

UFMG-ICEx/DQ.346
T.105

Clascídia Aparecida Furtado

**POLÍMEROS CONDUTORES IÔNICOS DE MATRIZ
POLI(TETRAMETILENO GLICOL)**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte - fevereiro de 1998

Furtado, Clascidia Aparecida
F992p Polímeros condutores iônicos de matriz poli(tetrametileno
1998 glicol). - Belo Horizonte: UFMG/ICEx/Química, 1998.
T 126p.: il.

**Orientadora: Glaura Goulart Silva, co-orientador: José
Caetano Machado**

Tese UFMG/ICEx/Química

1. Físico-Química - síntese e caracterização de materiais 2.

Físico-Química - propriedades térmicas, elétricas e estruturais

3. Polímeros Condutores Iônicos

I-Título II-Autor III-Orientador

CDU

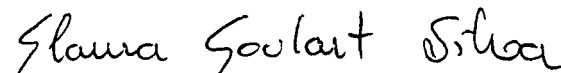


Departamento de Química, ICEx.
Curso de Pós-graduação em Química
31270-901 Belo Horizonte MG
Tel: 031-4995731
Fax: 031-4995700
End. El: pgquimic@apolo.qui.ufmg.br


“Polímeros Condutores Iônicos de Matriz Poli(Tetrametileno Glicol)”

Clascídia Aparecida Furtado

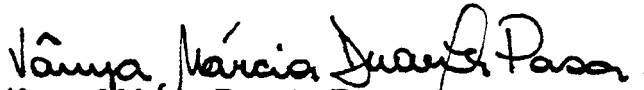
Tese aprovada pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



Glaucia Goulart Silva (Orientadora)
Departamento de Química - UFMG


Marco Aurélio De Paoli
Instituto de Química - UNICAMP


Cláudio Gouvêa dos Santos
Departamento de Química - UFOP


Roberto Luiz Moreira
Departamento de Física - ICEx - UFMG


Vânia Márcia Duarte Pasa
Departamento de Química - UFMG


José Caetano Machado
Departamento de Química - ICEx - UFMG

Belo Horizonte, 19 de fevereiro de 1998

Esta tese foi realizada sob a orientação da
Profa. Glaura Goulart Silva e co-orientação
do ***Prof. José Caetano Machado***.

Ao “meu cunhado”.

Este trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Materiais e de Espectroscopia de Aniquilação de Póstron do DQ/ICEx-UFMG e no Laboratório de Espectroscopia Raman do DF/ICEx-UFMG, com a colaboração do Prof. Marcos Assunção Pimenta.

Agradecimentos especiais às pessoas que contribuíram para este trabalho:

Profª. Glaura Goulart Silva e Prof. José Caetano Machado, pela fiel e verdadeira orientação deste trabalho e pelo exemplo de profissionalismo, dedicação e entusiasmo por aquilo que fazem;

Prof. Marcos Assunção Pimenta, pela imprescindível colaboração nas medidas de espectroscopia Raman e nas discussões do trabalho;

Profs. Jean Michel Pernault, Welington Ferreira de Magalhães e Arilza Oliveira Porto, pela atenção e pelas discussões sempre proveitosas;

Profª. Maria Irene Yoshida, pelas medidas de termogravimetria dos sistemas líquidos;

Direção do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN, que, através da sua política de formação e treinamento de pessoal, permitiu a conclusão deste trabalho; e ao Waldemar Macedo, pela sua compreensão e incentivo;

Colegiado de Pós-graduação do Depto. de Química da UFMG e, em especial à Paulete e à Cristina;

Banca examinadora, constituída pelo Dr. Marco-Aurélio De Paoli, Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos, Dr. Roberto Luiz Moreira e Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa, pelas valiosas contribuições;

Patterson, Raigna, Adelina, Larissa, Alessandra, Adriana, Nelsinho e Hállen pela ajuda braçal nas horas do sufoco; ao pessoal dos labs. 217 e 149 pelo agradável convívio;

Orgãos de fomento: CNPq, pela bolsa concedida, FAPEMIG e PADCT, pelos recursos financeiros fornecidos a projetos para aquisição de equipamentos, materiais e serviços;

Minha família, meus amigos, Rô.

ÍNDICE

Abreviaturas

Resumo

Abstract

Introdução.....	1
1 - Eletrólitos Poliméricos.....	1
<i>Conceito.....</i>	<i>1</i>
<i>Condutividade Iônica.....</i>	<i>3</i>
<i>Estrutura.....</i>	<i>5</i>
<i>Aplicação.....</i>	<i>7</i>
2 - Objetivos do Trabalho Atual.....	9
Referências.....	10
Capítulo I - Estudo de Eletrólitos Poliméricos Líquidos baseados no Poliéter PTMG.....	12
1 - Obtenção dos Eletrólitos.....	13
1.1 - Polímeros e Sal.....	13
1.2 - Determinação da Massa Molar Média.....	14
1.3 - Preparação dos Eletrólitos.....	16
2 - Estudos das Propriedades Térmicas.....	17
2.1 - Estabilidade Térmica.....	17
2.2 - Transições de Fase.....	22

3 - Espalhamento Raman	26
3.1 - Interação íon-íon.....	28
3.2 - Interação íon-polímero.....	33
4 - Estudo das Propriedades Elétricas	33
5 - Conclusões	35
Referências	36
Capítulo II - Estudo de Eletrólitos Poliméricos Sólidos Baseados em Poliuretana de PTMG/PEG	38
1 - Obtenção das amostras	40
1.1- Síntese do Polímero.....	40
1.2- Caracterização do Polímero.....	42
1.2.1- Espectroscopia na região do IV.....	42
1.2.2- Comportamento Térmico.....	42
1.2.2.1- Termogravimetria.....	42
1.2.2.2- Calorimetria Exploratória Diferencial.....	44
1.3- Preparação de Eletrólitos.....	46
2 - Comportamento Térmico dos Eletrólitos	46
2.1 - Estabilidade Térmica.....	47
2.2 - Transições de Fase.....	49
3 - Interação Iônica	52
4 - Caracterização do Volume Livre Médio	55
5 - Condutividade Iônica	60
5.1 - Influência da História Térmica das Amostras.....	62
5.2 - Influência do Fator Geométrico.....	63
5.3 - Comportamento da Condutividade Iônica em Função da Temperatura.....	65
6 - Sumário dos Resultados e Conclusões	74

Referências.....	79
Apêndice A - Espectros de RMN¹H, RMN¹³C e IV.....	82
Apêndice B - Técnicas Utilizadas (breve descrição).....	87
1 - Cromatografia de Exclusão Estérica.....	87
2 - Análise Térmica.....	90
2.1- Termogravimetria.....	91
2.2- Calorimetria Exploratória Diferencial.....	92
3 - Espectroscopia de Impedância.....	94
4 - Espectroscopia Raman.....	99
5 - Espectroscopia de Aniquilação de Pósitron.....	101
Referências.....	104
Comunicação dos Resultados.....	106
1 - Publicação em Revista Internacional.....	106
2 - Publicações em Anais.....	106
3 - Comunicações em Congressos Internacionais.....	106
4 - Comunicações em Congressos Nacionais.....	107

Abreviaturas

EP: eletrólito polimérico

PTMG: poli(tetrametileno glicol)

PTMG/PEG: poli(tetrametileno glicol-co-etileno glicol)

PU(PTMG/PEG): poliuretana de poli(tetrametileno glicol-co-etileno glicol)

PU: poliuretana

POE: poli(óxido de etileno)

PEG: poli(etileno glicol)

OE: óxido de etileno

PEI: poli(etileno imina)

POP: poli(óxido de propileno)

PTHF: poli(tetrahydrofurano)

THF: tetrahydrofurano

CES: cromatografia de exclusão estérica

IV: infra-vermelho

RMN¹H: ressonância magnética nuclear protônica

RMN¹³C: ressonância magnética nuclear de ¹³C

TG: termogravimetria

DSC: calorimetria exploratória diferencial

EVMP: espectroscopia de vida média do pósitron

NC: número de coordenação

n: razão O/Li

\overline{M}_n : massa molar numérica média

\overline{M}_w : massa molar ponderal média

I: índice de polidispersão

T_{id}: temperatura de início de degradação

T_g : temperatura de transição vítrea

T_f : temperatura de fusão

ω : frequência angular ($2\pi f$)

$\Delta\omega$: intervalo de frequência angular (largura a meia altura da banda)

σ : condutividade iônica total

R_e : resistência do eletrólito

C_e : capacitância do eletrólito

R_i : resistência do eletrodo

C_i : capacitância do eletrodo

D-LAM: modo longitudinal acústico desordenado

V_f : volume livre

τ_3 : tempo de vida média do o-Ps

I_3 : intensidade de formação do o-Ps

Ps: positrônio

o-Ps: orto-positrônio

p-Ps: para-positrônio

Resumo

Primeiramente, eletrólitos poliméricos preparados pela dissolução do LiClO_4 em matrizes poliéteres de baixa massa molar (líquidas), poli(tetrametileno glicol), PTMG, e o seu copolímero com poli(etileno glicol), PTMG/PEG, foram caracterizados por espectroscopias de impedância e Raman, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria. Os sistemas PTMG/ LiClO_4 e PTMG/PEG/ LiClO_4 apresentaram valores máximos de condutividade iônica total da ordem de 10^{-4} e 10^{-3} S cm^{-1} , para concentrações próximas de 11 e 23 m/m (%) de sal, respectivamente. As amostras mais concentradas apresentaram associação iônica e a formação de um complexo cristalino polímero/sal. Os sistemas homopolímero/sal e copolímero/sal são termicamente estáveis até aproximadamente 140 e 260°C, respectivamente.

Em seguida, um elastômero de poliuretana linear sintetizado a partir do copolímero, foi utilizado como matriz na preparação de eletrólitos sólidos. O sistema PU(PTMG/PEG)/ LiClO_4 foi caracterizado por espectroscopia de vida média do pósitron, além das técnicas utilizadas com os materiais líquidos. Foram determinados volumes livres médios, na fase amorfa do material, entre 120 e 240 Å^3 , que possibilitam a condução iônica neste sistema. Valores de condutividade iônica total (σ) são da ordem de 4×10^{-6} S cm^{-1} , a 23°C, no intervalo de concentração entre 5 e 22 m/m (%) de sal. A variação de σ com o inverso da temperatura foi ajustada à relação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), indicando que o transporte iônico, neste sistema, está intimamente relacionado ao movimento das cadeias poliméricas. Associação iônica significativa e separação macroscópica de fases são verificadas, acima de 22 m/m (%) de sal. Estabilidade térmica foi verificada até cerca de 270°C. O sistema PU(PTMG/PEG)/ LiClO_4 mostra-se adequado para utilização como eletrólito sólido polimérico.

Abstract

Polymer electrolytes prepared with lithium perchlorate and low molecular weight poly(tetramethylene glycol) (PTMG) homopolymer, PTMG/poly(ethylene glycol) (PEG) copolymer and elastomers of linear polyurethane synthesized from PTMG/PEG [PU(PTMG/PEG)] were investigated.

PTMG/LiClO₄ and PTMG/PEG/LiClO₄ were characterized by complex impedance measurements, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. PU(PTMG/PEG)/LiClO₄ samples were characterized also by positron annihilation lifetime spectroscopy.

For the homopolymer (PTMG)/LiClO₄ system, our results show that the ionic conductivity at room temperature is lower than those reported for the well-studied PEG, while that for the copolymer (PTMG/PEG)/LiClO₄ system is similar (ca. 10⁻³ S cm⁻¹). The most concentrated samples have shown the presence of ionic association and of crystalline polymer-salt complexes for both polymer hosts.

Our elastomers of linear polyurethane PU(PTMG/PEG)/LiClO₄ present holes of free volume with mean size between 120 and 240 Å³. These values permit the ionic conduction in this system. The total ionic conductivity (σ) was found to be approximately 4x10⁻⁶ S cm⁻¹ at 23°C for all samples. The variation of σ with the inverse of the temperature was well fitted with the VTF equation. This behaviour indicates an ionic transport related to the chain-flexibility of the polymer host. The most concentrated samples showed significative ionic association and macroscopic phase segregation. Our samples are thermally stable up to 270°C in the concentration range studied. These results confirm the feasibility of using the PU(PTMG/PEG)/LiClO₄ system as solid state electrolytes.

INTRODUÇÃO

1 - Eletrólitos Poliméricos

Neste capítulo, buscar-se-á introduzir o tema de estudo central desta tese, a saber, a classe de materiais denominados Eletrólitos Poliméricos. Para tal, será apresentada uma revisão de alguns aspectos relativos ao fenômeno da condutividade em polímeros sólidos, assim como algumas informações sobre a estrutura e as aplicações destes materiais. Podem ser encontrados, atualmente, textos de revisão bastante completos e didáticos sobre estes sistemas na literatura (como serão citados a seguir nas referências 3 a 6 por exemplo). Após esta introdução serão explicitados os objetivos perseguidos neste trabalho.

Conceito

A formação de complexos eletrólitos “secos” (sem o uso de solventes) entre polímeros e sais inorgânicos é um fenômeno relativamente novo, cuja existência e importância tem sido considerada somente a partir da década de 70, após os trabalhos pioneiros de Wright^[1] e M. Armand e cols.^[2a, 2b], motivados pela potencial utilização destes materiais em sistemas de estocagem e conversão de energia^[3]. Nestes sistemas binários polímero/sal, a macromolécula atua como solvente para um sal, que se torna parcialmente dissociado na matriz, levando a um comportamento de eletrólito.

A formação destes sistemas eletrólitos é controlada primeiramente pelo poder de solvatação do cátion pela matriz polimérica e pela energia de rede do sal. As interações polímero/sal devem superar não só esta última, mas também a perda em entropia conformacional, quando a cadeia polimérica se orienta para formar uma estrutura mais rígida quando complexada. Para isso, além da macromolécula ter que apresentar, na cadeia principal, heteroátomos (-O, -S, -N, -P) ou grupos com suficiente poder de doar elétrons para coordenar cátions (ácidos de Lewis), deve haver uma distância aceitável entre os centros de coordenação

INTRODUÇÃO

1 - Eletrólitos Poliméricos

Neste capítulo, buscar-se-á introduzir o tema de estudo central desta tese, a saber, a classe de materiais denominados Eletrólitos Poliméricos. Para tal, será apresentada uma revisão de alguns aspectos relativos ao fenômeno da condutividade em polímeros sólidos, assim como algumas informações sobre a estrutura e as aplicações destes materiais. Podem ser encontrados, atualmente, textos de revisão bastante completos e didáticos sobre estes sistemas na literatura (como serão citados a seguir nas referências 3 a 6 por exemplo). Após esta introdução serão explicitados os objetivos perseguidos neste trabalho.

Conceito

A formação de complexos eletrólitos “secos” (sem o uso de solventes) entre polímeros e sais inorgânicos é um fenômeno relativamente novo, cuja existência e importância tem sido considerada somente a partir da década de 70, após os trabalhos pioneiros de Wright^[1] e M. Armand e cols.^[2a, 2b], motivados pela potencial utilização destes materiais em sistemas de estocagem e conversão de energia^[3]. Nestes sistemas binários polímero/sal, a macromolécula atua como solvente para um sal, que se torna parcialmente dissociado na matriz, levando a um comportamento de eletrólito.

A formação destes sistemas eletrólitos é controlada primeiramente pelo poder de solvatação do cátion pela matriz polimérica e pela energia de rede do sal. As interações polímero/sal devem superar não só esta última, mas também a perda em entropia conformacional, quando a cadeia polimérica se orienta para formar uma estrutura mais rígida quando complexada. Para isso, além da macromolécula ter que apresentar, na cadeia principal, heteroátomos (-O, -S, -N, -P) ou grupos com suficiente poder de doar elétrons para coordenar cátions (ácidos de Lewis), deve haver uma distância aceitável entre os centros de coordenação

(baseados no POE modificado de forma a se tornar mais amorfo) permaneçam os mais indicados para aplicação tecnológica, uma grande variedade de sais pode ser conjugada a uma série de polímeros contendo unidades solvatantes, como -O-, -S-, =N-, =P-, O=C-N=, -C≡N, para a preparação de novos materiais ou aperfeiçoamento dos já existentes.

Condutividade Iônica

Todos os complexos formados entre sais e polímeros solvatantes exibem algum grau de condutividade iônica (FIG. 2). À temperatura ambiente, os valores são, usualmente, no mínimo duas ordens de grandeza menores que aqueles de soluções orgânicas, como carbonato de etileno/LiClO₄ e carbonato de propileno/LiClO₄; mas, a 80-120°C, os polímeros alcançam valores de condutividade em torno de 10⁻³ S cm⁻¹, ocasionados somente pelo movimento iônico, sem uma contribuição apreciável de elétrons.

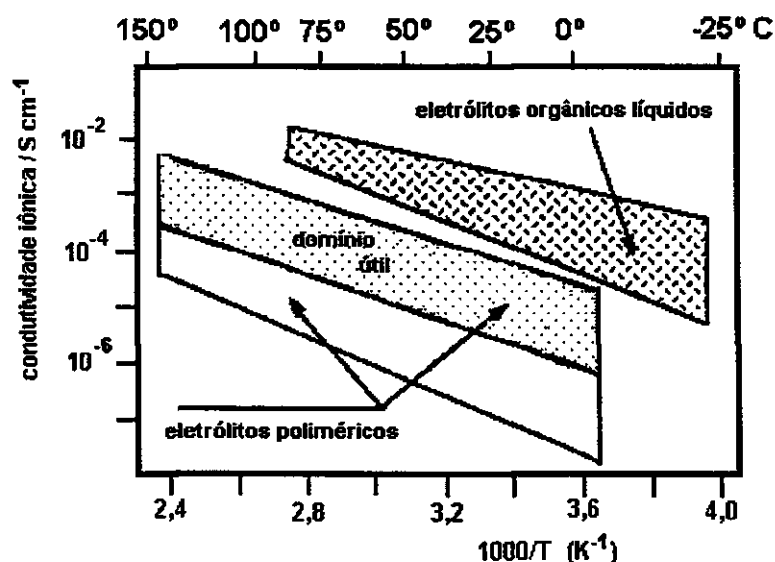


FIG. 2. Valores de condutividade iônica total, em função da temperatura, em coordenadas de Arrhenius, para eletrólitos poliméricos (ref. 6).

Um aspecto chave no comportamento dos eletrólitos poliméricos (EP's) é a restrição da condutividade ao domínio amorfo do polímero, acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g). Este resultado foi obtido em estudos de RMN de sólidos, relativos à influência das diferentes fases sobre as propriedades de condução iônica dos EP's, por

(baseados no POE modificado de forma a se tornar mais amorfo) permaneçam os mais indicados para aplicação tecnológica, uma grande variedade de sais pode ser conjugada a uma série de polímeros contendo unidades solvatantes, como -O-, -S-, =N-, =P-, O=C-N=, -C≡N, para a preparação de novos materiais ou aperfeiçoamento dos já existentes.

Condutividade Iônica

Todos os complexos formados entre sais e polímeros solvatantes exibem algum grau de condutividade iônica (FIG. 2). À temperatura ambiente, os valores são, usualmente, no mínimo duas ordens de grandeza menores que aqueles de soluções orgânicas, como carbonato de etileno/LiClO₄ e carbonato de propileno/LiClO₄; mas, a 80-120°C, os polímeros alcançam valores de condutividade em torno de 10⁻³ S cm⁻¹, ocasionados somente pelo movimento iônico, sem uma contribuição apreciável de elétrons.

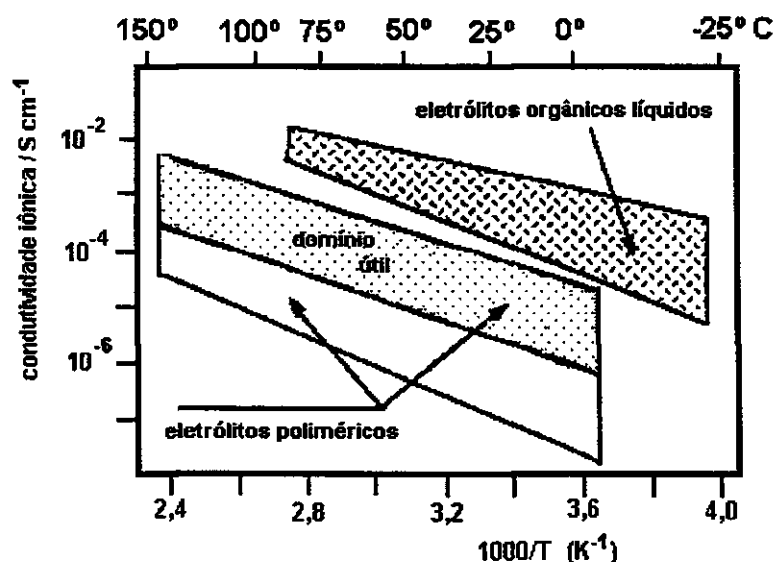


FIG. 2. Valores de condutividade iônica total, em função da temperatura, em coordenadas de Arrhenius, para eletrólitos poliméricos (ref. 6).

Um aspecto chave no comportamento dos eletrólitos poliméricos (EP's) é a restrição da condutividade ao domínio amorfo do polímero, acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g). Este resultado foi obtido em estudos de RMN de sólidos, relativos à influência das diferentes fases sobre as propriedades de condução iônica dos EP's, por

Berthier e cols^[7]. Em outras palavras, o movimento iônico está estritamente correlacionado ao movimento segmentacional do polímero que, por sua vez, é facilitado por uma baixa energia de rotação dos átomos e uma alta flexibilidade das ligações da cadeia principal. Segundo os estudos de Besner e Prud'homme^[8], para o sistema POE_nMX (M = cátion metálico, X = ânion), a energia de ligação OE-cátion é inversamente proporcional ao número de coordenação (NC). Para OE/M = 8, a condutividade, a temperaturas reduzidas a T - T_g, é diretamente proporcional ao NC e esta relação direta é interpretada em termos de uma estrutura iônica que consiste de íons rodeados por uma atmosfera iônica de sinal oposto. A condução parece ocorrer através de troca das unidades OE solvatantes, a uma taxa determinada pelo movimento segmentacional das cadeias de POE e pela energia de ligação OE-cátion. Interações íon-íon também são importantes, a julgar pelo decréscimo da condutividade com o aumento da concentração de sal, relatado por estes autores para o sistema POE-LiSCN.

O mecanismo do transporte de carga iônica para sistemas poliméricos representa uma situação intermediária entre líquidos e sólidos^[6] (FIG. 3).

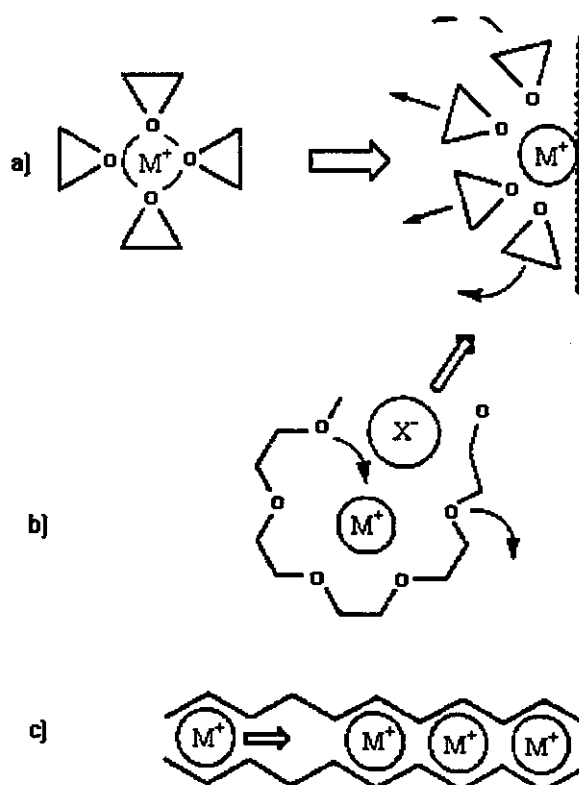


FIG. 3: Modelos esquemáticos para mecanismos de condução: a) em líquidos, b) em polímeros, c) em sólidos cristalinos.

