.D.D.V.; Heeger, A.J.; Wudl, F., *Macromolecules*, 20, 212-215 (1987).
9. Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 48, 91-97 (1992).
10. Peres, R.C.D.; Pernaut, J.M.; De Paoli, M.-A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 29, 225-231 (1991).
11. Patil, A.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1858-1859 (1987).
12. De Paoli, M.-A.; Waltman, R.J.; Diaz, A.; Bargon, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1015-1016 (1984).
13. Niwa, O.; Tamamura, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 817-818 (1984).
14. Uosaki, K.; Okazaki, K.; Kita, H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28, 399-409 (1990).
15. Lindsey, S.; Street, B., *Synth. Met.*, 10, 67-69 (1984/85).
16. Tassi, E.L.; De Paoli, M.-A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 155-156 (1990).
17. Tassi, E.L.; De Paoli, M.-A.; Panero, S.; Scrosati, B., *Polymer*, 35, 565-572 (1994).
18. Zoppi, R.A.; De Paoli, M.-A., *J. Electroanal. Chem.*, 290, 275-282 (1990).
19. Zoppi, R.A.; De Paoli, M.-A., *Polymer*, 33, 4611-4616 (1992).
20. Maia, D.J.; De Paoli, M.-A., *J. Mater. Chem.*, 4, 1799-1803 (1994).
21. Bi, X.; Pei, Q., *Synth. Met.*, 22, 145-156 (1987).
22. Naarman, H., *Patente alemã*, DE 37 05 647 A1 (1988).
23. Kathirgamanathan, P.; Boland, B., *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2815-2818 (1993).
24. Naarman, H.; Strohrriegel, P., "Conducting and Photoconducting Polymers" in "Handbook of Polymer Synthesis", Part B, H.R. Kricheldorf (ed.), Marcel Dekker Inc., Nova York (1992).
25. Street, G.B., "Polypyrrole from Powders to Plastics" in "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skothein (ed.), Marcel Dekker Inc., Nova York, vol. 1 (1986).
26. Bjorklund, R.B.; Liedberg, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1293-1294 (1986).
27. French, M.A.; Billingham, N.C.; Armes, S.P., *Synth. Met.*, 55-57, 3556-3561 (1993).
28. Armes, S.P.; Aldissi, M., *Synth. Met.*, 37, 137-144 (1990).
29. Beadle, P.M.; Rowan, L.; Mykytiuk, J.; Billingham, N.C.; Armes, S.P., *Polymer*, 34, 1561-1563 (1993).
30. Armes, S.P.; Aldissi, M., *Polymer*, 31, 569-574 (1990).
31. Pouzet, S.; LE Bolay, N.; Ricard, A.; Jousse, F., *Synth. Met.*, 55-57, 1079-1084 (1993).
32. Jousse, F.; Deleuze, C.; Olmedo, L., *J. Chim. Phys.*, 89, 1143-1148 (1992).
33. Yang, S.; Ruckenstein, E., *Synth. Met.*, 60, 249-254 (1993).
34. Ruckenstein, E.; Yang, S., *Polymer*, 34, 4655-4660 (1993).
35. Yassar, A.; Roncali, J.; Garnier, F., *Polym. Commun.*, 28, 103-104 (1987).
36. Yoshino, K.; Morita, S.; Yin, X.H.; Onoda, M.; Yamamoto, H.; Watanuki, T.; Isa, I., *Synth. Met.*, 55-57, 3562-3565 (1993).
37. Yoshino, K.; Yin, X.H.; Morita, S.; Nakanishi, Y.; Nakagawa, S.; Yamamoto, H.; Watanuki, T.; Isa, I., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 979-981 (1993).