Em líquidos, a reorientação dos solventes é também necessária para facilitar os processos de difusão e migração, mas as entidades em questão são os íons solvatados e, em sólidos, como a β -alumina e AgI, ou vidros, íons residem em poços potenciais e esperam adquirir energia suficiente, através da ativação térmica, para sobrepor a barreira de energia. Tais movimentos correspondem ao deslocamento de “íons livres”, já que os outros componentes da rede estão estritamente imóveis. No caso dos polímeros, os sítios solvatantes estão covalentemente unidos por ligações flexíveis, mas um deslocamento líquido do ligante com os íons sobre distâncias macroscópicas é proibido, especialmente em se tratando de redes tridimensionais. O movimento segmentacional das cadeias no estado elastomérico (acima de T_g) é formalmente comparado a um estado líquido. O mecanismo de condutividade procede via um processo de solvatação-dessolvatação ao longo das cadeias, como esquematizado na FIG. 3b. A esfera de coordenação do cátion compreende o ânion (pares iônicos) e o segmento doador da cadeia (3 para o Li, 4 para o K)^[9]. Quando o movimento segmentacional da cadeia permite a substituição do sítio do ânion por um ligante vizinho adicional, os pares carregados são separados e se movem em direção oposta. Uma questão interessante é a existência de uma transição de um mecanismo de condução típico de líquidos àquele típico de polímeros, quando a massa molar do solvente aumenta, por exemplo, numa série de POE. Há indicação de que este fenômeno é observado para massas a partir de $10^3 - 10^4$, quando do início do emaranhamento das cadeias^[4].

Estrutura

Sistemas altamente amorfos, à temperatura ambiente, em que as espécies iônicas se encontram amplamente dissociadas, e dimensionalmente estáveis são eletrólitos poliméricos sólidos promissores.

A necessidade do polímero hospedeiro estar acima da sua T_g , a fim de possibilitar o deslocamento iônico, implica na escolha de ligações flexíveis e interações intercadeia fracas. Assim, ligações de hidrogênio (álcoois) ou grupos dipolares fortes (amidas), que aumentam a T_g do polímero, não são favoráveis. O melhor compromisso, em termos de polaridade, aparece com os poliéteres ou poliaminas, como mostrado anteriormente na FIG. 1.

Entretanto, há indicações de que as unidades de sal solvatadas agregam-se em dímeros ou trímeros, como mostrado na FIG. 4, atuando assim como um reticulador temporário das cadeias poliméricas^[10]. O aumento da concentração de sal resulta em um enrijecimento das cadeias (T_g aumenta) que, adicionado a um aumento na associação iônica, contrabalança o efeito favorável do número maior de portadores de carga potenciais, acima de uma concentração ótima.

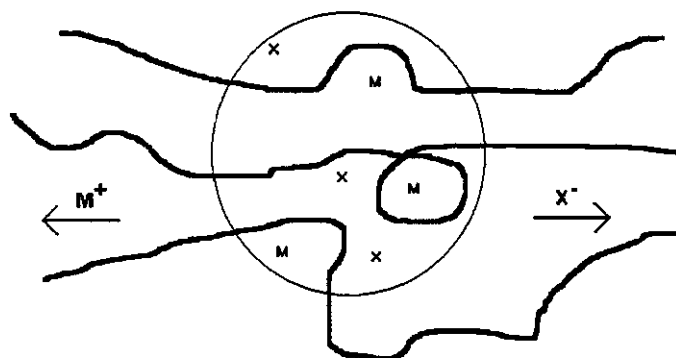


FIG. 4: Modelo para "clusters" iônicos em complexo polímero/sal [ref. 6].

Além disso, polímeros podem formar cristalitos, quando uma simetria suficiente existe ao longo das cadeias. Este é o caso para o POE, que, com massa molar de cerca de 2×10^4 , é cerca de 85% cristalino à temperatura ambiente, funde a 338 K (65°C) e a T_g da fase amorfa é ≈ 223 K (-50°C)^[6].

A regularidade da cadeia polimérica também favorece a formação de no mínimo um complexo cristalino estequiométrico, identificado em alguns sistemas mais solvatantes, à medida que se aumenta a concentração de sal. O POE, por exemplo, forma complexos de proporção OE:cátion igual a 1:1, 3:1 e 6:1, $(\text{POE})_3\text{NaI}$, ($T_f = 180^\circ\text{C}$)^[11], $(\text{POE})_3\text{LiClO}_4$, e $(\text{POE})_6\text{LiClO}_4$ ^[12] ($T_f = 60^\circ\text{C}$) e $(\text{POE})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$. A estrutura cristalina deste último complexo foi determinada, por difração de raios X, por P. Bruce e cols.^[9]. As cadeias de POE adotam uma conformação helicoidal com os íons Li^+ localizados em cada volta da hélice e coordenados por 3 oxigênios do éter e um oxigênio de cada um dos dois ânions CF_3SO_3^- , completando uma coordenação bipiramidal trigonal ao redor do íon Li^+ . Cada ânion CF_3SO_3^- liga dois íons Li^+ adjacentes ao longo da cadeia e os grupos $-\text{CF}_3$ se projetam no espaço intercadeia. De acordo com a literatura^[9], o EP pode, assim, ser considerado um complexo de coordenação colunar infinitamente estendido, com ligações cruzadas iônicas intracadeia e não intercadeia. Para polímeros bem menos solvatantes, como o poli(óxido de

propileno), POP, com o aumento da concentração de sal não se tem a formação de complexos, mas sim a precipitação do próprio sal^[13] (a variação da entropia de mistura do sal e do polímero é negativa, uma vez que a complexação reduz a liberdade configuracional).

A coexistência, então, de fases amorfas e cristalinas em equilíbrio nos eletrólitos polímero/sal tem estimulado o uso de diversas técnicas (espectroscopias, microscopias, análise térmica, etc.) para caracterizar a estrutura desses sistemas em função da temperatura e da concentração de sal. Elas permitem a construção de diagramas de fase^[12] para determinar o domínio da existência da fase amorfa condutora. Para composições entre o polímero puro e o primeiro complexo ou, entre complexos sucessivos, formam-se eutéticos, com pontos de fusão mais baixos e, acima dos quais, o sistema torna-se completamente amorfo. O máximo de condutividade, a baixas temperaturas, parece sempre ocorrer na composição eutética, correspondendo a um máximo de desordem.

Evidências da esfera de coordenação ao redor do cátion metálico, inclusive para sistemas totalmente amorfos, têm sido dadas por EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)^[14, 15]. Em experimentos que analisam o efeito da temperatura, concentração de sal e tipo de ânion sobre o ambiente de diferentes cátions, é mostrada a coordenação íon-solvente e íon-íon. Esta interação entre os constituintes do sistema e o acoplamento entre movimento segmentacional e iônico têm sido quantificados usando técnicas espectroscópicas^[16, 17].

Aplicação

O estudo dos polímeros condutores iônicos emergiu num contexto científico-tecnológico de pesquisa sobre sistemas de estocagem e conversão de energia (baterias), motivados por sua aplicação em baterias de alta densidade de energia com anodo de lítio, hoje já comerciais^[18] (FIG. 5). Tais baterias têm sido vistas como potenciais viabilizadoras de revoluções tecnológicas, como equipamentos eletrônicos portáteis e veículos elétricos^[19, 20]. Os eletrólitos sólidos têm sido igualmente indicados para dispositivos de filtragem solar como janelas electrocrômicas^[21] e para capacitores eletroquímicos usando carvão ativo como eletrodo^[22].

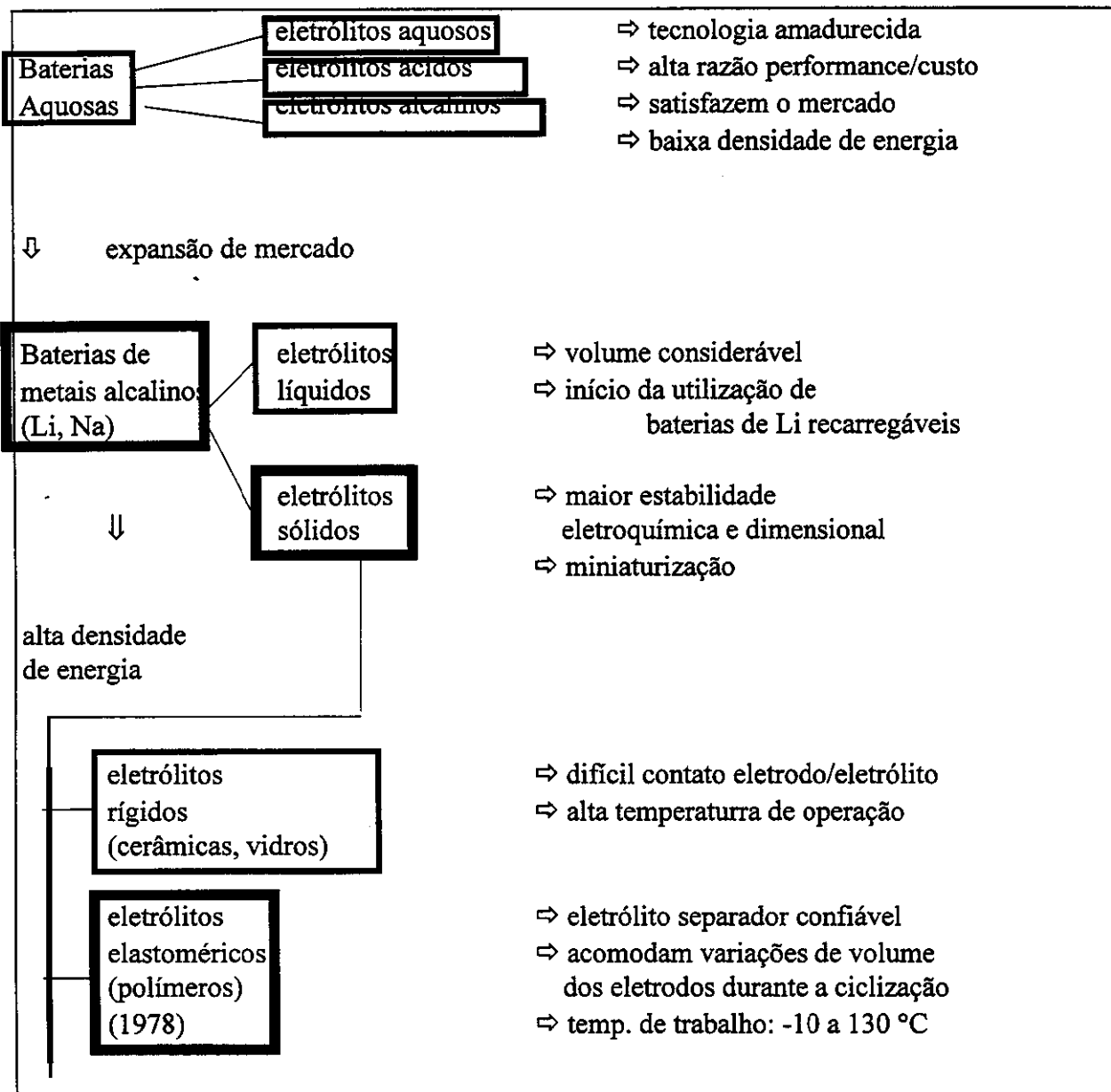


FIG. 5: Esquema geral do contexto científico-tecnológico da emergência dos eletrólitos poliméricos.

Os EP's possuem vantagens irrefutáveis para utilização nestas aplicações, tanto em relação aos eletrólitos líquidos (aquosos ou orgânicos), como em relação aos condutores iônicos sólidos (cerâmicas ou vidros). Estas vantagens são, entre outras^[6]:

- capacidade de absorver as variações de volume dos eletrodos durante a ciclicação da célula, graças ao seu caráter elastomérico;
- possibilidade de obtenção de filmes finos que podem ser empilhados (100 μm), obtendo-se alta densidade de energia em volumes bem pequenos;

- janela de estabilidade eletroquímica de mais de 4V;
- temperatura de trabalho entre -10 e 130°C.

Entretanto, uma propriedade limitante para a exploração dos EP's seria ainda sua baixa condutividade em relação a outros condutores iônicos. Até hoje, todos os estudos convergem para a utilização tecnológica de matrizes baseadas no POE, modificado de forma a permanecer amorfo. Aliar altos níveis de condutividade iônica à temperatura ambiente, com estabilidade dimensional, possibilidade de produção em larga escala de filmes laminados e estabilidade quando em contato com eletrodos reativos (Li metálico, por exemplo), em um único material, não é uma tarefa fácil. Estudos eletroquímicos e físico-químicos de novos sistemas são intensos e isto pode levar não somente a novos eletrólitos, mas também a aprofundar o conhecimento fundamental destes materiais.

2 - Objetivos do Trabalho Atual

É neste contexto, e tendo em vista o exposto no item 1 desta Introdução, que se propôs estudar eletrólitos baseados no poli(tetrametileno glicol), PTMG, HO-($\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$)_n-H e no seu copolímero com poli(etileno glicol), PTMG/PEG. O politetrahydrofurano PTHF (PTMG de massa molar alta) é usado como um componente principal de fibras elásticas, devido à natureza altamente flexível da cadeia molecular, e à baixa temperatura de fusão da sua fase cristalina.

Embora Mendolia e Farrington^[23] tenham obtido indicações, por dados espectroscópicos, da predominância de espécies neutras e, portanto, uma baixa condutividade (10^{-7} S/cm), à temperatura ambiente, para o sistema PTMG/CoBr₂ ($M_{\text{PTMG}} = 650$), Alamgir e cols^[24] mostraram valores de condutividade para eletrólitos sólidos de PTHF/LiClO₄ comparáveis aos do sistema POE/LiClO₄ nas mesmas condições. Cameron e cols^[25] também mostraram o aumento da amorficidade do sistema PTMG/LiClO₄ ($\overline{M}_w = 2000$), com o aumento da concentração de sal, atingindo um estado totalmente amorfo para [THF]:[Li] = 2,5:1. Não temos informações de trabalhos relatados na literatura sobre o estudo de EP's obtidos a partir da matriz PTMG/PEG.

O trabalho aqui apresentado está dividido em 2 partes. A primeira refere-se à caracterização térmica, elétrica e espectroscópica dos sistemas PTMG/LiClO₄ e

PTMG/PEG/LiClO₄, ambos de baixa massa molar (líquidos), como sistemas modelo. A segunda, explora sistemas preparados pela dissolução do LiClO₄ em uma matriz sólida de poliuretana linear, sintetizada a partir do poliéter copolímero líquido citado. A análise das propriedades térmicas e condutoras foi feita através das técnicas Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Impedancimetria Complexa. Estes métodos são comumente usados na maioria dos trabalhos relacionados a materiais condutores iônicos.

Nos últimos 5 anos, aprofundou-se a busca de técnicas para o estudo microestrutural rigoroso dos EP's, o que é um desafio de grande porte, por serem estes materiais desejadamente amorfos e apresentarem interações diversas entre os constituintes do sistema. A Espectroscopia Raman vem sendo usada com sucesso para obtenção de informação sobre estas interações. A utilização da sonda pósitron constitui um recurso ainda pouco explorado na área dos EP's, mas com grandes perspectivas. De fato, uma evidência geral dos trabalhos relacionando estrutura-propriedades nestes sistemas é de que considerações relacionadas ao "volume livre" existente no material dominam o seu comportamento físico. Ora, as técnicas que lançam mão do pósitron como sonda, como a Espectroscopia de Vida Média do Pósitron (EVMP), têm sido indicadas como as únicas que possibilitam o estudo direto das dimensões e concentração relativas dos sítios de volume livre existentes em escala atômica na fase amorfa de materiais poliméricos. Estas duas técnicas, espectroscopia Raman e EVMP, foram empregadas na caracterização microestrutural dos nossos sistemas.

Referências

- [1] - P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, 7, 319, (1975).
- [2a] - M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot, *2nd Int. Mtg. Solid Electrolytes*, St. Andrews, Scotland, (1978).
- [2b] - M. Armand, *Solid State Ionics*, 69, 309, (1994).
- [3] - M. Gauthier, A. Belanger, B. Kapfer, G. Vassort e M. Armand, em "*Polymer Electrolyte Reviews - 2*", ed. J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier, New York, (1989).
- [4] - M. B. Armand, em "*Polymer Electrolyte Reviews - 1*", ed. J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier, New York, (1987).

- [5] - F. M. Gray, "Solid Polymer Electrolytes", VCH, Cambridge, (1991).
- [6] - M. Armand, *Adv. Mat.*, 2/6-7, 278, (1990).
- [7] - C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J. M. Chabagno e P. Rigaud, *Solid State Ionics*, 11, 91, (1983).
- [8] - S. Besner e J. Prud'homme, *Macromolecules*, 22, 3029, (1989).
- [9] - P. Bruce, S. A. Campbell, P. Lightfoot, M. A. Mehta, *Solid State Ionics*, 78, 191, (1995).
- [10] - A. Killis, J. F. Le Nest, A. Gandini, H. Cheradane, *Macromolecules*, 17, 63, (1984).
- [11] - Y. Chatani, S. Okamura, *Polymer*, 28, 1815, (1987).
- [12] - A. Vallee, S. Besner e J. Prud'homme, *Eletochim. Acta*, 37, 1579, (1992).
- [13] - M. Watanabe e N. Ogata, em "Polymer Electrolyte Reviews - 1", ed. J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier, New York, (1987).
- [14] - R. G. Linford, *Chem. Soc. Rev.*, 267, (1995).
- [15] - C. A. Furtado, G. G. Silva, A. O. Porto, M. C. M. Alves, P. Shilling, Rowland T., *Livro de Resumos do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros - ABPOL*, Salvador, setembro (1997).
- [16] - L. M. Torell e S. Schantz, em "Polymer Electrolyte Reviews - 2", ed. J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier, New York, (1989).
- [17] - C. A. Furtado, G. G. Silva, M. A. Pimenta, J. C. Machado, *Eletochim. Acta*, (1997), in press.
- [18] - M. Armand, "XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada", SBF Caxambú, junho (1997).
- [19] - T. Koyamada e H. Ishihara, *Eletochim. Acta*, 40, 2173, (1995).
- [20] - D. Fauteux, A. Massuco, M. Mclin, M. Van Buren e I. Shi, *Eletochim. Acta*, 40, 2185, (1995).
- [21] - "Proc. Sec. Int Symp. on Polymer Electrolytes (FSPE2)", Ed. B. Scrosati, London, (1990).
- [22] - J. M. Pernaut e G. G. Silva, *Power Sources* 55, 93, (1995).
- [23] - M. S. Mendolia e G. C. Farrington, *Eletochim. Acta*, 37/9, 1695, (1992).
- [24] - M. Alamgir, R. D. Moulton e K. M. Abraham, *Eletochim. Acta*, 36/56, 773, (1991).
- [25] - G. G. Cameron, M. D. Ingran e K. Sarmouk, *Eur. Polym. J.*, 26/10, 1097, (1990).

I - ESTUDOS DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS LÍQUIDOS BASEADOS NO POLIÉTER *PTMG*

O estudo de eletrólitos poliméricos líquidos é importante do ponto de vista de pesquisas fundamentais como modelo para elucidação do mecanismo de condução iônica e da natureza das interações íon-íon e íon-polímero, já que a estrutura interna ou o movimento segmentacional do polímero, no estado amorfo, são essencialmente os mesmos, seja ele líquido ou um sólido viscoelástico^[1]. A.V.Chadwick e cols.^[2] mostraram, por exemplo, por estudos de EXAFS, que o ambiente local dos íons Rb em oligômeros de POE, ou em seus polímeros é o mesmo. A tendência a cristalizar, para os polímeros semicristalinos, com o aumento da massa molar, cria dificuldades na reprodutibilidade da preparação dos eletrólitos e na caracterização da fase amorfa condutora. Os sistemas líquidos, preferencialmente amorfos, são assim sistemas de fase única, fáceis de preparar e manusear e são convenientes para análises por técnicas eletroquímicas clássicas, espectroscópicas e para medidas de viscosidade.

A contribuição do nosso estudo de sistemas binários polímero/sal, neste sentido, se dá por indicações sobre as interações íon-polímero, através das propriedades térmicas, pela evolução da condutividade em função da concentração e por indicações também sobre as interações íon-polímero e íon-íon através do espalhamento Raman^[3].

1 - Obtenção dos Eletrólitos

1.1 - Polímeros e Sal

Foram utilizados reagentes comerciais para a preparação dos eletrólitos.

☉ Poliéteres (Aldrich):

poli(tetrametileno glicol), PTMG, HO-(-CH₂CH₂CH₂CH₂O-)_n-H

poli(tetrametileno glicol)-*co*-poli(etileno glicol), PTMG/PEG

HO-(-CH₂CH₂CH₂CH₂O-)_n-(-CH₂CH₂O-)_n-H

☉ Sal (Fluka):

perclorato de lítio, LiClO₄

De acordo com os estudos de Cameron e cols.^[1], os eletrólitos PTHF/LiClO₄ ($\overline{Mw} = 2000$), baseados no poliéter com grupo hidroxila terminal, apresentam valores de viscosidade 1,4 vezes mais altos e valores de condutividade, à temperatura ambiente, até 6,3 vezes mais altos, quando comparados àqueles baseados no PTHF com terminação -OCH₃. Este comportamento é atribuído ao alto poder solvatante do grupo -OH em relação ao grupo -OCH₃, permitindo uma maior dissociação do sal.

A escolha do LiClO₄ justifica-se pelos seguintes fatos:

☐ sais de lítio e sódio são os de maior interesse aplicado na elaboração de sistemas de estocagem de energia, por permitirem utilização de eletrodos metálicos destes compostos, dando origem a dispositivos com maior densidade de energia;

☐ percloratos são ânions com carga deslocalizada, permitindo uma maior estabilidade das espécies dissociadas na matriz polimérica, o que implica em maior solubilidade e condutividade;

☐ o ânion molecular possui vibrações específicas no Raman, que servem de sonda de sua estrutura local;

☐ apesar da higroscopicidade considerável destes sais, outros sais de interesse apresentam-se significativamente mais higrocópicos.

A composição do copolímero foi determinada por RMN¹H, como sendo 65% de PTMG e 35% de PEG, em massa. Os espectros de RMN¹H e RMN¹³C também

indicaram um encadeamento com organização aleatória das unidades de repetição no copolímero.

Uma caracterização inicial por espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho foi feita para os polímeros puros e para os sistemas mais concentrados em sal ($n = 4$). Para o homopolímero e copolímero puros, foram identificadas absorções fortes nas regiões de 3500 e 1250 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, a estiramento e deformação da ligação O-H dos grupos terminais da cadeia; nas regiões entre 2800 e 3000 cm^{-1} e próximo a 1450 cm^{-1} , devido, respectivamente, a estiramentos assimétricos e simétricos e às deformações no plano e fora do plano das ligações C-H de grupos CH_2 ; e finalmente, em aproximadamente 1100 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos C-O, C-C e C-O-C ao longo da cadeia polimérica. Com a introdução do sal, uma alteração perceptível em relação ao espectro IV dos polímeros puros foi o aparecimento de uma absorção a cerca de 625 cm^{-1} , devido ao modo de vibração ν_4 do ânion ClO_4^- .

Os espectros RMN^1H e RMN^{13}C para o copolímero puro e IV para os polímeros puros e para os sistemas polímero/sal ($n = 4$) se encontram no Apêndice A.

1.2 - Determinação da Massa Molar Média

A massa e a distribuição de massa dos polímeros, foram determinadas por cromatografia de exclusão estérica (CES), em um equipamento Shimadzu LC-10AD/CTA-10A GPC, equipado com o refratômetro diferencial RID-6A. O solvente, THF, foi eluído com fluxo de 1 mL/min , a 40°C , através de uma série de três colunas Shim-pack 802-803-803 (gel de poliestireno), que permitem a separação de massas entre 10^2 e 10^4 g/mol .

A FIG. 1 e a tabela 1 ilustram as curvas e os resultados de CES obtidos para os polímeros.

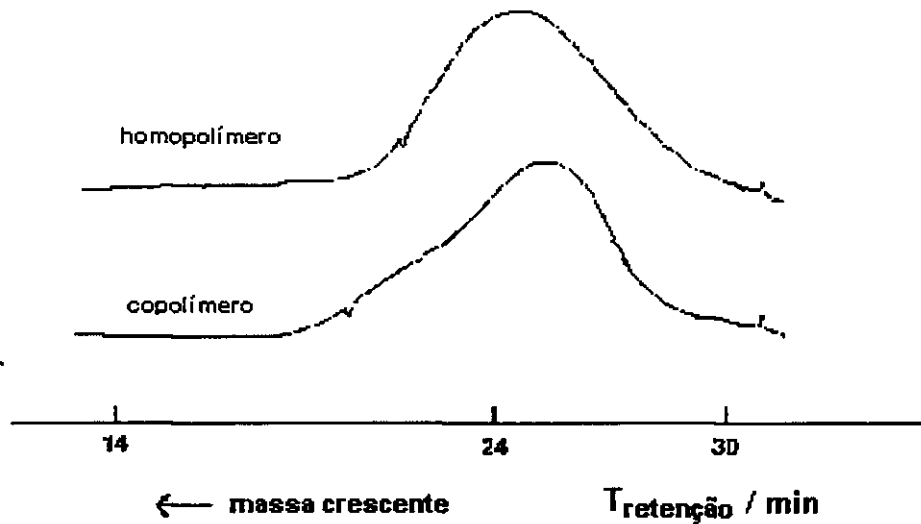


FIG. 1: Curva de CES para os polímeros PTMG e PTMG/PEG

Tabela 1: Resultados de CES para o PTMG e PTMG/PEG

Polímero	\overline{Mn}	\overline{Mw}	I
PTMG	727	1372	1,9
PTMG/PEG	880	1603	1,8

\overline{Mn} , massa molar numérica média, depende do número de moléculas e é dado pela expressão:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (1), \text{ em que:}$$

M_i = massa molar de moléculas de classe i ;

n_i = número de moléculas de classe i .

Já \overline{Mw} , massa molar ponderal média, depende do número e do peso das moléculas presentes na solução do polímero:

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (2)$$

O quociente $\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$ é denominado polidispersão ou índice de dispersão

(I) e valores de I em torno de 2 são comuns em polímeros lineares de adição e condensação.

1.3 - Preparação dos Eletrólitos

Foi preparado um número significativo de amostras dos sistemas PTMG/LiClO₄ e PTMG/PEG/LiClO₄, pela dissolução direta do sal na matriz, sob agitação, em concentrações no intervalo de $n = \{[O]/[Li]\} = 96$ a 4, que corresponde a composições com valores de 1,7 a 33 m/m (%) de sal. As amostras foram secas sob vácuo (pressão de $\sim 1,3 \times 10^{-1}$ mbar), a 60°C, durante 48 horas, e estocadas em dessecador. Esta secagem rigorosa é necessária, já que a presença de umidade leva a uma maior dissociação do sal, podendo acarretar em valores maiores de condutividade.

Tabela 2: Correspondência entre n (O/Li) e percentual em massa de sal para os eletrólitos.

Sistema PTMG/LiClO ₄		Sistema PTMG/PEG/LiClO ₄	
n	m/m (%)	n	m/m (%)
88	1,7	96	1,8
79	1,8	78	2,2
50	2,9	50	3,4
39	3,7	39	4,2
28	5,1	30	5,4
20	6,9	20	7,9
18	7,6	14	11,0
14	9,6	13	11,7
13	10,0	11	13,3
12	11,3	9	15,5
8	15,6	8	18,6
7	17,4	7	20,8
6	20,1	6	23,5
5	22,8	5	26,9
4	28,6	4	31,6
3	33,0		

2 - Estudo das Propriedades Térmicas

As matrizes poliméricas e os sistemas polímero/sal foram caracterizados termicamente através das técnicas de Termogravimetria (TG), com o objetivo de determinar limites de estabilidade térmica, e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), com o objetivo de determinar as transições de fase (transição vítrea - T_g e fusão - T_f). Estas técnicas estão resumidamente descritas no Apêndice B.

2.1 - Estabilidade Térmica

Os estudos de termogravimetria foram realizados para determinar a estabilidade térmica dos sistemas poliméricos, em termos da sua temperatura de início de degradação (T_{id}). O controle deste parâmetro é importante, já que, como dito anteriormente, o eletrólito precisa ser termicamente inerte no intervalo de temperatura de trabalho (até 130°C).

As análises foram feitas em uma termobalança TG50 do sistema Mettler TA4000, sob atmosfera de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10°C/min., até uma temperatura limite de 600°C. Em ambos os sistemas, para todas as concentrações, foram usados cerca de 10 mg de amostra.

Curvas típicas de perda de massa em função da temperatura e a primeira derivada destas estão representadas nas figuras 2 e 3. Na tabela 3 estão sumarizadas as temperaturas de degradação, determinadas no início do processo, pelo método da tangente.

A primeira perda de massa, ocorrida a temperaturas abaixo de 150°C, está associada à evaporação de umidade presente nas amostras. No caso do sistema PTMG/LiClO₄, a quantidade de água permaneceu entre 1 e 3 m/m (%), em todo o intervalo de concentração estudado, enquanto que, para o sistema PTMG/PEG/LiClO₄, a quantidade de água aumentou com o aumento da concentração de sal, alcançando cerca de 18 m/m (%) para $n = 4$. Acredita-se que a umidade foi absorvida, neste último sistema, não só durante o manuseio e pesagem, à atmosfera ambiente, (mesmo processo sofrido pelo 1º sistema), mas também durante o maior tempo de espera para execução da análise. A presença de unidades OE também deixa o copolímero mais higroscópico que o homopolímero de PTMG. Tendo em

vista que a presença de água poderia contribuir para uma dissociação adicional do sal e, portanto, para aumentar o valor de condutividade total^[4], as amostras eram rigorosamente secas antes de qualquer medida de condutividade e espectroscópica.

Tabela 3: Resultados de TG e DSC para os sistemas poliéter/sal

Sistema PTMG/LiClO ₄				Sistema PTMG/PEG/LiClO ₄			
n	T _{id} / °C	T _g / °C	T _f / °C	n	T _{id} / °C	T _g / °C	T _f / °C
-	-	-	-	puro	345	-87	-27
puro	300	-94	5	96	280	-84	-30
88	205	-82	5	78	270	-83	-24
79	205	-81	5	50	270	-81	-25
50	200	-81	4	39	270	-77	-24
39	175	-80	4	30	290	-82	-25
28	170	-79	5	20	290	-79	-
20	160	-81	4	14	280	-81	-
18	170	-81	4	13	300	-81	-
14	160	-80	5	11	280	-80	-
13	160	-80	5	9	300	-75	-
12	155	-81	7	8	300	-76	-
8	145	-66	8	6	300	-76	-
6	145	-72	4	5	290	-73	-
4	140	-83	5	4	310	-70	-

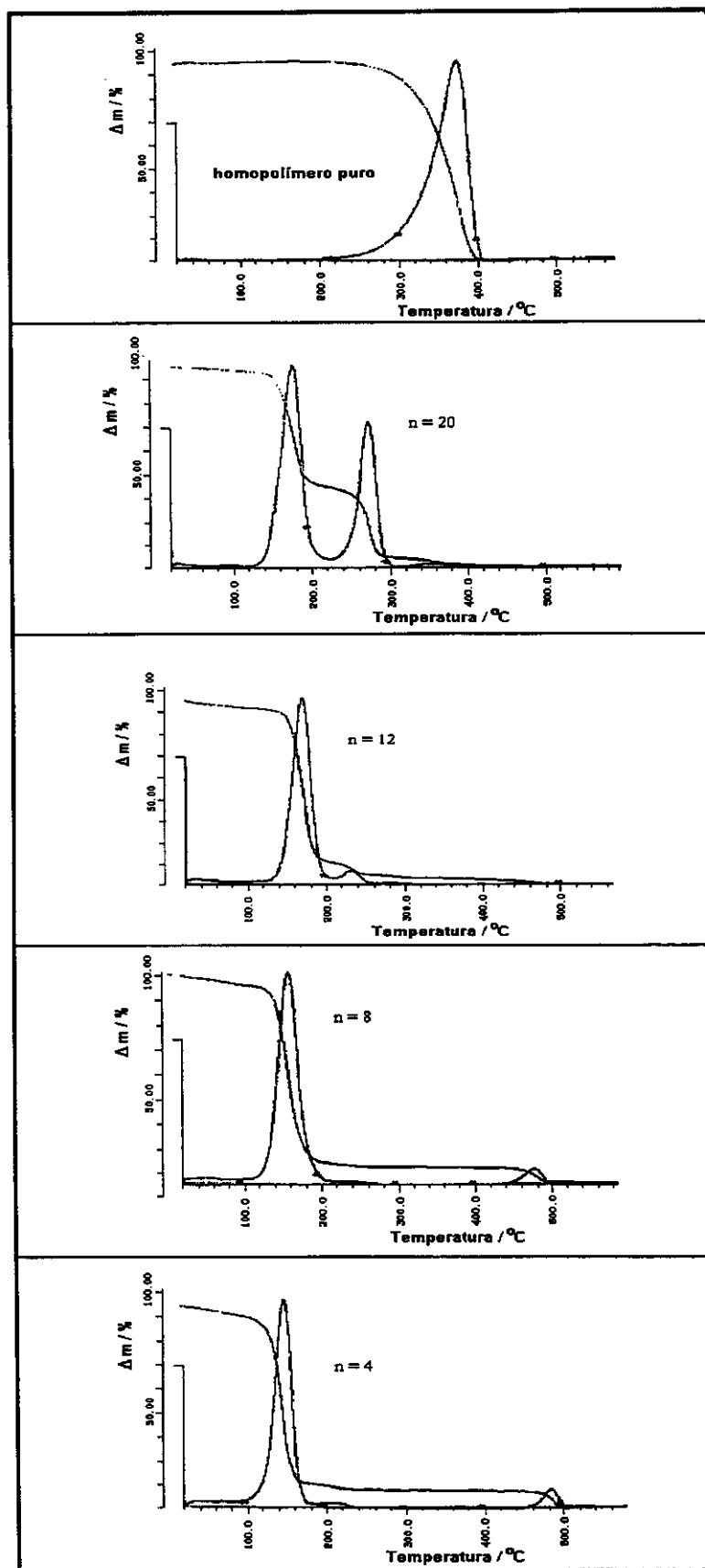


FIG. 2: Curvas TG e sua primeira derivada para PTMG/LiClO₄, a diferentes composições: puro, n = 20, n = 11, n = 8 e n = 4

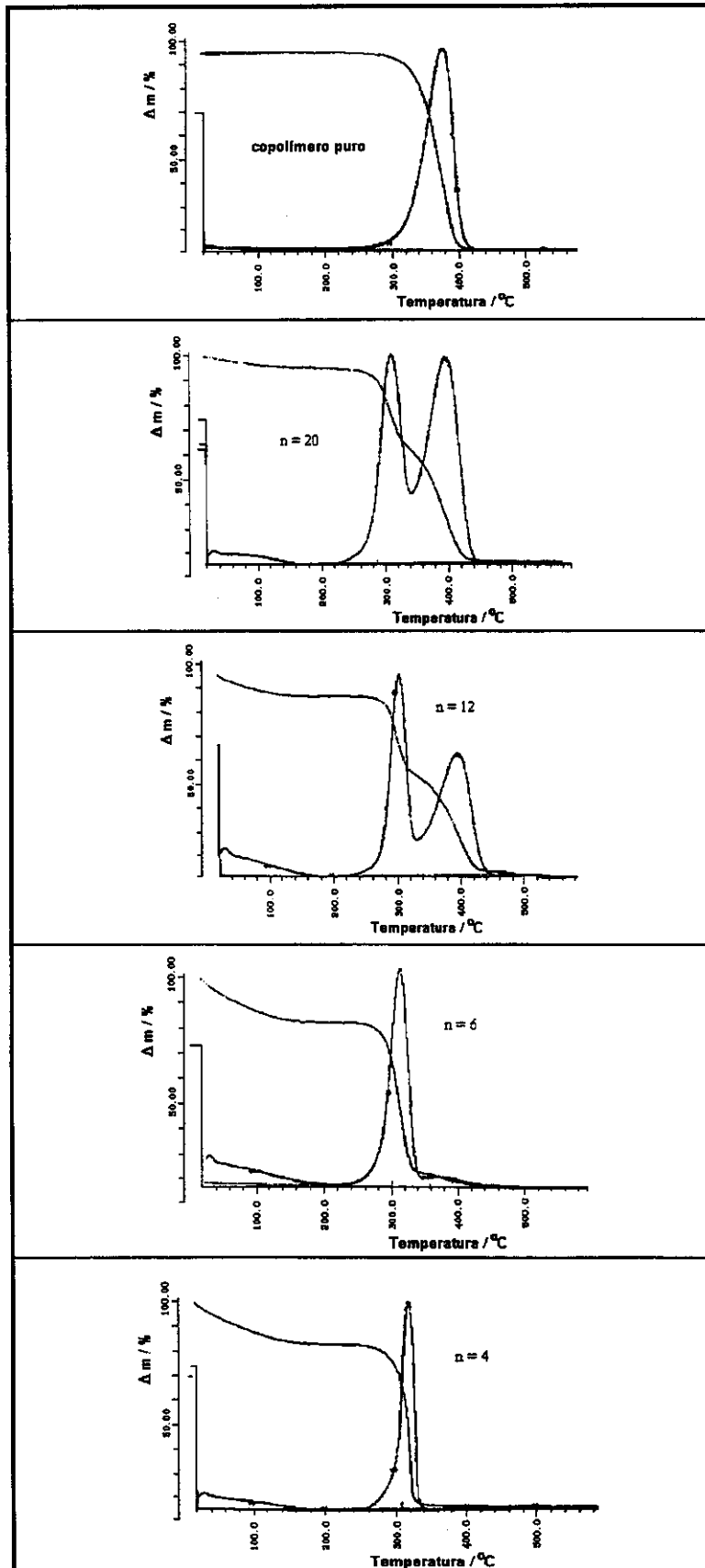


FIG. 3: Curvas TG e sua primeira derivada para PTMG/PEG/LiClO₄, a diferentes composições: puro, n=20, n=12, n=6 e n=4

Os processos de degradação que ocorrem nestes eletrólitos poliméricos podem ser associados à cadeia polimérica pura e ao sistema binário polímero/sal. A evolução entre estes dois comportamentos extremos pode ser observada, comparando as curvas das figuras 2 e 3, indo do polímero puro a eletrólitos mais concentrados. Os polímeros puros apresentam degradação térmica em uma única etapa, iniciando a 300 e 345°C, para o homo e o copolímero, respectivamente. O produto de degradação do poli(tetrametileno glicol) consiste numa mistura volátil de hidrocarbonetos (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6) e aldeídos (CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$)^[5]. Com a introdução do sal, aparece uma segunda etapa de decomposição, referente à degradação do complexo polímero/sal, que ocorre a temperaturas mais baixas que a primeira, já que a interação O-Li^+ diminui a densidade eletrônica sobre a ligação C-O, enfraquecendo-a.

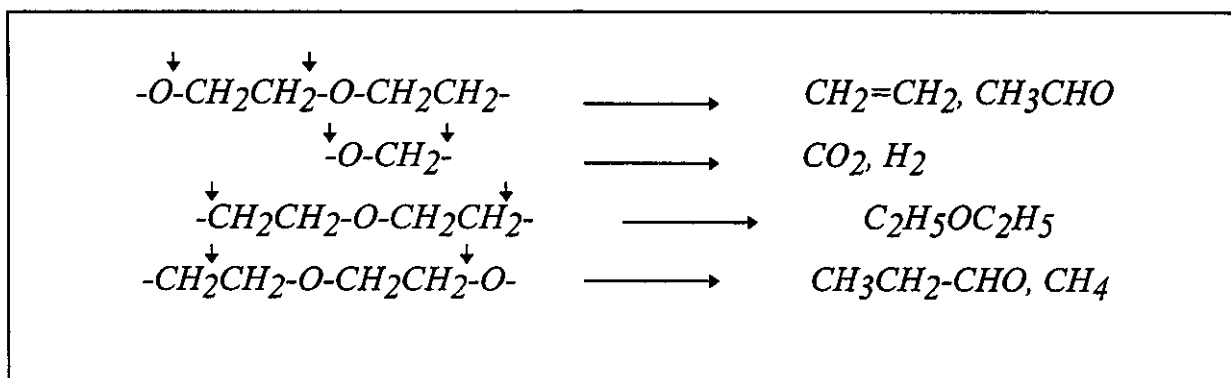


FIG. 4: Esquema de degradação da cadeia do poliéter (exemplo para o PEG). A ligação C-O é enfraquecida em presença do sal, diminuindo a temperatura de início de degradação.

A quantidade de polímero envolvida nesta segunda etapa aumenta com o aumento da concentração de sal, sendo que para os eletrólitos mais concentrados (a partir de $n = 8$ para PTMG/ LiClO_4 e de $n = 6$ para PTMG/PEG/ LiClO_4), onde talvez a quantidade de sal seja suficiente para a interação com todos os sítios solvatantes, somente esta última etapa é observada. A temperatura de início de degradação (T_{id}) da etapa referente ao sistema polímero/sal diminui no caso do sistema do homopolímero, com o aumento da concentração de sal, indo de 205 a 140°C. No caso do sistema envolvendo o copolímero, esta diminuição não é observada e a T_{id} , para esta etapa, encontra-se no intervalo de 260 - 300°C, em toda faixa de concentração estudada (FIG. 5).

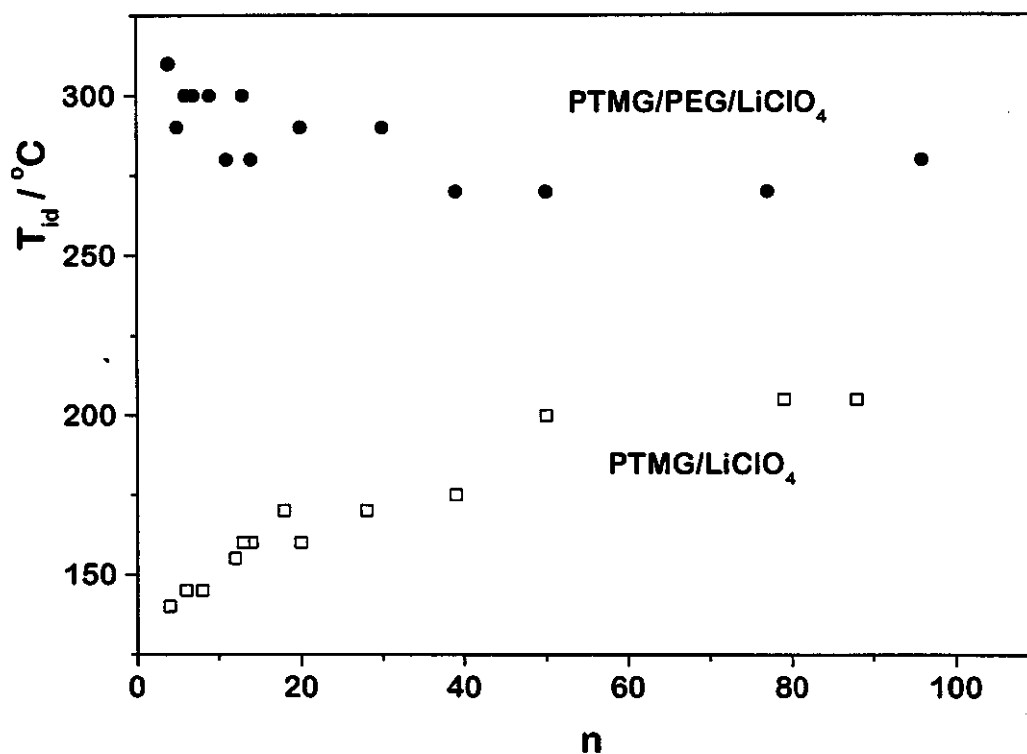


FIG. 5: Limites de estabilidade térmica em função da concentração, para os sistemas PTMG/LiClO₄ e PTMG/POE/LiClO₄

A introdução do sal catalisa processos degradativos, diminuindo a estabilidade térmica dos sistemas. Este comportamento tem sido observado para outros eletrólitos poliméricos^[6]. Entretanto, no caso dos sistemas PTMG/LiClO₄ e PTMG/PEG/LiClO₄, esta diminuição não compromete a aplicabilidade destes materiais.

2.2 - Transições de Fase

O conhecimento do comportamento das diferentes fases amorfas e cristalinas é importante para os materiais eletrólitos poliméricos, já que a adição do sal modifica a estrutura do polímero hospedeiro, alterando a sua morfologia e a quantidade relativa dessas fases. O estado elastomérico do polímero (acima de T_g) favorece o transporte iônico a longa distância com movimentos cooperativos das cadeias.

As transições de fase (T_g e T_f) dos sistemas em estudo foram caracterizadas por DSC. As medidas foram realizadas em um equipamento Shimadzu DSC-

50, sob varredura crescente de temperatura de -100 a 150°C (homopolímero) ou 200°C (copolímero), a uma razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de hélio. O limite superior de temperatura foi determinado pelos resultados de TG (seção anterior).

Curvas típicas de DSC para os sistemas PTMG/LiClO₄ e PTMG/PEG/LiClO₄, sem tratamento térmico prévio, estão dispostas nas FIGs. 6 e 7. Os valores de T_g e T_f (Tab. 3), determinados pelo método da tangente, correspondem ao início da transição. Como esperado, T_g aumenta com a adição de sal, em relação ao polímero hospedeiro puro. Esta limitação da mobilidade macromolecular, em presença de sal, é um comportamento clássico relatado na literatura^[6, 7, 8], e tem sido interpretado como devido à formação de ligações cruzadas transitórias, causadas por fortes interações íon-dipolo (Li⁺-O), entre o sal e as cadeias poliméricas. Em nossos estudos para os sistemas líquidos, a presença de cristalinidade, a baixa temperatura, não nos permite avaliar se há uma relação linear na variação de T_g em função da concentração de sal. Entretanto, estes valores de T_g, tanto para o sistema do homo e do copolímero, mostram-se inferiores aos de sistemas análogos baseados no POE^[9] e nos copolímeros poli (óxido de etileno - co - óxido de propileno)^[8] e poli (epiclorohydrin - co - óxido de etileno)^[6], indicando uma maior flexibilidade das matrizes.