38. Dijk, H.V.; Aagaard, O.; Schellekens, R., *Synth. Met.*, 55-57, 1085-1090 (1993).
39. Ratcliffe, N.M., *Synth. Met.*, 38, 87-92 (1990).
40. Ratcliffe, N.M., *Anal. Chim. Acta*; 239, 257-262 (1990).
41. Berdjane, Z.; Rueda, D.R.; Balta-Calleja, F.J., *Synth. Met.*, 55-57, 1153-1158 (1993).
42. Gregory, R.V.; Kimbrell, W.C.; Kuhn, H.H., *Synth. Met.*, 28, C823-C835 (1989).
43. Hearn, M.J.; Fletcher, I.W.; Church, S.P.; Armes, S.P., *Polymer*, 34, 262-266 (1993).
44. Ruckenstein, E.; Chen, J.H., *Polymer*, 32, 1230-1235 (1991).
45. Novak, P.; Ingnas, O.; Bjorklund, R., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1341-1345 (1987).
46. Han, J.H.; Motobe, T.; Whang, Y.E.; Miyata, S., *Synth. Met.*, 45, 261-264 (1991).

47. Iyoda, T.; Ohtani, A.; Honda, K.; Shimidzu, T., *Macromolecules*, 23, 1971-1976 (1990).
48. Dubitsky, Y.A.; Zhubanov, B.A., *Synth. Met.*, 53, 303-307 (1993).
49. Kelkar, D.S.; Bhat, N.V., *Polymer*, 34, 986-989 (1993).
50. Morita, M.; Hashida, I.; Nishimura, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 1639-1650 (1988).
51. Cai, Z.; Martin, C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 4138-4139 (1989).
52. Lawson, D.R.; Liang, W.; Martin, C.R., *Chem. Mater.*, 5, 400-402 (1993).
53. Martin, C.R.; Liang, W.; Menon, V.; Parthasarathy, R.; Parthasarathy, A., *Synth. Met.*, 55-57, 3766-3773 (1993).
54. Chan, H.S.O.; Hor, T.S.A.; Ho, P.K.H.; Tan, K.L.; Tan, B.T.G., *J. Macromol. Sci.- Chem.*, A27, 1081-1094 (1990).
55. Bjorklund, R.B.; Lundstrom, I., *J. Electron. Mater.*, 13, 211-230 (1984).
56. Bocchi, V.; Gardini, G.P.; Rapi, S., *J. Mater. Sci. Lett.*, 6, 1283-1284 (1987).
57. Wong, P.T.C.; Chambers, B.; Anderson, A.P.; Wright, P.V., *Electron. Lett.*, 28, 1651-1653 (1992).
58. Ruckenstein, E.; Park, J.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 925-934 (1991).
59. Park, J.S.; Ruckenstein, E., *J. Electron. Mater.*, 21, 205-215 (1992).
60. Zinger, B.; Kijel, D., *Synth. Met.*, 41, 1013-1023 (1991).
61. Rector, L.P.; De Groot, D.C.; Schindler, J.L.; Marks, T.J.; Carr, S.H., *Synth. Met.*, 41-43, 935-939 (1991).
62. Rector, L.P., *Diss. Abstr. Inter.*, 52, 2733-B (1991).
63. Li, C.; Song, Z., *Synth. Met.*, 40, 23-28 (1991).
64. Li, C.; Song, Z., *Synth. Met.*, 45, 221-225 (1991).
65. Chen, Y.; Qian, R.; Li, G.; Li, Y., *Polym. Commun.*, 32, 189-192 (1991).
66. Byun, S.W.; Im, S.S., *Synth. Met.*, 55-57, 3501-3506 (1993).
67. Kang, T.J.; Miyata, S.; Miyaki, Y., *Polym. Bull.*, 31, 593-599 (1993).
68. Sata, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1122-1124 (1993).
69. Sata, T.; Kishimoto, F.; Ogura, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1159-1160 (1993).
70. Kathirgamanathan, P., *Adv. Mater.*, 5, 281-283 (1993).
71. Matencio, T.; Mano, V.; Felisberti, M.I.; De Paoli, M.-A., *Electrochim. Acta*, 39, 1393-1400 (1994).
72. Ueno, T.; Arntz, H.-D.; Flesch, S.; Bargon, J., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A25, 1557-1573 (1988).
73. Yosomiya, R.; Hirata, M.; Haga, Y.; An, H.; Seki, M., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 697-701 (1986).
74. Ojio, T.; Miyata, S., *Polym. J.*, 18, 95-98 (1986).
75. Pron, A.; Zagorska, M.; Fabianowski, W.; Raynor, J.B.; Lefrant, S., *Polym. Commun.*, 28, 193-195 (1987).
76. Pron, A.; Fabianowski, W.; Budrowski, C.; Raynor, J.B.; Kucharski, Z.; Suwalski, J.; Lefrant, S.; Fatseas, G., *Synth. Met.*, 18, 49-52 (1987).
77. Jousse, F.; Olmedo, L., *Synth. Met.*, 41-43, 385-388 (1991).
78. Makhlouki, M.; Morsli, M.; Bonnet, A.; Conan, A.; Bernede, J.C.; Lefrant, S., *J. Chim. Phys.*, 89, 1155-1160 (1992).