Os picos endotérmicos próximos a 5°C e -20°C para os eletrólitos de PTMG e PTMG/PEG, respectivamente, são atribuídos à fusão do polímero cristalino puro ou de uma fase cristalina com uma concentração de sal muito baixa. Este pico desaparece nos eletrólitos do copolímero, em concentrações mais altas que n = 11 (13,3 m/m (%) sal), mostrando a inabilidade destes sistemas em se organizarem em uma fase cristalina, quando resfriados durante o experimento de DSC, e portanto, um maior caráter amorfo que os eletrólitos do homopolímero. As amostras ricas em sal, n = 4, exibem um pico endotérmico largo, a aproximadamente 80°C e 120°C, para os eletrólitos do homopolímero e do copolímero, respectivamente. Estes picos podem ser associados à fusão de um complexo cristalino polímero/sal, de estequiometria definida, e sua dissolução na fase amorfa^[7]. Para se obter a estequiometria exata deste complexo, seria necessária sua caracterização cristalográfica, a diferentes composições mais concentradas.

Uma terceira transição, entre 11 e 17 °C, foi observada para todas as amostras do sistema copolímero/sal. Esta transição consiste em um processo com relaxação endotérmica e variação de capacidade calorífica (ΔC_p) associados, que pode estar associado a uma quebra de ordenamento a curta distância, devido à dissociação de ligações de hidrogênio^[10]. No caso destes poliéteres líquidos, as ligações de hidrogênio envolveriam -OH

terminais. A literatura fornece fundamento para a existência de coordenação do -OH terminal em eletrólitos poliméricos com $\text{LiX}^{[1]}$. Nos sistemas homopolímero/sal, esta transição pode estar mascarada pela fase cristalina próxima a 5°C .

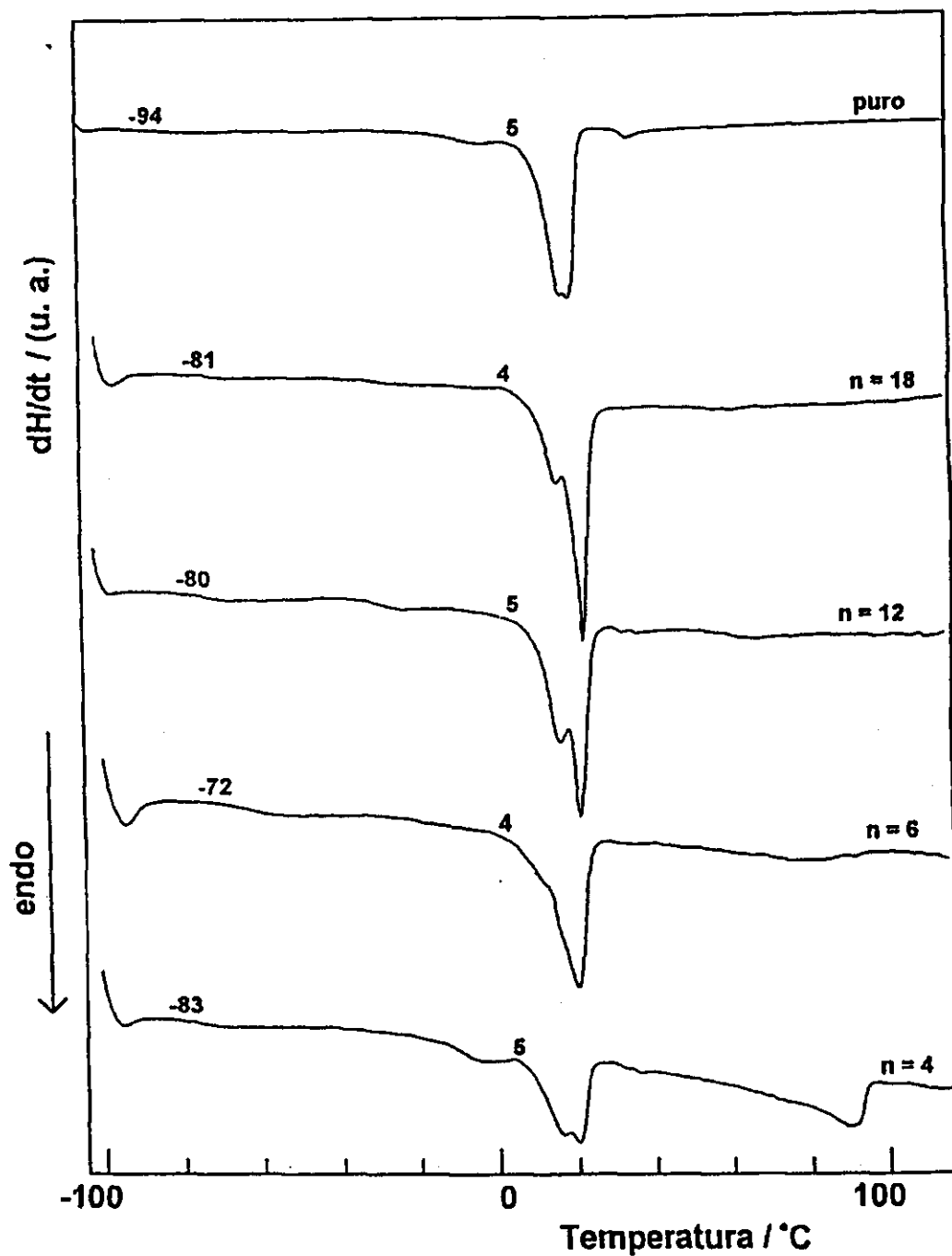


FIG. 6: Curvas típicas de DSC para o sistema PTMG/LiClO₄

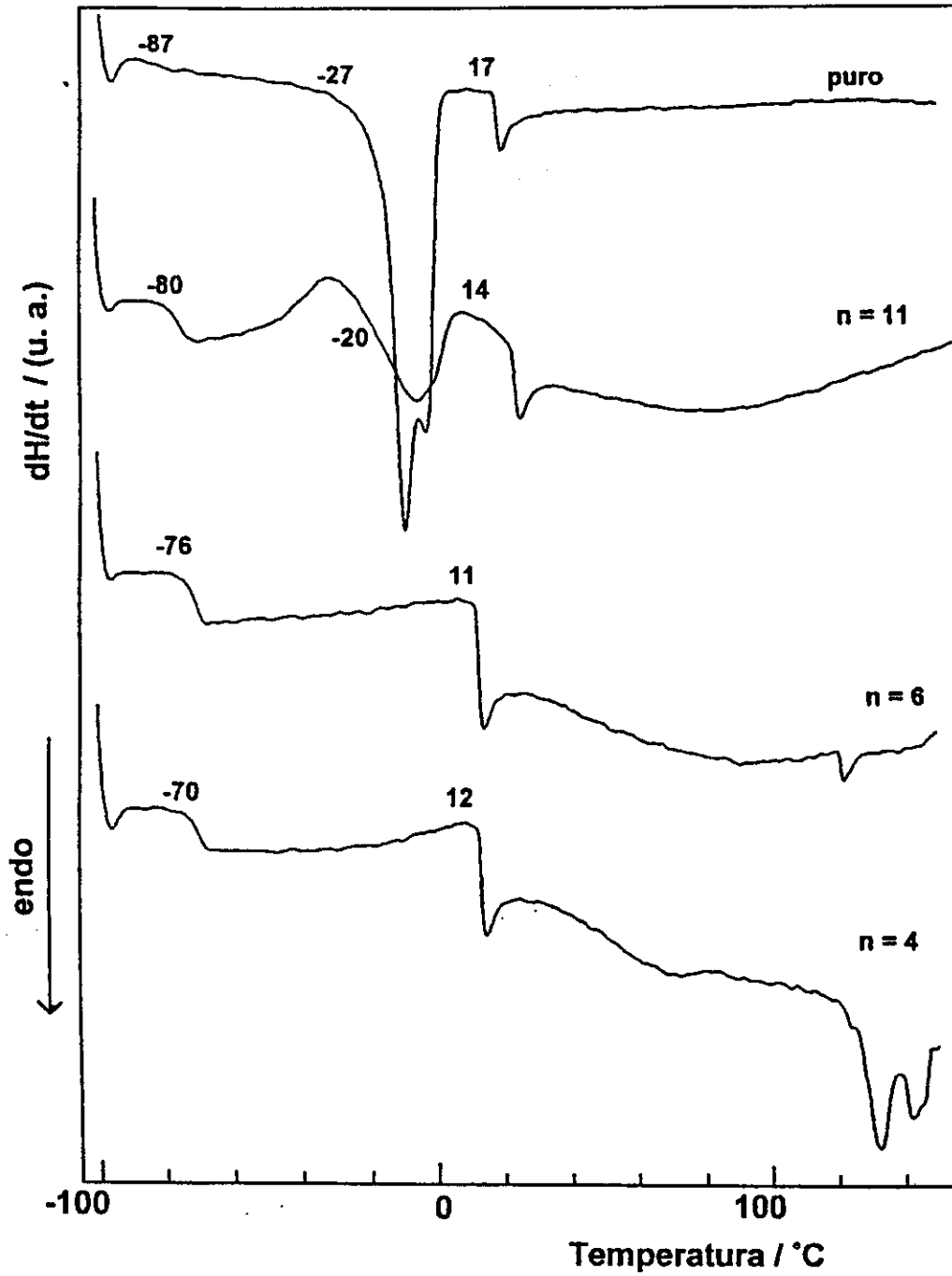


FIG. 7: Curvas típicas de DSC para o sistema PTMG/PEG/LiClO₄

3 - Espalhamento Raman

No estudo de eletrólitos poliméricos, a espectroscopia Raman tem sido aplicada para obter informações sobre a dissociação do sal e as interações entre os constituintes do sistema^[12]. A interação íon-íon pode produzir a formação de pares iônicos neutros ou agregados múltiplos, o que afeta o número de íons livres disponíveis para a condução. A interação íon-polímero também pode produzir efeitos significativos na condutividade iônica, como resultado do aumento da estabilidade mecânica, devido ao fenômeno de reticulação transitória, que reduz a flexibilidade intracadeia local e, portanto, a mobilidade iônica.

Os espectros Raman foram obtidos, entre 100 e 1600 cm^{-1} , à temperatura ambiente, utilizando-se um sistema monocromador XY triplo da DILOR. Um microscópio (Olympus BH-2) foi acoplado ao espectrômetro, permitindo uma análise pontual, com resolução espacial de 1 μm (técnica Micro-Raman). Foi utilizado um laser de argônio COHERENT INNOVA 70, operando a 600 mW na linha verde $\lambda_1 = 5145 \text{ \AA}$.

Para verificar as alterações no espectro Raman com a introdução do sal, procedeu-se, primeiramente, à identificação das bandas referentes às vibrações do esqueleto e de grupos de átomos, ao longo das cadeias dos polímeros puros (algumas considerações sobre o estudo Raman de polímeros estão contidas no Apêndice B). As vibrações do homo e do copolímero são bastante semelhantes e as frequências e atribuições para as bandas do PTMG/PEG, estabelecidas a partir de um estudo Raman para o PEG como referência^[13], são apresentadas na Tab. 4.

Na região de baixa frequência, foi identificada uma banda atribuída ao modo longitudinal acústico desordenado (D-LAM)^[14]. Como no caso do POE e do POP^[15] a banda compreende a superposição das deformações C-O-C e O-C-C e a torção C-C da cadeia polimérica.

Tabela 4: Principais bandas Raman e atribuições para o PTMG/PEG puro

Bandas / cm^{-1}	Atribuição ^b
235 mf ^a	D-LAM ^(c)
278 mf	$\tau(\text{CC})$
358 mf	$\delta(\text{OCC})_s, \delta(\text{COC})$
434 mf	-
520 mf	$\delta(\text{COC}), \delta(\text{OCC})_s$
570 mf	$\delta(\text{OCC})_a, \delta(\text{COC}), \nu(\text{COC})_a$
839 Fm	$r(\text{CH}_2)_a$
893 m	$r(\text{CH}_2)_s, \nu(\text{COC})_s$
1052 m	$\nu(\text{COC})_s, \tau(\text{CH}_2)_s$
1123 m	$\nu(\text{CC}), w(\text{CH}_2)_s$
1140 m	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{COC})_a$
1237 mf	$t(\text{CH}_2)_s$
1294 F	$t(\text{CH}_2)_a$
1432 Fm	$\delta(\text{CH}_2)_a$
1451 F	$\delta(\text{CH}_2)_a$
1481 F	$\delta(\text{CH}_2)_s$

^a mf = média-fraca, m = média, Fm = forte-média e F = forte

^b τ = torção, δ = "bending", ν = estiramento, w = "wagging", t = "twisting", r = "rocking", a = assimétrica, s = simétrica

^c referência 3

Na região de frequência de grupos, observou-se entre 400 e 600 cm^{-1} , as deformações angulares ("bending") simétricas e assimétricas das ligações C-O-C e O-C-C; entre 850 e 1200 cm^{-1} , torção, "rocking" e "wagging" do grupo CH_2 , estiramento simétrico e assimétrico C-O-C e estiramento C-C; entre 1200 e 1300 cm^{-1} , "twisting" do grupo CH_2 ; e, finalmente, entre 1450 e 1500 cm^{-1} , "bending" assimétrico e simétrico do grupo CH_2 .

A FIG. 8 ilustra os movimentos de deformação angular para o grupo CH_2 .

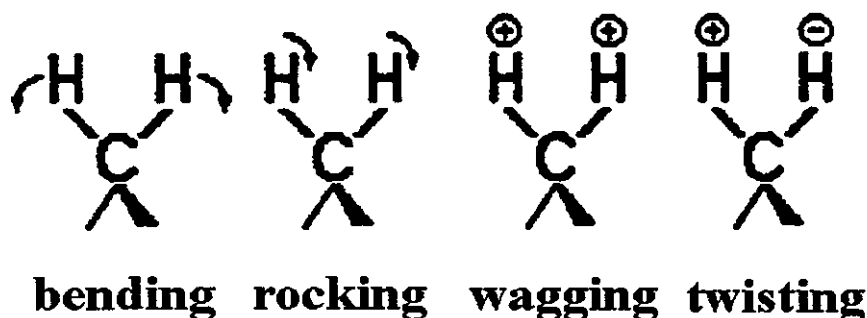


FIG. 8: Movimentos de deformação angular para o grupo CH₂

3.1 - Interação íon-íon

O grau de associação iônica, ou seja, a formação de pares iônicos ou agregados múltiplos, pode ser avaliado observando-se os modos internos vibracionais de ânions moleculares, tais como ClO₄⁻. À medida que a vizinhança de um íon é alterada, as suas frequências de vibrações internas são afetadas. Para íons idênticos, em ambientes diferentes, como, por exemplo, na forma de íons livres, pares iônicos ou agregados múltiplos, a frequência vibracional interna do íon em questão, irá se desdobrar em frequências diferentes, correspondendo a cada ambiente específico.

O ânion livre ClO₄⁻ tem simetria T_d, com quatro modos normais de vibração, $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(T_2)$ e $\nu_4(T_2)$, todos ativos no Raman^[6]. Os valores médios da frequência vibracional destes modos foram deduzidos de valores individuais, obtidos dos espectros de IV e Raman, de soluções do sal LiClO₄ em diferentes solventes apróticos (DMSO, DMF, THF, MeTHF, THP)^[17]: $\nu_1(A_1) = 931 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(E) = 458 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(T_2) = 1100 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4(T_2) = 624 \text{ cm}^{-1}$. O modo $\nu_3(T_2)$ geralmente não é observado, devido à sua fraca intensidade em solução e ao fato da maioria dos solventes não serem transparentes na sua região. O estudo da interação íon-íon é, então, realizado através do ajuste do modo de respiração dos átomos de oxigênio ao redor do átomo de cloro, $\nu_1(A_1)$, por ser um modo totalmente simétrico e, portanto, não degenerado. Assim o desdobramento do pico pode ser associado diretamente a diferentes condições de vibração do ClO₄⁻, sem ter que levar em consideração qualquer quebra de degenerescência. Este é também o modo mais intenso.

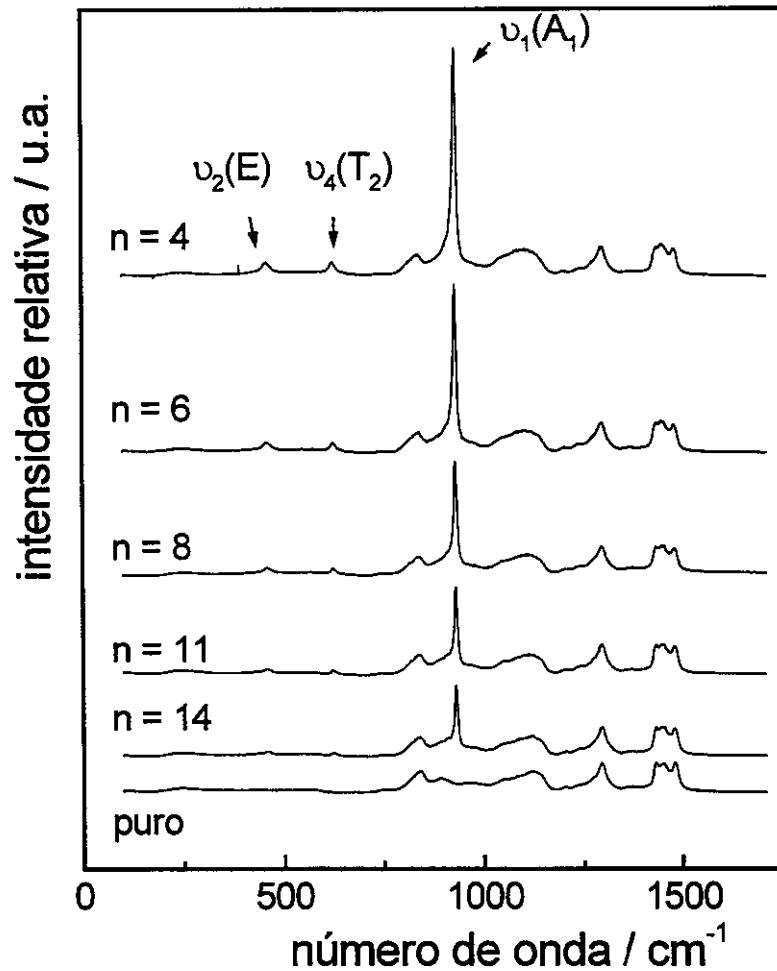


FIG. 9: Espectro Raman normalizado (100 a 1600 cm^{-1}) para o sistema PTMG/PEG/LiClO₄

Os modos ν_1 , ν_2 , ν_4 foram identificados, nos espectros dos eletrólitos do copolímero, centrados em 930, 459 e 625 cm^{-1} , respectivamente. A FIG. 9 mostra estes espectros normalizados para uma mesma intensidade do pico a 1294 cm^{-1} do copolímero, a diversas concentrações.

Com o aumento da concentração de sal, observou-se a evolução da intensidade dos picos e, no caso de ν_1 , o alargamento e desdobramento da linha de estiramento. Estes efeitos de alargamento e desdobramento estão relacionados à formação de espécies aniônicas associadas, cuja frequência de vibração é deslocada, no caso do LiClO₄, para valores maiores em relação às espécies livres. O modo de estiramento simétrico do ClO₄⁻ foi ajustado por Lorentzianas. O desdobramento da linha provoca a necessidade de ajuste com duas ou mais Lorentzianas. Para isso, novas medidas foram feitas na faixa do espectro de 790 a 1020 cm^{-1} , com o laser centrado a 950 cm^{-1} .

A FIG. 10 mostra os resultados de uma cuidadosa análise da forma da linha do modo $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ para o sistema PTMG/PEG/LiClO₄, a diferentes concentrações. A concentrações até $n = 8$, ~ 19 m/m (%) sal, as bandas puderam ser ajustadas adequadamente com apenas uma Lorentziana, centrada a $\omega = 930$ cm⁻¹ e largura a meia altura, $\Delta\omega$, igual a 9 cm⁻¹. Esta frequência está intimamente relacionada à frequência da banda ν_1 do ClO₄⁻ em solução (931 cm⁻¹)^[17], indicando que os ânions estão completamente livres no polímero. Para sistemas mais concentrados ($n = 6$, m/m = 23,5%), foi necessária a introdução de uma segunda Lorentziana. Para isso, ω e $\Delta\omega$ foram mantidas constantes para diminuir a correlação entre as duas Lorentzianas e, permitindo variação apenas na intensidade, introduzimos uma nova Lorentziana melhor ajustada em $\omega = 933$ cm⁻¹ e $\Delta\omega = 8$ cm⁻¹, cuja intensidade relativa aumenta com o aumento da concentração de sal. Os parâmetros ω e $\Delta\omega$ foram, em seguida, liberados e o ajuste, ou seja, os valores de ω e $\Delta\omega$ e as intensidades relativas se mantiveram. A introdução desta segunda Lorentziana reflete o início da interação íon-íon, indicando a presença de pares iônicos em contato^[12, 17], além dos íons livres (ainda em proporção maior). Além disso, não há indicação de formação de agregados múltiplos (3ª Lorentziana), no intervalo de concentração estudado. A variação do percentual relativo de íons livres e pares iônicos para o sistema copolímero/sal é mostrada na FIG. 11.

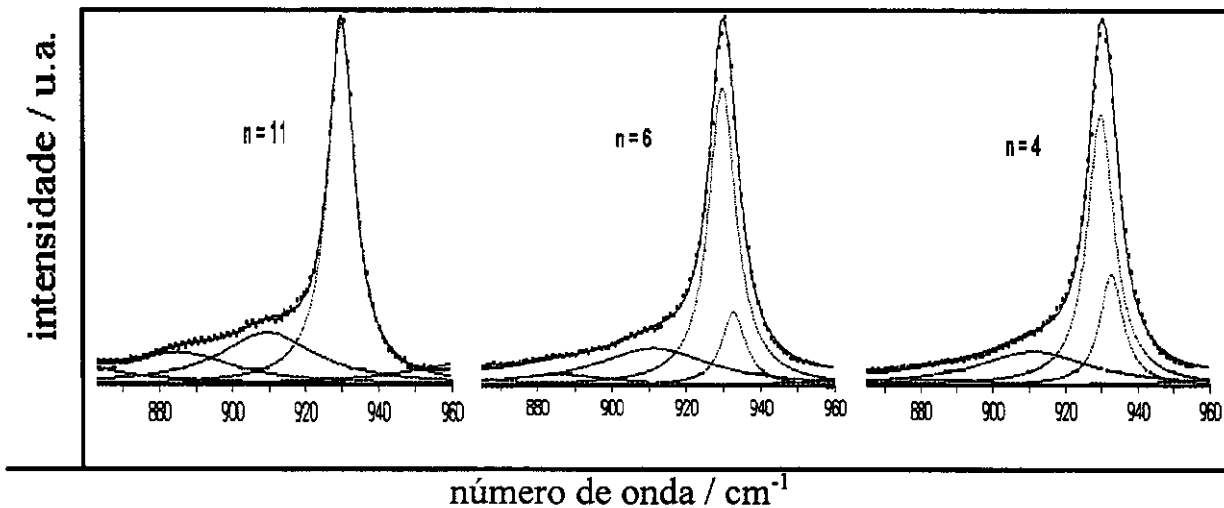


FIG. 10: Ajustes do modo $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ (930 cm⁻¹) para o sistema PTMG/PEG/LiClO₄

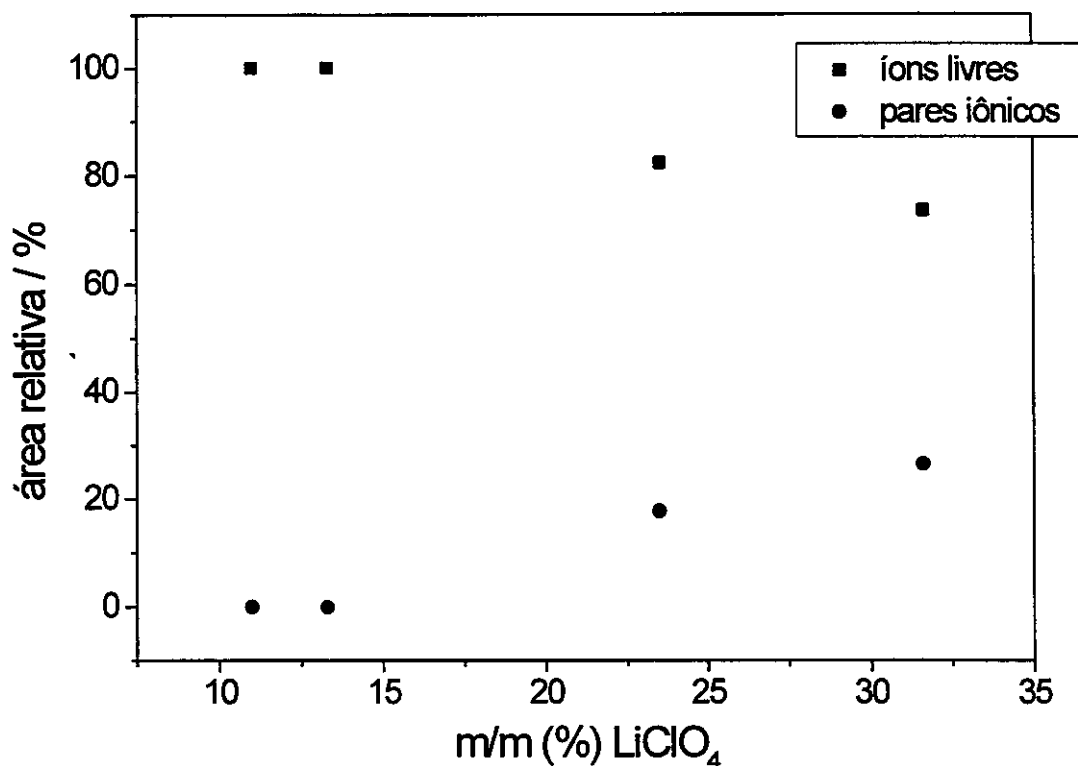


FIG. 11: Quantidade relativa das diferentes espécies iônicas identificadas no ajuste do modo $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, das curvas Raman do sistema PTMG/PEG/LiClO₄.

Para os eletrólitos PTMG/LiClO₄, uma segunda Lorentziana foi introduzida para amostras mais concentradas que $n = 12$ (11,3 m/m (%) de sal) e uma terceira Lorentziana foi necessária em amostras mais concentradas que $n = 8$ (15,6 m/m (%)), como pode ser visualizado na FIG. 12. Esta terceira Lorentziana está associada à formação de agregados maiores, em concordância com resultados discutidos na referência [18], para o sistema PDXL/LiClO₄. Este comportamento atribui ao homopolímero PTMG uma capacidade de solvatação inferior à do seu copolímero com PEG, como esperado. A variação do percentual relativo de íons livres e agregados (pares iônicos + agregados maiores) para o sistema homopolímero/sal é mostrada na FIG. 13.

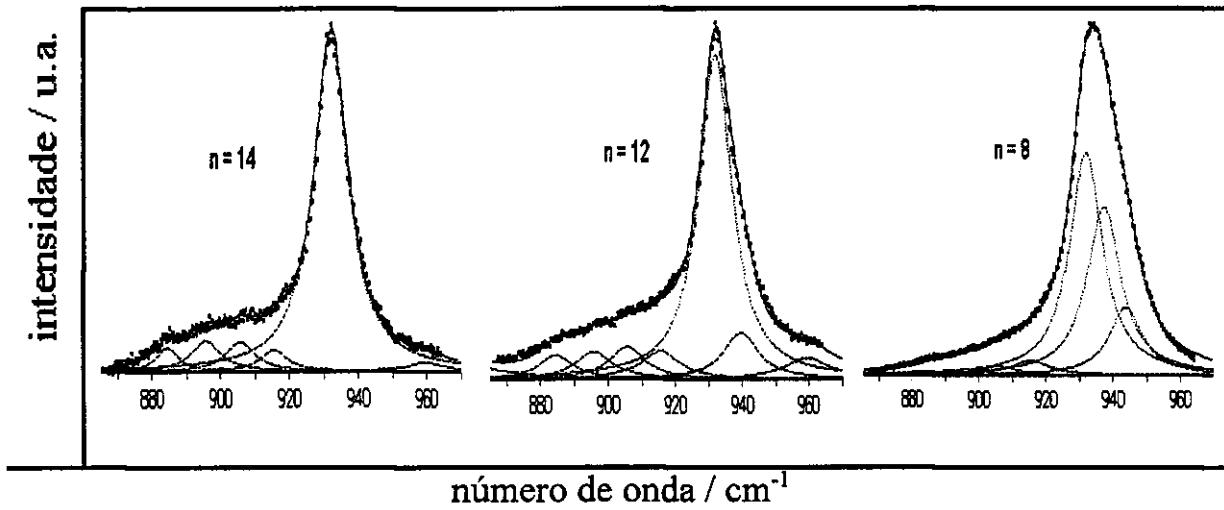


FIG. 12: Ajustes do modo $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ (930 cm^{-1}) para o sistema PTMG/ LiClO_4

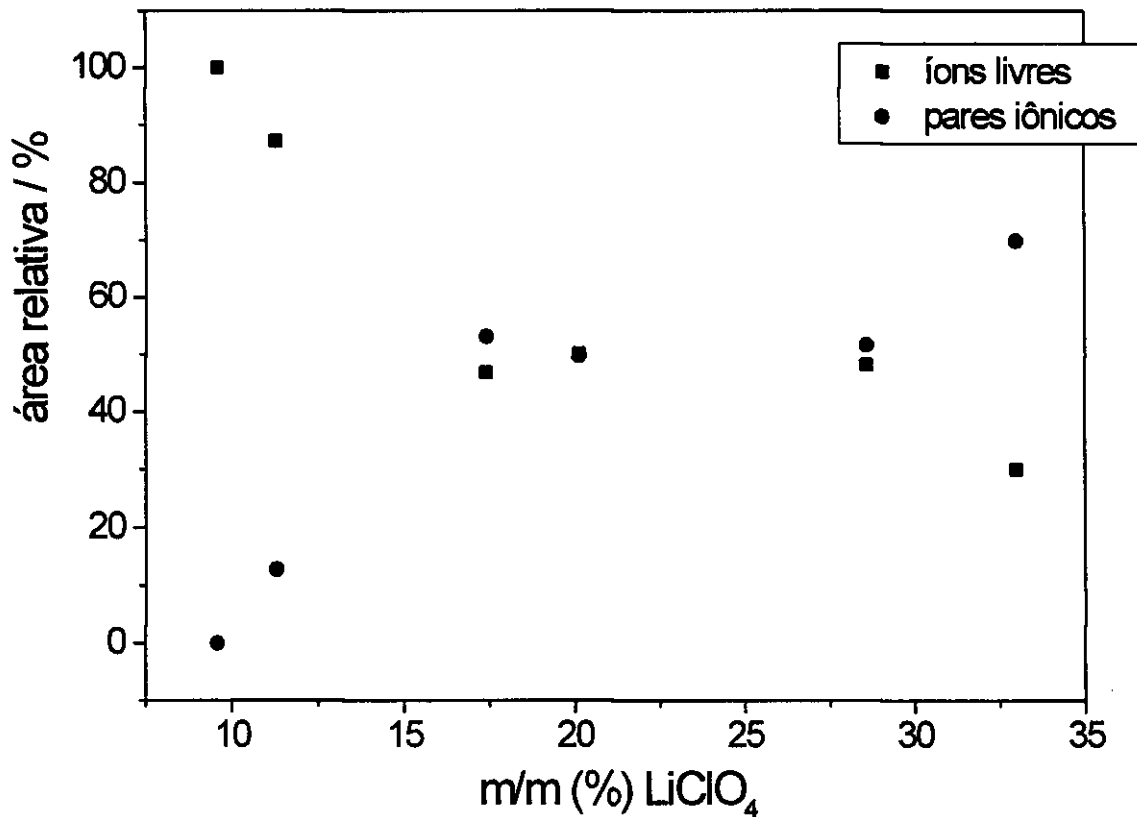


FIG. 13: Quantidade relativa das diferentes espécies iônicas identificadas no ajuste do modo $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, das curvas Raman do sistema PTMG/ LiClO_4 .

Entre os materiais eletrólitos conhecidos, a necessidade da introdução de mais de uma Lorentziana, evidenciando associações iônicas, dá-se a concentrações variáveis características. Por exemplo, estudos realizados com esta abordagem para os

sistemas poli(óxido de propileno)(M = 3000)/LiClO₄ e /NaClO₄^[19], mostraram a exigência de duas Lorentzianas para o ajuste de concentrações $n \leq 20$. Para o PEG (M = 400)/LiClO₄ e /NaClO₄^[16], uma segunda Lorentziana foi necessária a $n = 7,5$ e $n = 5$, respectivamente, e uma terceira Lorentziana foi introduzida a $n = 4$, para ambos os sistemas.

Com a introdução do sal, em ambos os polímeros, observou-se também o surgimento de uma banda a $\approx 911 \text{ cm}^{-1}$ para o sistema PTMG/PEG/LiClO₄ e a $\approx 917 \text{ cm}^{-1}$ para o sistema PTMG/LiClO₄, que acompanha a banda do modo ν_1 . A sua intensidade é cerca de 10 vezes menor que a desta última. Esta banda é atribuída, de acordo com as referências 17 e 19, a $2\nu_2$ ($2 \times 458 = 916 \text{ cm}^{-1}$).

3.2 - Interação íon-polímero

As interações íon-polímero são observadas na região de baixa frequência do espectro, modo D-LAM, e no modo totalmente simétrico (A_{1g}), de respiração do anel de oxigênios formado ao redor do cátion metálico. Uma banda, associada à formação do complexo M-O, é característica dos sistemas POE/MX^[12, 20], no intervalo de frequência de $860 - 870 \text{ cm}^{-1}$, e foi encontrada para os sistemas PDXL/MClO₄^[18] em $\sim 847 \text{ cm}^{-1}$. Em nossos espectros, para ambos os sistemas envolvendo o homo e o copolímero, não foi observada qualquer indicação da presença desta banda. A região do modo D-LAM não foi explorada neste trabalho.

4 - Estudo das Propriedades Elétricas

A condutividade iônica total de um eletrólito polimérico é expressa por:

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i \quad (3)$$

onde n_i é o número de portadores de carga do tipo i , q_i é a carga e μ_i a sua mobilidade.

A caracterização elétrica dos sistemas PTMG/LiClO₄ e PTMG/PEG/LiClO₄ foi feita utilizando-se o método da Espectroscopia de Impedância. Este método está brevemente descrito no Apêndice B. As medidas de condutividade iônica total (σ), em função da concentração, à temperatura ambiente, foram feitas num equipamento medidor de impedância vetorial da Hewlett-Packard modelo 4800, cuja faixa de frequência é de 5 Hz a 550 kHz, utilizando uma célula com dois eletrodos de inox bloqueadores. Os resultados obtidos estão mostrados na FIG. 14.

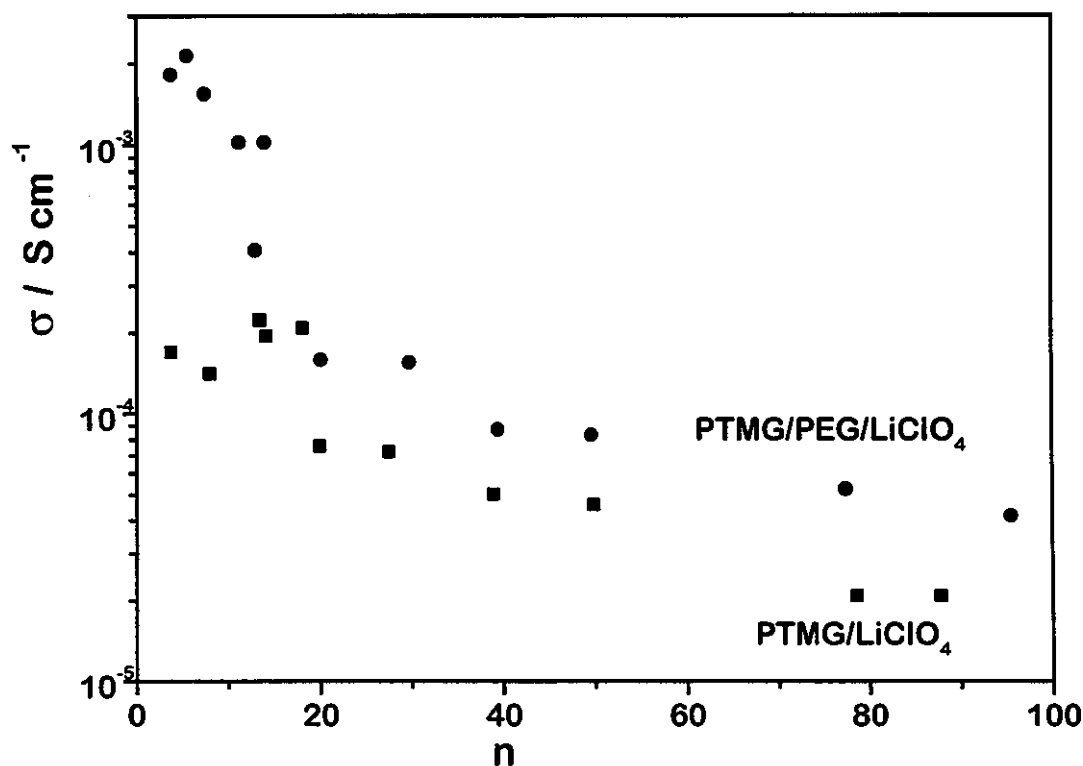


FIG. 14: Variação de σ em função de n para PTMG/LiClO₄ (■) e PTMG/PEG/LiClO₄ (●), à 25°C (acima de T_f).

Os sistemas PTMG/LiClO₄ e PTMG/PEG/LiClO₄ apresentaram condutividade máxima da ordem de 10^{-4} e 10^{-3} S/cm para aproximadamente $n = 12$ (11,3 m/m % de sal) e $n = 6$ (23,5 m/m % de sal), respectivamente. Por comparação das curvas para o homo e o copolímero, a introdução das unidades de repetição do PEG na matriz polimérica permite a obtenção de valores de condutividade superiores em até uma ordem de grandeza para os sistemas mais concentrados. Isto se dá devido ao maior caráter amorfo dos complexos copolímero/sal em relação aos complexos homopolímero/sal, à baixa temperatura, e devido ao

alto poder solvatante das unidades OE. Este resultado é concordante com outros trabalhos onde o efeito do POE sobre a dissolução e a condutividade em eletrólitos foi observada^[21].

A condutividade iônica total aumenta inicialmente nos dois sistemas, devido ao aumento do número de portadores de carga, passando por um máximo nas composições indicadas acima e, em seguida, diminuindo novamente. Esta diminuição é decorrente de três fenômenos associados:

- aumento da rigidez da fase amorfa devido a alta quantidade de sal interagindo com as ligações éter da cadeia, observada pelos resultados de DSC: a T_g aumenta com o aumento da concentração de LiClO_4 ;

- não-linearidade do aumento do número de espécies carregadas, em função da concentração, nesta região de composição após o máximo de condutividade, devido à associação iônica, observada por espectroscopia Raman;

- formação de complexos cristalinos polímero/sal, a altas concentrações, caracterizada nas curvas de DSC.

Este comportamento observado é característico para os sistemas polímero/sal e os valores de σ encontrados são comparáveis aos dos sistemas mais conhecidos na literatura. Por exemplo, soluções de LiClO_4 em POP puro, a 60°C , mostram valor máximo de condutividade próximo de $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ^[22]. G. G. Cameron e col.^[22] relatam um aumento de 2,7 vezes na condutividade de um sistema do copolímero POE/POP ($M_w = 2300$), dopado com NaSCN , quando o percentual em massa da unidade OE aumenta de 50 para 75%.

5 - Conclusões

A inclusão de LiClO_4 transforma a morfologia dos sistemas poliméricos líquidos, aumentando a sua amorficidade, à baixa temperatura. Os sistemas mostram um comportamento de fase duplo, caracterizado pelo polímero cristalino puro e por uma fase amorfa do polímero com sal dissolvido. À medida que se aumenta a concentração de sal, a quantidade de cristais diminui, devido a um aumento do grau de distorção das cadeias poliméricas, até desaparecer a concentrações mais altas. Ao mesmo tempo, o aumento das interações cátion-cadeia (reticulação transitória), via efeitos de polarização das moléculas do sal, enrijece a fase amorfa, e favorece a formação de uma nova fase cristalina polímero/sal.

Esta peculiaridade é interpretada supondo-se a existência de um limite de solubilidade do sal na fase amorfa^[23]. Em concentrações mais elevadas, ocorre um maior grau de interações iônicas, com a possível formação de espécies neutras. As considerações acima determinam um máximo na curva de condutividade e qualificam os sistemas, principalmente aquele envolvendo o copolímero, como modelos no estudo de eletrólitos poliméricos.

Referências:

- [1] - G. G. Cameron, M. D. Ingram e K. Sarmouk, *Eur. Polym. J.*, 26/10, 1097 (1990).
- [2] - A. V. Chadwick, P. Hanmer, L. Coppola, G. Ranieri e M. Terenzi, *Solid State Ionics*, 72, 147, (1994).
- [3] - C. A. Furtado, G. G. Silva, M. A. Pimenta, J. C. Machado, *Eletrochim. Acta*, (1997), in press.
- [4] - A. Kyritsis, P. Pissis, C. Tsonos, J. Laudat e J. Ren, *J. Non-Cryst. Solids*, 172-174, 1431 (1994).
- [5] - N. Grassie, "*Polymer Handbook*", 3ª ed.(1989).
- [6] - G. G. Silva, N. H. T Lemes, C. N. Polo da Fonseca, M. -A De Paoli, *Solid State Ionics*, 93, 105 (1997).
- [7] - A. Vallee, S. Besner e J. Prud'homme, *Eletrochim. Acta*, 37, 1579 (1992).
- [8] - Z. Florjanczyk, W. Krawiec, W. Wiczorek, M. Siekierski, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.*, 33, 629 (1995).
- [9] - C. Booth, C. V. Nicholas, D. J. Wilson, em "*Polymer Electrolytes Reviews - 2*", (editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent), Elsevier, New York, p.232, (1989).
- [10] - H. S. Lee, Y. K. Wang, S. L. Hsu, *Macromolecules*, 20, 2089, (1987).
- [11] - A. Bernson e J. Lindgren, *Polymer*, 35/22, 4848, (1994).
- [12] - L. M. Torrel e S. Schantz, em "*Polymer Electrolyte Reviews - 2*", (editado por J. MacCallum e C. A. Vincent), Elsevier, New York (1989).
- [13] - B. L. Papke, M. A. Ratner e D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sc. and Tech.*, 129/7, 1434 (1982).
- [14] - R. G. Snyder, S. L. Wunder, *Macromolecules*, 19, 496 (1986).

- [15] - R. Frech, J. Manning, D. Teeters e B. Black, *Solid State Ionics*, 28 - 30, 954 (1988).
- [16] - R. A. Silva, "*Dissertação de Mestrado*", UFMG, 1995.
- [17] - M. Chabanel, D. Legott e K. Tovaj, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92/21, 4199 (1996).
- [18] - R. A. Silva, G. Goulart Silva, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.*, 67/22, 3352 (1995).
- [19] - R. Frech, J. P. Manning, *Eletochim. Acta*, 37/9, 1499 (1992).
- [20] - K. Kasatani e H. Sato, *Chem. Lett.*, 991 (1986).
- [21] - M. Armand, em "*Polymer Electrolytes Reviews - 1*", (editado por. J. R. MacCallum e C. A. Vincent), Elsevier, New York, p. 1 (1987).
- [22] - G. G. Cameron e M. D. Ingram, em "*Polymer Eletoolytes Reviews - 2*", (editado por. J. R. MacCallum e C. A. Vincent), Elsevier, New York, p. 157, (1987).
- [23] - A. Bartolotta, G. Di Marco, M. Lanza, G. Carini, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 33, 93 (1995).

II - ESTUDO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS BASEADOS EM POLIURETANA DE PTMG/PEG

Diversas possibilidades de aperfeiçoamento das propriedades de eletrólitos poliméricos, têm sido propostas na literatura, entre elas a preparação de matrizes poliméricas de estruturas poliéteres ligadas por grupos uretânicos (-NHCOO-)^[1,2,3]. Poliuretanas termoplásticas são elastômeros flexíveis, que têm uma estrutura macromolecular em blocos: fases flexíveis (poliéter ou poliéster) intercaladas por fases rígidas^[3]. Esta morfologia de fases segregadas, por um lado, impede a existência de longas sequências de poliéteres, impedindo assim, uma maior ordenação da cadeia e, por outro lado, promove, dentro do domínio duro de segmentos de cadeia adjacentes e do segmento duro com o poliéter^[4], ligações de hidrogênio entre os grupos -C=O e -N-H, resultando em polímeros com boas propriedades mecânicas. Cadeias lineares, com cristalinidade reduzida, são obtidas a partir de reagentes bifuncionais. Já a reação entre compostos polifuncionais possibilita a formação de redes tridimensionais, o que evita o efeito de “deslizamento” das cadeias lineares, conferindo, ao polímero final, grande estabilidade dimensional. A estabilidade dimensional pode levar a sistemas menos condutores. Entretanto, sistemas altamente condutores, mas com propriedades mecânicas pobres (neste caso, que não acomodam variações de volume dos eletrodos durante a operação da célula), não são de interesse tecnológico. Um compromisso, então, entre estas duas propriedades deve ser buscado.

Poliuretanas são polímeros preparados pela adição de compostos hidroxil di ou polifuncionais a isocianatos di-ou polifuncionais, seguindo o mecanismo da policondensação. A reação global é uma sequência de reações individuais independentes, que precisam ser ativadas separadamente (reação em etapas). Os produtos poliméricos e oligoméricos, formados durante toda a reação, possuem o mesmo grupo funcional final e a mesma reatividade que o material de partida e a massa molar média do polímero resultante aumenta, constantemente, durante o curso da reação. Assim, para se obter polímeros lineares de alta massa molar, é preciso ter rendimentos altos. Isto pode ser obtido se concentrações equivalentes de ambos os grupos reagentes puderem ser mantidas.

Policondensações podem ser processadas com os reagentes no estado fundido (polimerização em massa) ou em solução. O primeiro processo requer temperaturas relativamente altas e a poliuretana formada é exposta à ação do isocianato durante todo o

tempo da reação, aumentando assim a probabilidade de ocorrer reações secundárias. Já na polimerização em solução, o produto frequentemente se separa da mistura reacional e, então, é muito menos vulnerável a reações secundárias. Para a preparação de cadeias poliuretanas com alta massa molar e tão lineares quanto possível, o processo em solução é preferido. A reação é inibida por compostos ácidos e acelerado por bases (aminas terciárias) e alguns sais metálicos ou compostos organo-metálicos (dilaureato de dibutilestanho), nitrato de bismuto, acetilacetato de ferro e zinco. Maiores informações sobre os mecanismos de polimerização são dados nas referências [5,6,7] .