79. Makhlouki, M.; Morsli, M.; Bonnet, A.; Conan, A.; Pron, A.; Lefrant, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 443-446 (1992).
80. Makhlouki, M.; Bernede, J.C.; Morsli, M.; Bonnet, A.; Conan, A.; Lefrant, S., *Synth. Met.*, 62, 101-106 (1994).
81. Mohammadi, M.; Lundstrom, I.; Inganas, O.; Salaneck, W.R., *Polymer*, 31, 395-399 (1990).
82. Mohammadi, M.; Lundstrom, I.; Inganas, O., *Synth. Met.*, 41-43, 381-384 (1991).
83. Bhat, N.V.; Sundaresan, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1173-1178 (1989).
84. Bhat, N.V.; Sundaresan, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 1615-1622 (1991).
85. Tieke, B.; Gabriel, W., *Polymer*, 31, 20-23 (1990).

86. Rabek, J.F.; Lucki, J.; Kereszti, H.; Krische, B.; Qu, B.J.; Shi, W.F., *Synth. Met.*, 45, 335-351 (1991).
87. Radhakrishnan, S.; Saini, D.R., *Synth. Met.*, 58, 243-255 (1993).
88. Lee, K.I.; Jopson, H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 4, 375-378 (1983).
89. Patil, A.O.; Datta, S.; Lundberg, R.D., *Polym. Prepr.*, 31, 456-457 (1990).
90. Yoshino, K.; Onoda, M.; Sugimoto, R., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L2034-L2036 (1988).
91. Mori, K.; Konno, T.; Oishi, Y.; Satodate, K.; Kumagai, N.; Tanno, K., *Chem. Abstr.*, 116, P175857a (1992).
92. Mori, K.; Oishi, Y.; Hirahara, H.; Kumagai, N.; Tanno, K., *Rubber Chem. Tech.*, 66, 806-816 (1993).
93. G.V. Strate "Ethylene-Propylene Elastomers" in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz (eds.), 2a ed., John Wiley & Sons, Nova York, vol. 6 (1987).
94. Coleman, L.B., *Rev. Sci. Instrum.*, 46, 1125-1126 (1975).
95. Zoppi, R.A.; Felisberti, M.I.; De Paoli, M.-A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, 32, 1001-1007 (1994).
96. Niwa, O.; Kakuchi, M.; Tamamura, T., *Polym. J.*, 19, 1293-1301 (1987).
97. Zoppi, R.A.; Felisberti, M.I.; De Paoli, M.-A., *Congresso Brasileiro de Polímeros II, out/1993, São Paulo, Anais, vol. 1, ABPol*, 608 p. 166-171.
98. Zoppi, R.A.; De Paoli, M.-A., *17a Reunião Anual da SBQ, mai/1994, Caxambu, Anais, SBQ, QM-67.*
99. *Apostila do Curso de Planejamento Experimental e Tratamento de Dados Químicos, oferecido pelo IQ-UNICAMP, 2o semestre de 1992, ministrado pelo Prof. R.E. Bruns.*
100. Zoppi, R.A.; De Paoli, M.-A., *2. Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, 4o. Simpósio Latino-Americano de Polímeros, VI International Macromolecular Colloquium, set/1994, Gramado, Anais, vol. 1, ABPol*, 640 p., 238-240.
101. Os programas FATORIAL E MODREG podem ser obtidos no IQ da UNICAMP, com o Prof. R.E. Bruns do Departamento de Físico-Química.
102. Chan, M.G., "Metal Deactivators" in "Oxidation Inhibition in Organic Materials", Cap. 7, J. Pospisil, P.P. Klemchuk (ed.), CRC Press Inc., Florida, vol. 1 (1990).
103. Armes, S.P.; Aldissi, M., *Synth. Met.*, 37, 137-144 (1990).
104. Guzzo, M.; De Paoli, M.-A., *Polym. Deg. & Stab.*, 36, 169-172 (1992).
105. Guzzo, M.; De Paoli, M.-A., *Polym. Deg. & Stab.*, 38, 41-45 (1992).
106. Truong, V.-T., *Synth. Met.*, 52, 33-44 (1992).
107. Thièblemont, J.C.; Planche, M.F.; Pètrescu, C.; Bouver, J.M.; Bidan, G., *Polym. Deg. Stab.*, 43, 293-298 (1994).
108. Gazotti Jr., W.A.; Juliano, V.F.; De Paoli, M.-A., *Polym. Deg. & Stab.*, 42, 317-321 (1993).