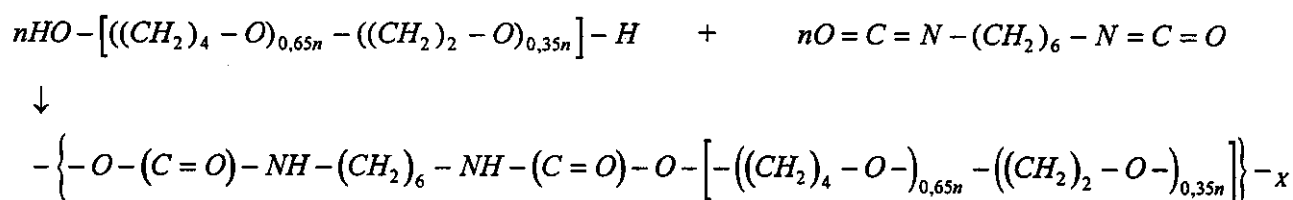
Neste capítulo, descreveremos a obtenção de uma matriz poliuretânica e a preparação e caracterização de eletrólitos poliuretana/LiClO₄. Devido ao caráter mais solvatante e mais condutor do sistema PTMG/PEG/LiClO₄ em relação ao sistema PTMG/LiClO₄, verificado no capítulo anterior, o estudo dos eletrólitos poliméricos sólidos será concentrado em sistemas preparados a partir da poliuretana do copolímero, PU(PTMG/PEG).

1 - Obtenção das Amostras

1.1 - Síntese do Polímero

Foram sintetizadas poliuretanas lineares a partir da reação estequiométrica entre hexametilendiisocianato (Aldrich) e o macromonômero PTMG/PEG (Aldrich), de acordo com procedimento adaptado das referências [7,8,9]. O isocianato foi gotejado sobre a solução do poliéter em diclorometano (Merck), sob agitação constante. O catalisador, adicionado em seguida, foi o dilaureato de dibutilestanho ($[(CH_3(CH_2)_{10}CO_2)_2Sn[(CH_2)_3CH_3]_2)$ (Merck) em quantidades próximas a 0,1 mL para cada 10g de poliéter. A reação ocorreu à temperatura ambiente, sob atmosfera de nitrogênio, e com o balão de reação coberto com papel alumínio. A presença de oxigênio e de luz pode causar degradação oxidativa das macromoléculas já formadas durante a reação. Os reagentes foram usados sem qualquer tratamento prévio. Após 25 horas de reação, a solução final foi deixada secar em uma placa de petri, inicialmente em capela, para a retirada do solvente e, posteriormente, sob vácuo, à 60°C, para retirar a umidade.

A reação está representada abaixo. O percentual de segmentos duros na cadeia é de 17%.



Algumas reações foram feitas, variando-se parâmetros como concentração da solução e tempo de reação, até que um procedimento otimizado levasse a produtos com propriedades dimensionais favoráveis. A poliuretana do PTMG/PEG se apresentou como um filme transparente (FIG. 1), visualmente elástico e resistente. Estas características permaneceram nos produtos obtidos com 96 horas de reação e não foi realizado nenhum experimento com tempo de reação inferior a 24 horas. A concentração dos poliéteres e do isocianato na solução foi escolhida 0,07 mol/L, o que permite uma agitação constante do

sistema, com a preocupação de se obter cadeias maiores e um produto com uma polidispersão menor. Todas as sínteses apresentaram um rendimento bruto acima de 95%.

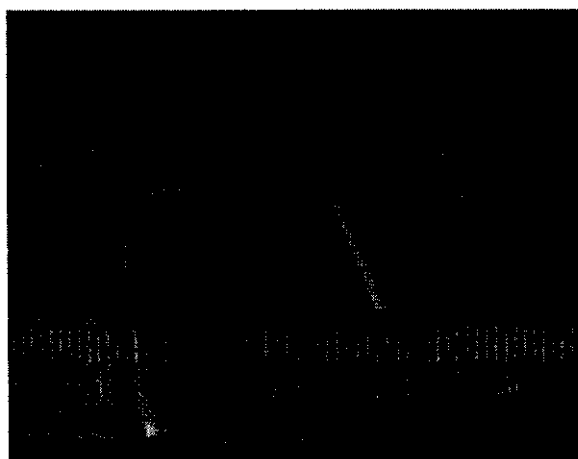


FIG. 1: Amostras dos filmes de PU(PTMG/PEG) sintetizados

A massa molar e o índice de dispersão das poliuretanas, obtidas em todas as reações, foram determinadas por cromatografia de exclusão estérica (CES) em um equipamento Shimadzu LC-10AD/CTA-10A GPC, equipado com o refratômetro diferencial RID-6A. O solvente utilizado foi o THF, eluído com fluxo de 1 mL/min., a 40°C, através de duas colunas Shim-Pack 805-804 (gel de poliestireno), que permitem a separação de massas até 10^6 . Foram determinados valores em torno de $\overline{Mn} = 77000$ e $I = 1,7$, caracterizando um crescimento considerável da cadeia polimérica. A FIG. 2 ilustra uma curva típica de CES, obtida para as poliuretanas sintetizadas.

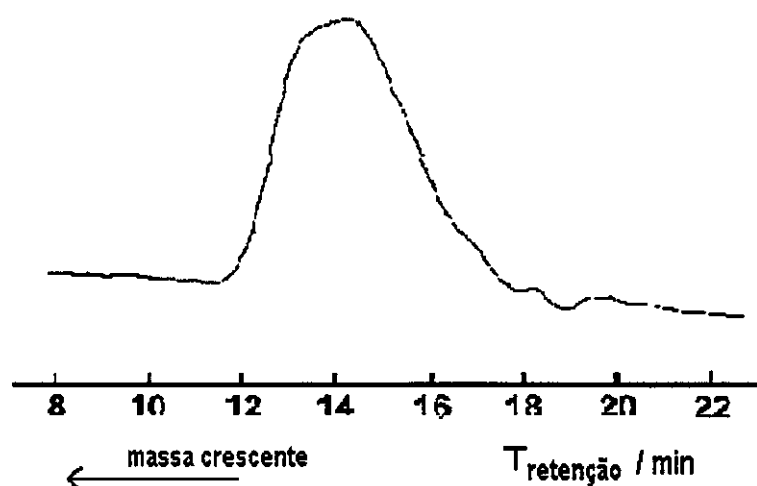


FIG. 2: Curva típica de CES para as poliuretanas sintetizadas por policondensação.

As poliuretanas obtidas, foram caracterizados por IV, TG e DSC.

1.2 - Caracterização do Polímero

1.2.1 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A análise dos espectros IV apresentou, além das absorções observadas no espectro do PTMG/PEG puro, absorções a 3340, 1730 e 1535 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao estiramento da ligação N-H, ao estiramento do grupo C=O de poliuretanas e à deformação angular da ligação N-H. Absorções referentes ao estiramento C-N em aproximadamente 1100 e 1250 cm^{-1} não puderam ser destacadas, já que nestas regiões também aparecem absorções características dos estiramentos C-O e C-C. Um espectro IV para a poliuretana sintetizada é mostrado no Apêndice A.

1.2.2- Comportamento Térmico

1.2.2.1 - Termogravimetria

As análises de termogravimetria foram feitas em um equipamento TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA, sob atmosfera de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10°C/min., até uma temperatura limite de 600°C. Uma curva TG típica para a poliuretana (PTMG/PEG) é mostrada na FIG. 3.

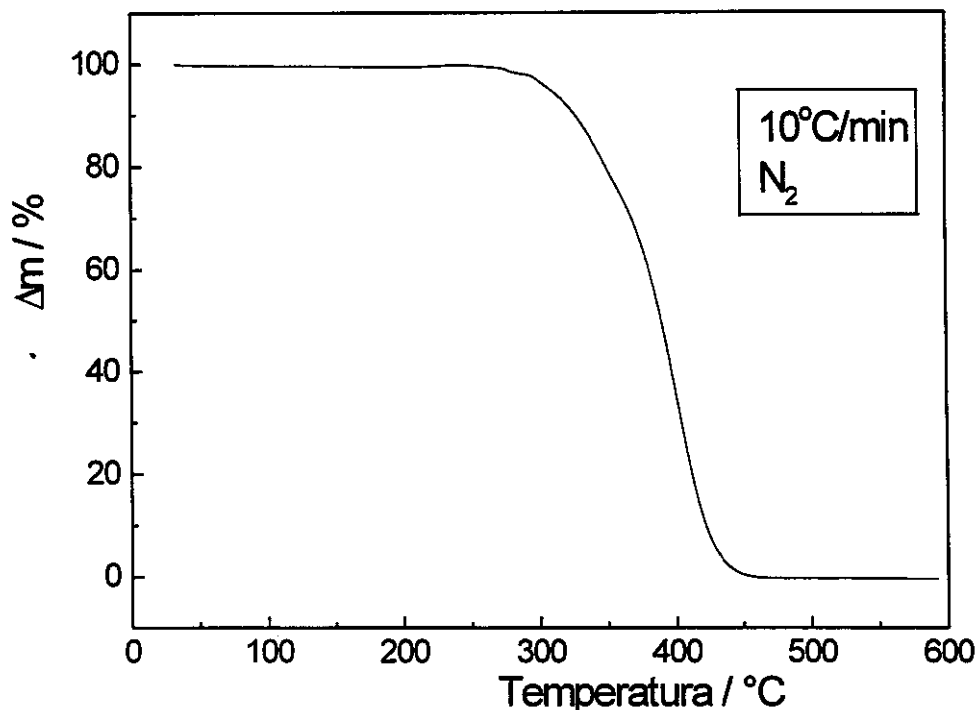


FIG. 3: Curva TG Típica para PU(PTMG/PEG), ($\overline{Mn} = 77000$).

Não houve alteração no limite de estabilidade térmica da poliuretana obtida, comparando-se com o limite do poliéter de partida. A sua temperatura de início de degradação permaneceu em torno de 330°C.

Alguns autores propõem um mecanismo de decomposição de poliuretana compreendendo uma dissociação primária das ligações uretanas, com a regeneração dos grupos funcionais iniciais^[7]. A. Orzeszko e col.^[10] estudaram a degradação da poliuretana a partir da pirólise de compostos modelos representando os domínios mole e duro (PEG e difenilcarbamato de etileno, respectivamente). Eles observaram uma degradação rápida do carbamato a 230 - 240°C, sem resíduo, e identificaram, por cromatografia gasosa, que 91% do nitrogênio vai para a formação de anilina e 94% do oxigênio forma CO₂. HCN não é produzido diretamente. O PEG ($\overline{Mn} = 3600$) decompõe-se gradualmente a 200 - 240°C, sem resíduo, em CO (20,6%), C₂H₄ (49,6%), H₂O (17,6%) e uma mistura de hidrocarbonetos, aldeídos e éteres. Esta decomposição complexa é resultante dos valores bem próximos das energias de ligação C - C e C - O.

O aspecto da curva TG (FIG. 3) da poliuretana sintetizada (degradação gradual) sugere que o processo de degradação é dominado pela estrutura poliéter.

1.2.2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC foram feitas, usando um equipamento TA Instruments 2920 DSC, em atmosfera de hélio, sob duas varreduras consecutivas: a primeira de ambiente a 150°C e a segunda de -120 a 200°C, ambas com razão de aquecimento de 10°C/min.

A FIG. 4 mostra uma curva DSC típica (2ª varredura) obtida para a poliuretana sintetizada.

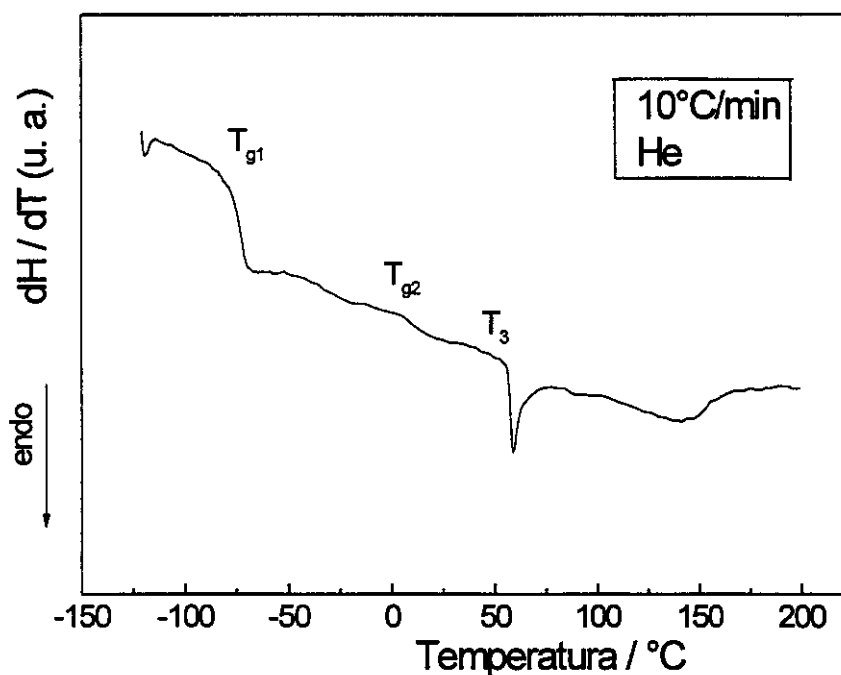


FIG. 4: Curva DSC típica (2ª varredura) para a PU(PTMG/PEG), ($\overline{M}_n = 77000$)

Três transições podem ser destacadas. A primeira, a -78°C, refere-se à T_g do segmento mole. O seu valor está bem abaixo de muitos resultados da literatura. Por exemplo, uma poliuretana baseada no PEG ($M \sim 1000$), com concentração de segmento duro igual a 22%, apresenta $T_{g1} = -39^\circ\text{C}^{[13]}$. Outra poliuretana baseada no homopolímero PTMG exibe $T_{g1} = -44^\circ\text{C}^{[3]}$. Valores baixos de T_g indicam uma alta flexibilidade desta parte da molécula. A baixa concentração (17%) do segmento duro e a sua natureza alifática influenciam pouco os poliéteres, ou seja, estes pontos de rigidez introduzidos são suficientemente maleáveis.

A segunda transição, pode ser atribuída à transição vítrea do segmento duro. Ela foi observada à temperatura abaixo da ambiente (aproximadamente 5°C), em função da natureza deste segmento.

A terceira transição, a aproximadamente 57°C, consiste em um processo com relaxação endotérmica e variação de capacidade calorífica (ΔC_p) associados. Pode-se atribuir este fenômeno a uma quebra de ordenamento a curta distância do domínio duro, que envolve dissociação de ligação de hidrogênio. Esta atribuição está fundamentada em estudos morfológicos de poliuretanas, de acordo com Lee e cols.^[4] e tendo em vista o fato experimental, por nós observado, da presença de um pico de mesma natureza nas curvas DSC do copolímero líquido. No caso deste último, as ligações de hidrogênio envolviam -OH terminais.

Estudos de DSC de poliuretanas com alta concentração de segmento duro (> 40%) mostram, além da T_g do segmento mole, três transições endotérmicas, normalmente atribuídas a^[3, 11, 12]:

- ① quebra do ordenamento de curta distância do domínio duro;
- ② quebra do ordenamento a longa distância do domínio duro;
- ③ quebra da microcristalinidade do domínio duro.

No caso de PU com baixa concentração de domínios duros (aproximadamente 20%) e com poliéteres de baixa massa molar (≈ 1000), pode-se levantar na literatura alguns poucos dados que indicam a presença de uma única endoterma acima da temperatura ambiente (aproximadamente 80-90°C)^[11, 13]. Essa endoterma tinha sido inicialmente interpretada como associada à dissociação de ligações de hidrogênio e, posteriormente, reanalisada unicamente sob um ponto de vista morfológico^[4, 12, 14], considerando que a ordenação deveria ser somente da cadeia de hidrocarbonetos da parte rígida, sem envolvimento da ligação de hidrogênio. Porém, como neste trabalho esta mesma transição foi observada para os sistemas líquidos, onde a ordenação da cadeia é pouco provável (líquidos) e a influência da terminação -OH se faz presente, é plausível que se considere que esta ordenação a curta distância envolva ligações de hidrogênio.

1.3 - Preparação dos Eletrólitos

Os eletrólitos poliuretana/sal foram preparados por “co-dissolução” e “casting” dos compostos:

☐ Matriz: poliuretana de poli(tetrametileno glicol-*co*-etileno glicol), sintetizada (seção 1.1), $\overline{Mn} = 77000$ e $I = 1,7$, PU(PTMG/PEG)

☐ Sal: perclorato de lítio, LiClO_4 (Fluka)

Foram preparadas 11 amostras do sistema eletrólito PU(PTMG/PEG)/ LiClO_4 , no intervalo de concentração de 1 a 35, em m/m (%) de sal.

Após testes com vários solventes, à temperatura ambiente, verificou-se que a melhor expansão do polímero deu-se numa mistura de proporção 1:1 de tetrahydrofurano e diclorometano. As amostras polímero/sal se dissolveram em quantidade suficiente desta mistura de solventes em 2 etapas: 1) a expansão da cadeia do polímero, com a inchação nítida dos filmes; 2) a dissolução, propriamente dita, a aproximadamente 50°C, que ocorreu sem agitação devido a alta viscosidade da amostra. O excesso de solvente foi evaporado, à temperatura ambiente, em capela e, em seguida, os eletrólitos foram secos sob vácuo, a aproximadamente 60°C, durante 48 horas, e estocados em dessecador.

Os eletrólitos apresentaram-se sob a forma de filmes transparentes, pouco menos elásticos que o polímero puro. As amostras mais concentradas (27, 32 e 35 m/m (%) sal) mostraram separação de fases.

2 - Comportamento Térmico dos Eletrólitos

As análises de TG e DSC, para o sistema poliuretana/ LiClO_4 , foram feitas sob as mesmas condições e com os mesmos equipamentos usados na caracterização da poliuretana pura.

2.1 - Estabilidade Térmica

Curvas típicas $\Delta m \times T$ para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄, estão mostradas na FIG. 5. Na tabela 1 estão sumarizadas as temperaturas de degradação, determinadas no início do processo, pelo método da tangente.

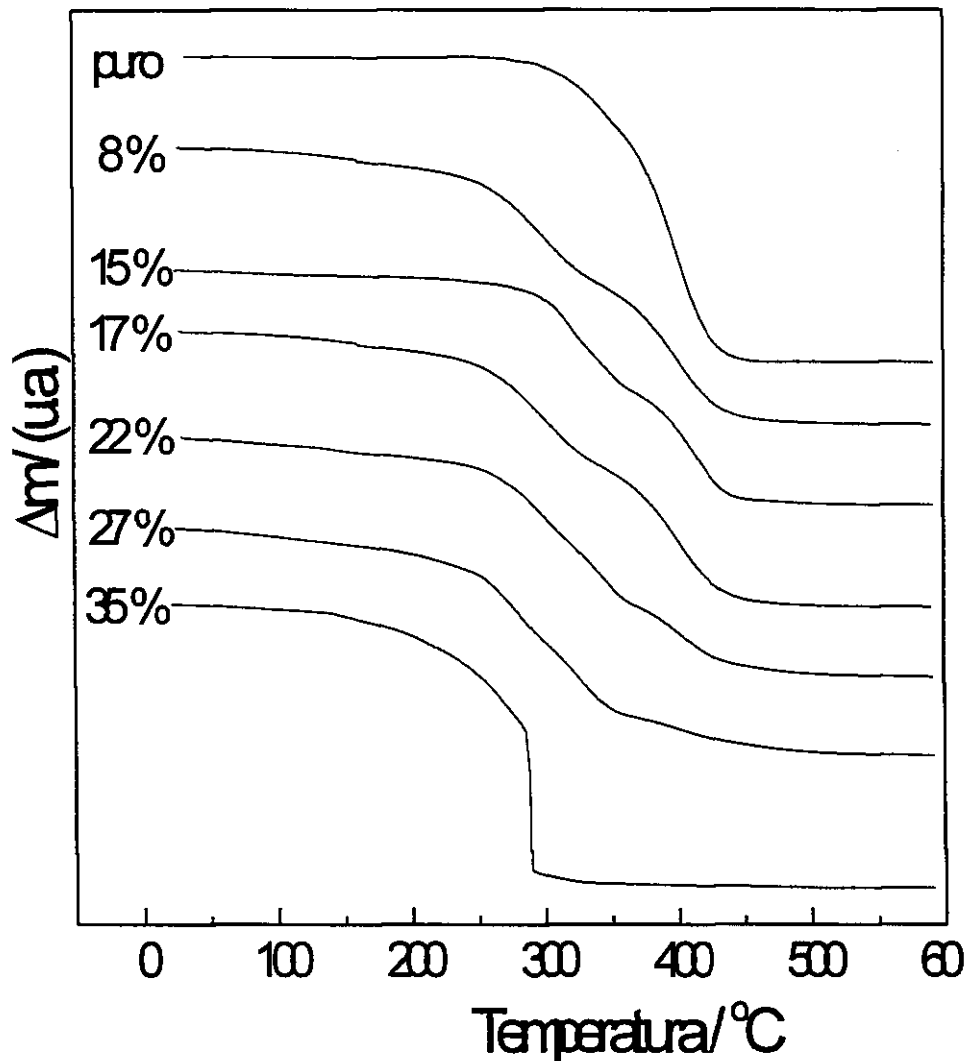


FIG. 5: Curvas TG para PU(PTMG/PEG)/LiClO₄, a diferentes composições (10°C/min., N₂).

A degradação do sistema poliuretana/sal pode ser comparada à degradação do sistema poliéter (copolímero)/sal. Duas etapas foram identificadas, uma associada à degradação do polímero puro e outra à degradação do polímero complexado com o sal. A evolução entre dois comportamentos extremos, é visualizada na FIG. 5. O polímero puro, como colocado na seção anterior, degrada em uma única etapa, iniciada a 330°C. A

introdução do sal faz aparecer uma segunda etapa, cuja temperatura de início de degradação, entre 275 - 285°C, é menor que a do polímero puro. Este comportamento é justificado pelo fato de que a interação O-Li⁺ diminui a densidade eletrônica da ligação C-O, enfraquecendo-a. A quantidade de polímero envolvido nesta etapa aumenta com o aumento da concentração de sal, sendo que acima de 22 m/m (%) de LiClO₄, onde talvez a quantidade de sal seja suficiente para a interação com todos os sítios solvatantes, só se observa praticamente esta segunda etapa. A curva da variação da temperatura de início de degradação (T_{id}) em função da concentração de sal é apresentada na FIG. 6.

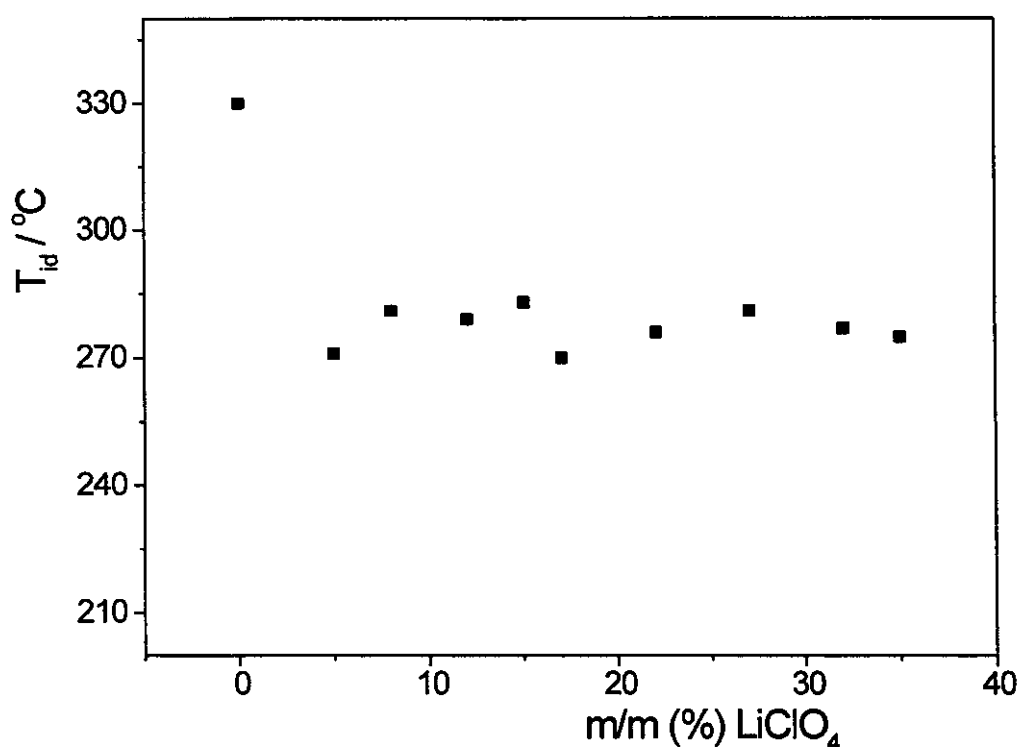


FIG. 6: Limites de estabilidade térmica, em função da concentração, para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄.

No caso do sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄, a diminuição da estabilidade térmica com a introdução do sal, observada em outros sistemas eletrólitos poliméricos^[15], não compromete a sua aplicabilidade.

Tabela 1: Temperaturas correlacionadas com a estabilidade térmica e com as transições de fase observadas para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄

m/m (%) LiClO ₄	T _{id} / °C	T _{g1} / °C	T _{g2} / °C	T ₃ / °C	ΔH _{T3} / Jg ⁻¹
0	330	-78	5	57	2
5	271	-79	5	76	3
8	281	-63	4	78	3
12	279	-64	6	66	3
15	283	-53	-	71	3
17	270	-41	7	77	3
22	276	-28	8	64	4
27	281	-21	8	61	5
32	277	-20	8	55	11
35	275	-15	11	73	30

2.2- Transições de Fase

A FIG. 7 ilustra curvas típicas de DSC, correspondentes à segunda varredura, para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄. Os valores de T_{g1}, T_{g2}, T₃ e ΔH_{T3}, determinados pelo método da tangente no início da transição, estão dispostos na tab. 1.

Como discutido na seção anterior, T_{g1} e T_{g2} correspondem à transição vítrea do segmento mole e do segmento duro da poliuretana, respectivamente, e, T₃ está associada à quebra do ordenamento a curta distância do domínio duro, que envolve dissociação de ligação de hidrogênio. A variação de T_{g1} em função da composição do sistema é enfatizada na FIG. 8. T_{g1} aumenta com o aumento da concentração de LiClO₄ até aproximadamente 22 m/m (%) de sal, indicando o enrijecimento da cadeia, por formação de ligações cruzadas transitórias entre o cátion e os oxigênios das cadeias do poliéter. Acima desta composição, T_{g1} tende a um patamar. Neste ponto, A. Ferry e cols.^[3] sugerem um compromisso entre a disponibilidade dos oxigênios etéreos para a interação O-Li⁺ e o efeito plastificante das associações iônicas resultantes. Resultados de Stevens e cols.^[16] mostram que os principais plastificantes são pares iônicos neutros, que não formam reticulações

transitórias. Além disso, a separação de cristais macroscópicos determina um limite da quantidade de sal dissolvido na fase amorfa. Comportamento similar da T_g do segmento mole foi observado por McLennaghan e col.^[13] para uma poliuretana de PEG ($M = 1000$), com baixa concentração de segmento duro (23 m/m %), dopada com LiClO_4 .

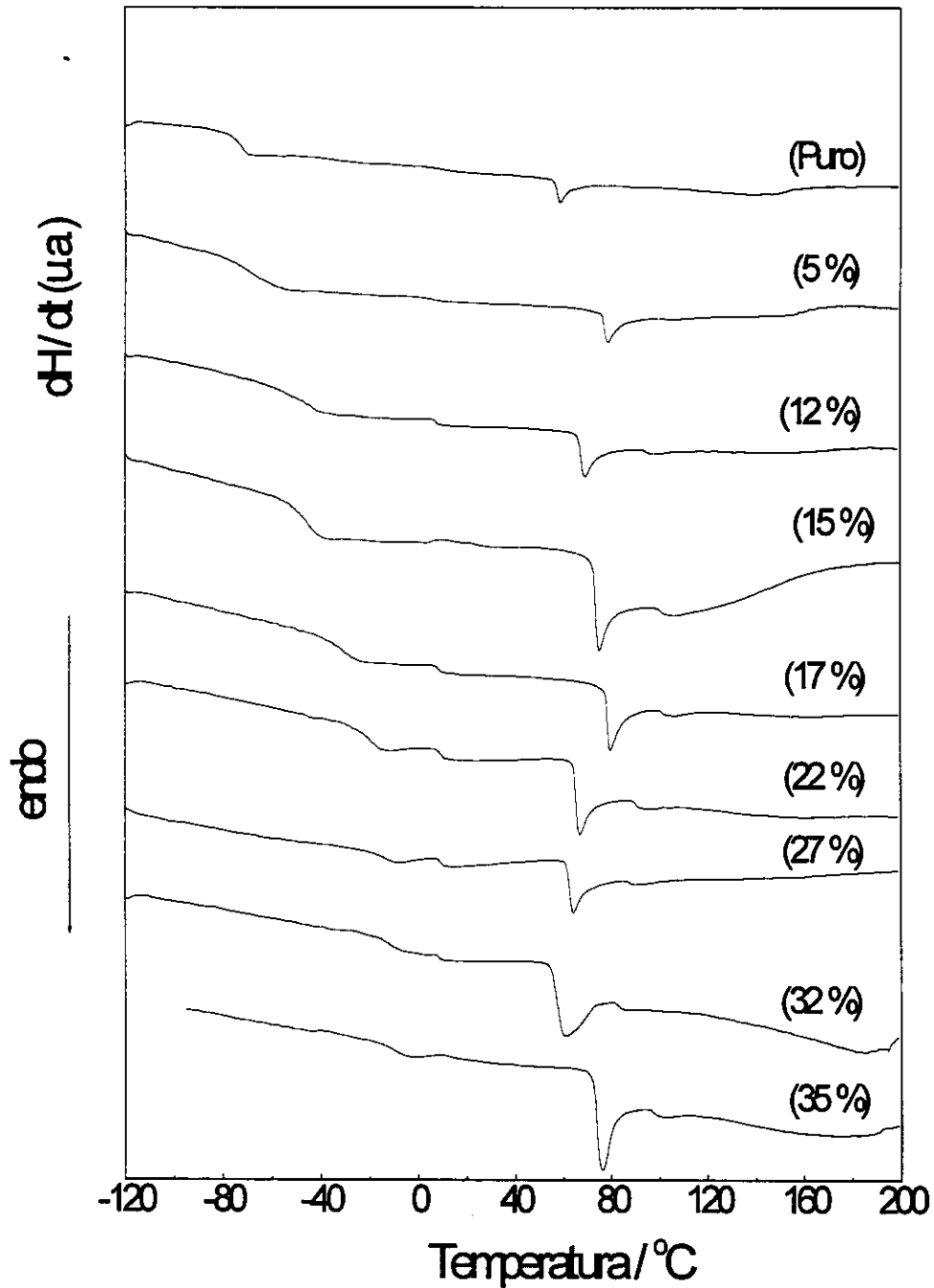


FIG. 7: Curvas de DSC típicas para o sistema poliuretana/sal (2^a varredura).

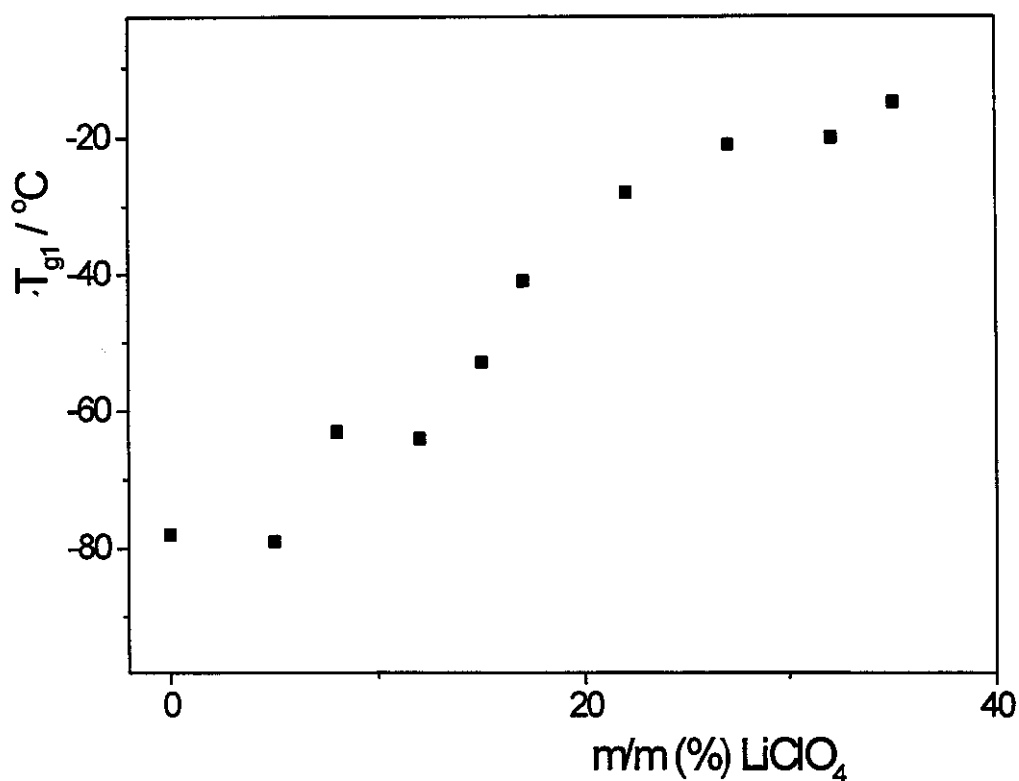


FIG. 8: Variação de T_{g1} em função da concentração de LiClO_4

T_{g2} é melhor definida com a introdução do sal, já que de acordo com os estudos de Ferry e cols.^[3] sobre as vibrações dos estiramentos das ligações N-H e C=O em presença de LiClO_4 , o Li^+ compete com as ligações de hidrogênio entre os segmentos duros. Entretanto, T_{g2} não varia significativamente com a composição do sistema PU(PTMG/PEG)/ LiClO_4 (Tabela 1).

Com a introdução de LiClO_4 , T_3 é deslocado para temperaturas maiores em relação ao polímero puro ($\Delta T \sim 10 - 20^\circ\text{C}$), indicando a participação do Li^+ competindo com a ligação de hidrogênio. A entalpia associada a esta transição também aumenta com a introdução do sal, mantendo-se praticamente constante até a composição 17 m/m (%) de sal. Acima desta composição, ΔH começa a aumentar, sendo que, para 32 e 35 m/m (%) de sal, este aumento é bastante significativo. Este comportamento sugere a formação de pequenos “clusters”, a altas concentrações, envolvendo ligações de hidrogênio.

3 - Interação Iônica

A interação íon-íon foi avaliada, no sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄, por Espalhamento Raman, observando-se o comportamento do pico referente ao modo de vibração do ânion ClO₄⁻, totalmente simétrico, $\nu_1(A_1)$.

Os espectros Raman foram obtidos, à temperatura ambiente, numa região entre 100 e 1800 cm⁻¹. Utilizou-se um sistema monocromador XY triplo da DILOR. Um microscópio (Olympus BH-2) foi acoplado ao espectrômetro, permitindo uma análise pontual, com resolução espacial de 1 μ m (técnica Micro-Raman). Foi usado um laser de argônio COHERENT INNOVA 70, operando a 680 mW na linha verde $\lambda_1 = 5145 \text{ \AA}$.

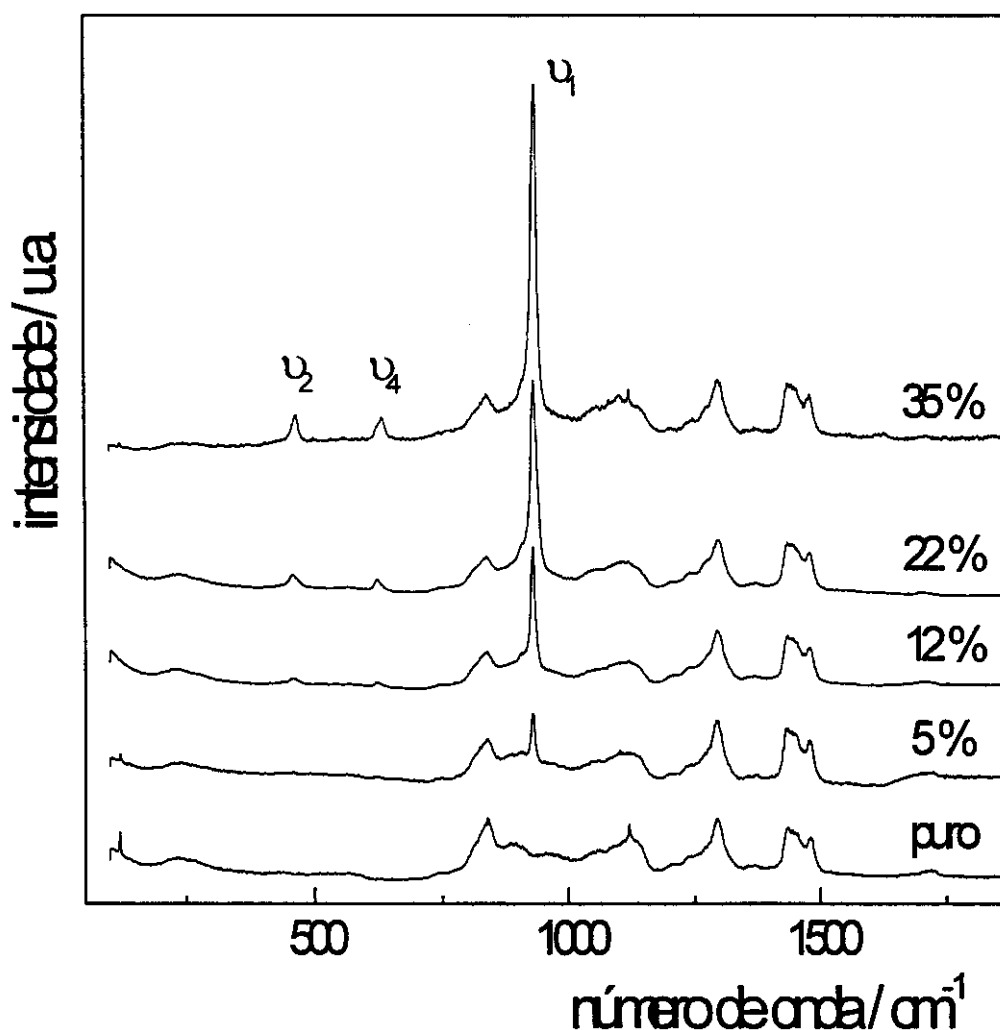


FIG. 9: Espectro Raman normalizado (100 a 1800 cm⁻¹) para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄.

A FIG. 9 ilustra a evolução da intensidade dos picos $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$ e $\nu_4(T_2)$, centrados a 932, 463, e 633 cm^{-1} , com o aumento da concentração de sal. O modo $\nu_3(T_2)$ não foi identificado. Os espectros foram normalizados para uma mesma intensidade do pico a 1296 cm^{-1} da poliuretana.

Uma análise cuidadosa da forma da linha do modo $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ foi feita para todas as amostras do sistema estudado. Para isso, novas medidas foram realizadas na faixa do espectro de 790 a 1020 cm^{-1} , com o laser centrado a 950 cm^{-1} . Os picos foram ajustados por Lorentzianas e o resultado é mostrado na Fig. 10.

Até a composição 5 m/m (%) de LiClO_4 , as bandas puderam ser ajustadas adequadamente com apenas uma Lorentziana, centrada a $\omega = 932 \text{ cm}^{-1}$ e largura a meia altura, $\Delta\omega$, igual a 8 cm^{-1} . Esta frequência relaciona-se à frequência da banda ν_1 do ânion ClO_4^- em solução^[17], indicando que os ânions estão completamente livres no polímero. A partir de 8 m/m (%) de sal, foi necessária a introdução de uma segunda Lorentziana. Para isso, ω e $\Delta\omega$ foram mantidas constantes para diminuir a correlação entre as duas Lorentzianas e, permitindo uma variação apenas da intensidade, introduzimos uma nova Lorentziana, melhor ajustada em $\omega = 937 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\omega = 7 \text{ cm}^{-1}$, cuja intensidade relativa permanece baixa até a composição de 17 m/m (%) sal. Os parâmetros ω e $\Delta\omega$ foram, em seguida, liberados e o ajuste, ou seja, os valores de ω e $\Delta\omega$ e as intensidades relativas se mantiveram. A introdução desta segunda Lorentziana reflete o início de uma associação iônica, indicando a presença de pares iônicos em contato^[3, 17], além dos íons livres. Estes últimos ainda se apresentam em proporção bem maior. Para concentrações a partir de 27 m/m (%) de LiClO_4 , têm-se um aumento considerável do percentual de pares iônicos (FIG. 11), o que marca a saturação do sistema. Mesmo com a separação macroscópica de fases, nestas amostras mais concentradas, não foi observada a formação de agregados maiores (3ª Lorentziana). A. Ferry e cols., em seus estudos para uma poliuretana de politetrametileno glicol dopada com LiClO_4 ^[3], observaram a formação de agregados maiores já a partir de m/m = 3% de sal. Tentou-se varrer diferentes regiões destas amostras, mas não se verificou qualquer alteração no espectro de uma região em relação a outra.

Uma banda a aproximadamente 924 cm^{-1} , atribuída a $2\nu_2$ ($2 \times 463 \text{ cm}^{-1}$)^[17] foi observada a partir da composição 15 m/m (%) de LiClO_4 . A sua intensidade aumenta com a concentração de sal.

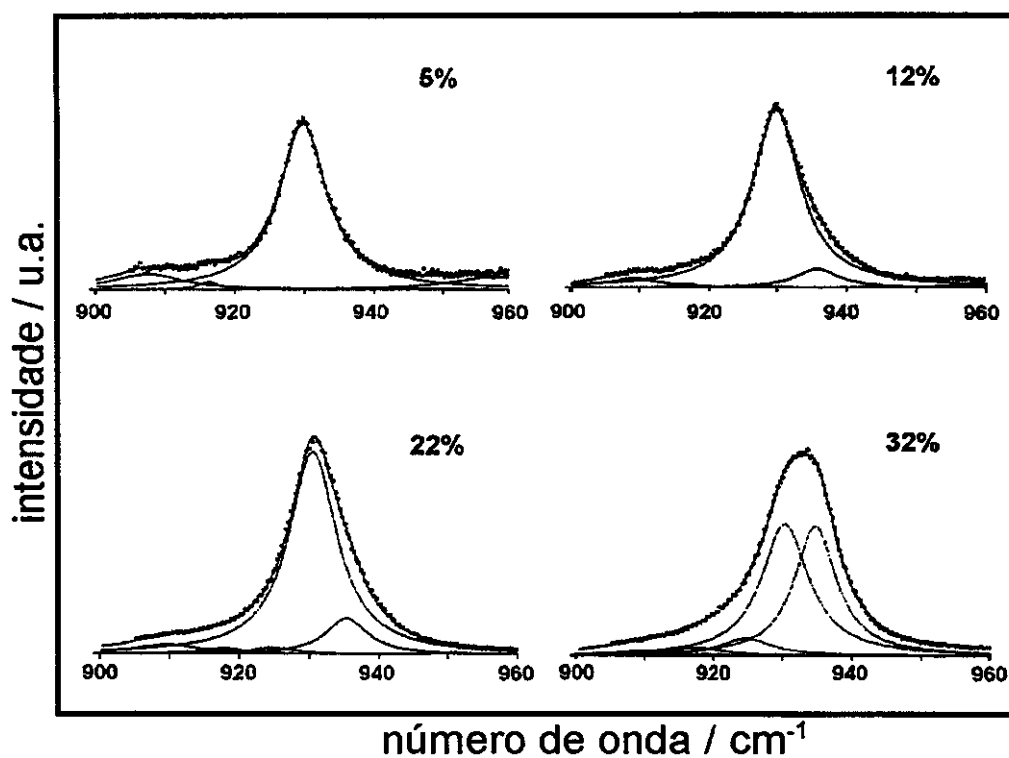


FIG. 10: Ajustes do modo $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ (932 cm^{-1}) para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄.

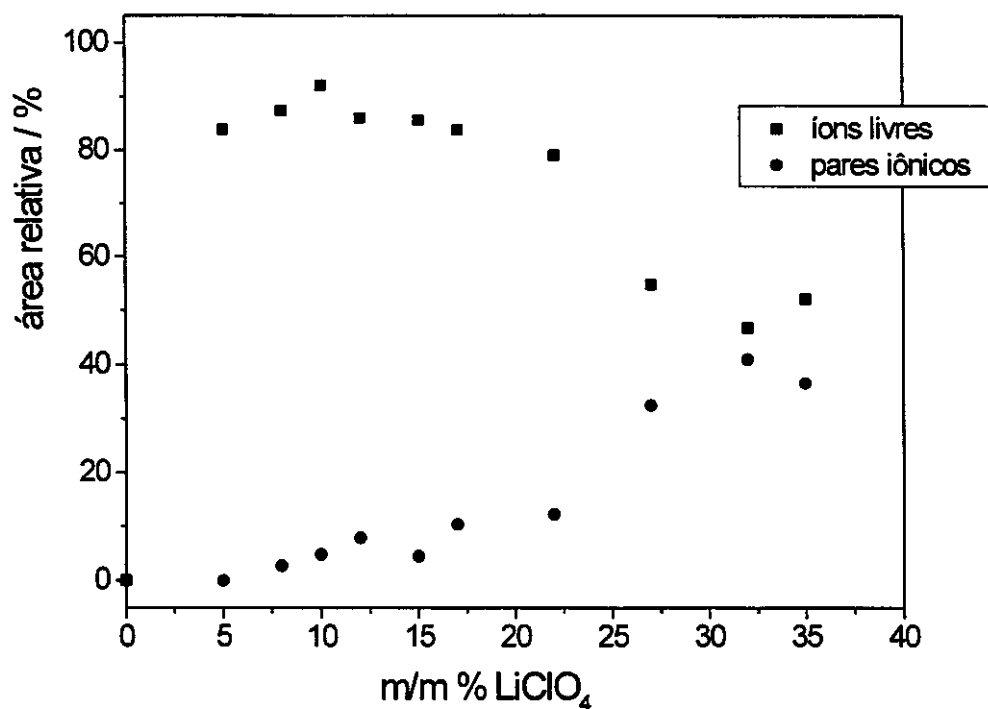


FIG. 11: Quantidade relativa das diferentes espécies iônicas identificadas no ajuste do modo $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, das curvas Raman do sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄.

4 - Caracterização do Volume Livre Médio

A existência de volumes livres (V_f 's) em polímeros foi postulada há mais de quatro décadas (Doolittle, 1951) e o seu conceito intuitivo é utilizado para explicar o comportamento térmico e mecânico de materiais amorfos. A relação entre V_f e alterações estruturais (T_g) e processos de relaxação em polímeros é evidente em uma série de experimentos^[18, 19]. Em eletrólitos poliméricos, a condução iônica é modelizada por relações derivadas da teoria do volume livre (seção 5 deste capítulo). A migração de íons ocorre nestes sistemas através da redistribuição de volumes livres, existentes em escala atômica na sua fase amorfa, sem custo energético. Entretanto, resultados experimentais de tamanho e concentração de cavidades de V_f em EP's são pouco relatados na literatura, devido às limitações experimentais. A Espectroscopia de Aniquilação de Póstron tem se mostrado como a única ferramenta capaz de caracterizar diretamente a dimensão de cavidades de V_f . Recentemente, a sua ampla utilização no estudo de polímeros^[18, 20], tem-se estendido a EP's. Alguns resultados sobre o POE^[19] e sobre poliuretanas^[21, 22] já se encontram relatados. Z. L. Peng e cols.^[23] confirmaram pela primeira vez que resultados experimentais de parâmetros de V_f , obtidos usando a sonda póstron em experimentos em função da temperatura, são perfeitamente ajustáveis às relações modelizadas para a condução iônica.

Apresentamos aqui resultados da variação dos parâmetros relacionados aos volumes livres, em função da concentração, para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄, utilizando a técnica Espectroscopia de Vida Média do Póstron (EVMP). Aspectos gerais relacionados à sonda póstron e à técnica EVMP estão dispostos no Apêndice B.

As medidas de EVMP foram realizadas a 21°C, utilizando um sistema convencional de coincidência rápido-rápido (ORTEC). A resolução temporal do espectrômetro é de 280 ps. Utilizou-se uma fonte de póstrons de ²²NaCl (Amersham), com atividade de aproximadamente $4,0 \times 10^5$ Bq. Os espectros obtidos foram resolvidos em 3 componentes, referentes ao p-Ps (para-postrônio), póstron livre e o-Ps (orto-postrônio), pelo programa POSITROFIT-EXTENDED^[24], e nos fornece os valores médios de tempo de vida (τ_i) e intensidade (I_i) dessas espécies positrônicas (Tabela 2), em que $i = 1$ refere-se ao p-Ps, $i = 2$ ao póstron livre e $i = 3$ ao orto-postrônio. Estes valores, obtidos fixando τ_2 em 0,4 ns, correspondem ao valor médio de 3 espectros, de 30000 contagens no pico, para cada amostra. Os valores médios de \bar{R} e \bar{V}_f foram calculados através das expressões (12) e (13) do

Apêndice B. Os erros experimentais de τ_3 , I_3 e \bar{R} são $\pm 0,05$ ns, $\pm 1\%$ e $\pm 0,2$ Å, respectivamente.

Tabela 2: Primeira série de resultados de EVMP para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄

m/m (%) LiClO ₄	τ_3 / ns	I_3 / %	\bar{V}_f / °Å ³
0	2,57	26	223
3	2,60	24	224
5	2,52	23	207
8	2,46	25	187
10	2,45	24	184
12	2,40	24	171
15	2,30	24	144
17	2,21	25	121
22	2,15	24	107
27	2,16	22	110
32	2,09	21	95
35	1,95	21	72

A FIG. 12 mostra a dependência de τ_3 , \bar{V}_f e I_3 com a concentração de LiClO₄, no sistema polímero/sal estudado. A vida média do o-Ps (τ_3) diminui significativamente (cai de $\sim 2,6$ ns para o polímero puro a $\sim 2,2$ ns) com o aumento da concentração de sal, até aproximadamente m/m (%) ≈ 22 e, para concentrações maiores, não se observa variações significativas dentro do erro experimental ($\pm 0,05$ ns), desprezando-se o sistema mais concentrado (m/m = 35%). A intensidade de formação do o-Ps (I_3) diminui inicialmente de cerca de 26 para 24%, mantendo-se neste último valor até 22 m/m (%) sal, e diminuindo novamente até aproximadamente 21%, para concentrações maiores.

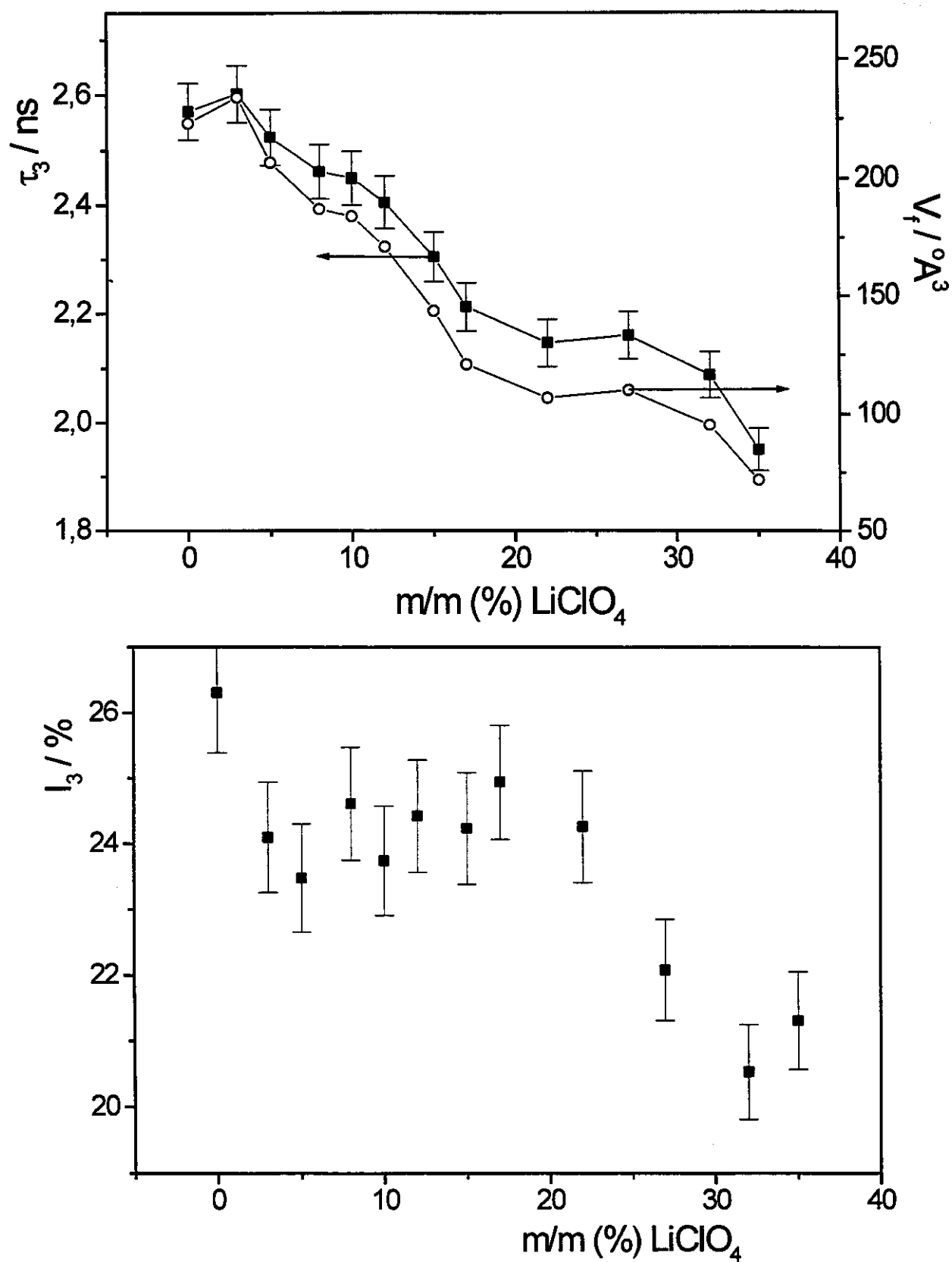


FIG. 12: Variação de τ_3 , \overline{V}_f e I_3 , como função da concentração para o sistema poliuretana/sal (1ª série de medidas).

O decréscimo de τ_3 indica um aumento da densidade eletrônica local, que pode ser devido a uma diminuição do tamanho médio das cavidades de V_f intra e intercadeia, ou, o tamanho das cavidades permanece constante, mas τ_3 diminui pela presença do ânion ClO_4^- oxidante. Porém, como relatado por M. Forsyth^[22] e cols., LiClO_4 não contribui para o “quenching” químico do o-Ps. Assim, a diminuição de τ_3 , mostrada na FIG. 12, é um indicativo da diminuição da dimensão média das cavidades de V_f , provavelmente decorrente da coordenação do Li^+ com os sítios solvatantes do polímero, à temperatura ambiente, como verificado para um sistema PU(PEG)/ LiClO_4 ^[22].

Em sólidos moleculares, uma diminuição de I_3 pode ser devido ou a um decréscimo no número de sítios de formação do o-Ps (decréscimo na concentração relativa de V_f), ou um decréscimo na probabilidade de formação do o-Ps. Esta inibição da formação de o-Ps (por aparecimento de um mecanismo competitivo de formação do o-Ps) pode ser observada com a introdução de sal, por causa do aumento do caráter dipolar das moléculas do polímero, que aumenta a localização de cargas negativas, favorecendo a captura de um pósitron. Novamente, de acordo com o trabalho de M. Forsyth^[22], LiClO_4 não é um inibidor da formação de Ps. Assim, nós atribuímos o decréscimo de I_3 com o aumento da concentração de LiClO_4 , à temperatura ambiente, a uma redução no número médio de cavidades de V_f inter e intracadeias da poliuretana. Esta redução pode ser devido, primeiramente, para as amostras de composição até m/m = 22% de sal em relação ao polímero puro, a efeitos de coordenação do Li^+ com os sítios solvatantes, o que aproxima mais as cadeias e enrijece o sistema e, segundo, para amostras mais concentradas que 22 m/m (%) de sal, devido ao preenchimento das cavidades pelos pares iônicos ou agregados maiores, já que nestas composições percebe-se a separação macroscópica de fases.

Uma outra série de medidas de EVMP para as mesmas amostras do sistema PU(PTMG)/ LiClO_4 foram feitas com um intervalo de tempo de 6 meses. Durante este período (inverno \rightarrow verão), as amostras estiveram estocadas em dessecador, passando por alterações de temperatura ($\Delta T \sim + 15^\circ\text{C}$) e umidade atmosférica. Pela FIG. 13 pode-se avaliar a evolução temporal dos parâmetros de aniquilação de pósitron e do tamanho médio de volume livre. Observou-se um comportamento similar ao da primeira série, ou seja, τ_3 diminui com o aumento da concentração de sal ($\sim 2,7$ a $2,4$ ns), até a composição m/m = 17%, permanecendo num patamar a concentrações mais altas. Entretanto, este patamar deslocou-se para valores maiores de volume livre médio (maior τ_3). I_3 também desloca para valores

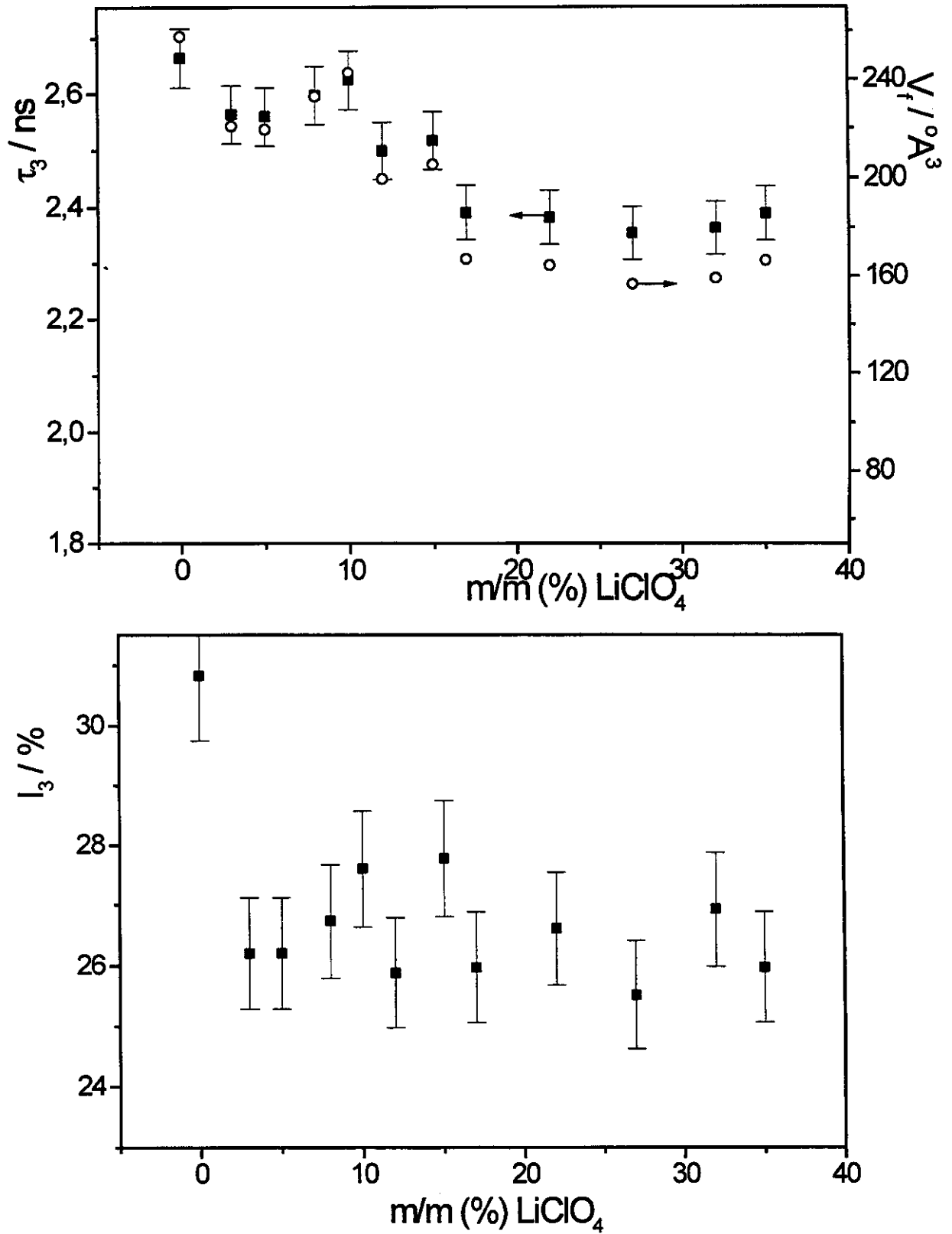


FIG. 13: Variação de τ_3 , $\overline{V_f}$ e I_3 , como função da concentração para o sistema poliuretana/sal (2ª série de medidas).

maiores. Este deslocamento é mais acentuado em concentrações mais altas, fazendo com que I_3 permaneça constante em $\sim 26\%$ para todas as amostras polímero/sal. Pode-se levantar algumas hipóteses para justificar este comportamento:

- um aumento de temperatura ambiente durante a estocagem;
- uma separação de fases macroscópica mais significativa nas amostras mais concentradas com o tempo, diminuindo a quantidade de sal dissolvido na fase amorfa e, portanto, diminuindo o efeito de reticulação transitória, que favorece a estabilização de um sistema com mais e maiores volumes livres;
- ou ambas as considerações acima.

5 - Condutividade Iônica

Apresentamos aqui o estudo da condutividade iônica total (σ) em função da temperatura, para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄. Medidas exploratórias de σ em função da concentração, à temperatura ambiente, foram feitas inicialmente (FIG. 14).

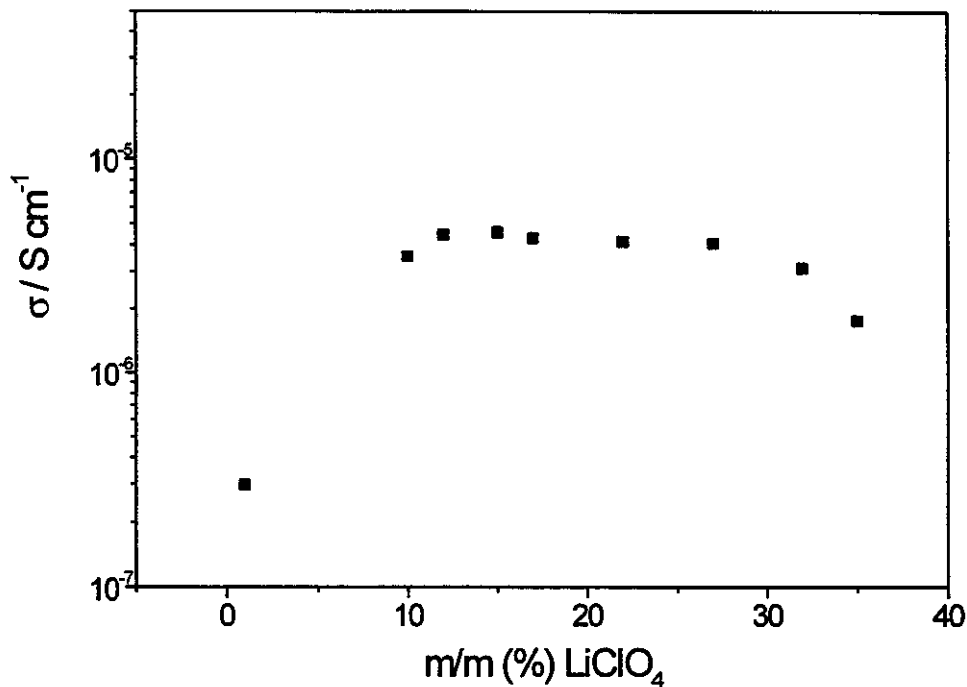


FIG. 14: Medidas preliminares de σ em função da concentração para o sistema poliuretana/sal, à 23°C.

O sistema apresenta valores de σ da ordem de $4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, a 23°C , em todo intervalo de concentração estudado. Estes valores se comparam aos obtidos para poliuretanas de POE de cerca de 20% de segmento duro^[25]. Nenhum máximo foi observado, concordando com os resultados de A. Ferry^[3] para uma poliuretana de poli(óxido de tetrametileno). Acima de 27 m/m (%) de sal, a condutividade começa a cair, como consequência da:

- separação macroscópica de fases;
- formação de grande quantidade de pares iônicos neutros, observado por espalhamento Raman;
- diminuição do número médio de volumes livres (diminuição de I_3), observado por EVMP. Estas medidas de condutividade foram feitas na mesma época que as primeiras medidas de EVMP.

De acordo com o estudo preliminar, optou-se por realizar as medidas de condutividade em função da temperatura para as amostras de composição até 22 m/m (%) de sal, por apresentarem estrutura homogênea. Estas medidas foram feitas por Espectroscopia de Impedância, utilizando uma célula de medida especialmente concebida para este trabalho, que permite estudar em paralelo três amostras de diâmetro de cerca de 9,3 mm, com possibilidade de manter o ambiente sob vácuo (FIG. 15). Os cadinhos são de teflon e os eletrodos bloqueadores são de aço inox. Um controlador automático permite variar a temperatura de ambiente até 200°C , com tempo médio de estabilização da temperatura da amostra de 20 min., tanto em varredura crescente quanto decrescente. A célula está ligada a um impedancímetro HP 4192A. A faixa de frequência analisada foi de 0,05 KHz a 10000 KHz, com amplitude do sinal de 50 a 80 mV.

As medidas foram realizadas à atmosfera ambiente, à pressão atmosférica, variando-se a temperatura de 25 a 102°C , em intervalos de 7°C .

Durante as medidas alguns problemas experimentais, como determinação do fator geométrico e qualidade do contato entre as amostras e o eletrodo, surgiram. Deste modo e, também para verificar o comportamento da nova célula, teve-se a preocupação de investigar inicialmente a influência de certos parâmetros nas medidas de $\sigma(T)$, para garantir reprodutibilidade e maior precisão dos resultados obtidos.

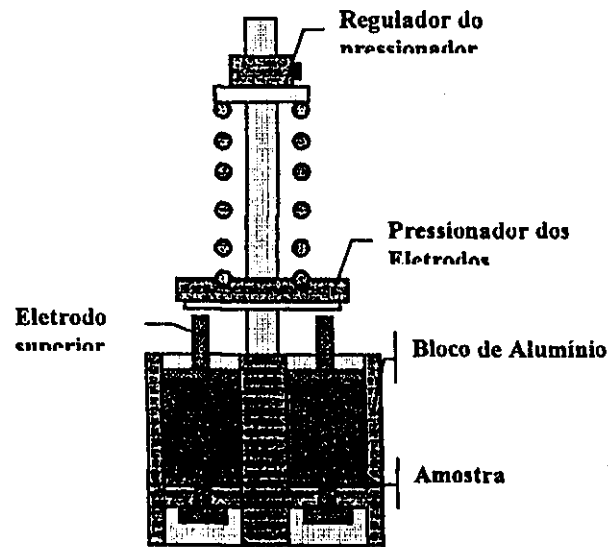


FIG. 15: Desenho esquemático da célula de medida de impedância

5.1 - Influência da História Térmica das Amostras

Foram selecionadas três amostras de 15, 17 e 22 m/m (%) de sal e as medidas de impedância foram feitas variando a temperatura em duas etapas: uma primeira etapa com varredura crescente entre 25 e 102°C e, uma segunda etapa, com varredura decrescente entre 102°C e 25°C. O limite superior de temperatura foi definido levando-se em conta os problemas de fluidez e degradação do polímero.

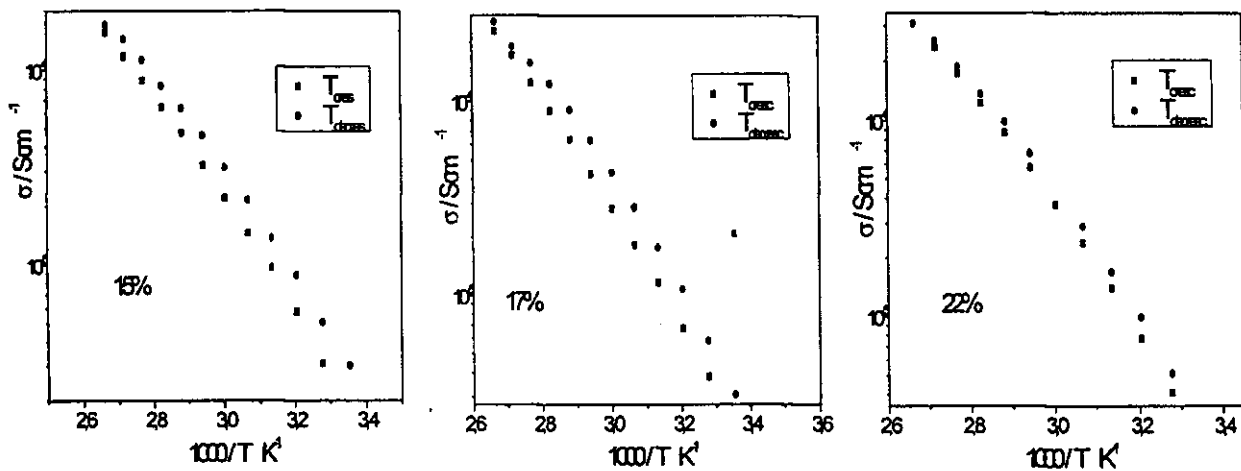


FIG. 16: Curvas $\sigma = f(T)$, crescentes e decrescentes, para as amostras de 15, 17 e 22 m/m (%) sal, para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄.

Como pode ser visto na FIG. 16, os valores de σ obtidos, durante as varreduras crescente e decrescente de temperatura, diferem muito pouco, principalmente a baixas temperaturas (até $\sim 50^\circ\text{C}$), onde são praticamente iguais. Isto se deve ao fato do sistema ser altamente amorfo. A homogeneidade destas amostras foi também constatada, já que os valores de R_e (resistência do eletrólito) permaneciam constante depois de ~ 20 minutos e os semi-círculos não se apresentaram rebaixados (FIG. 17).

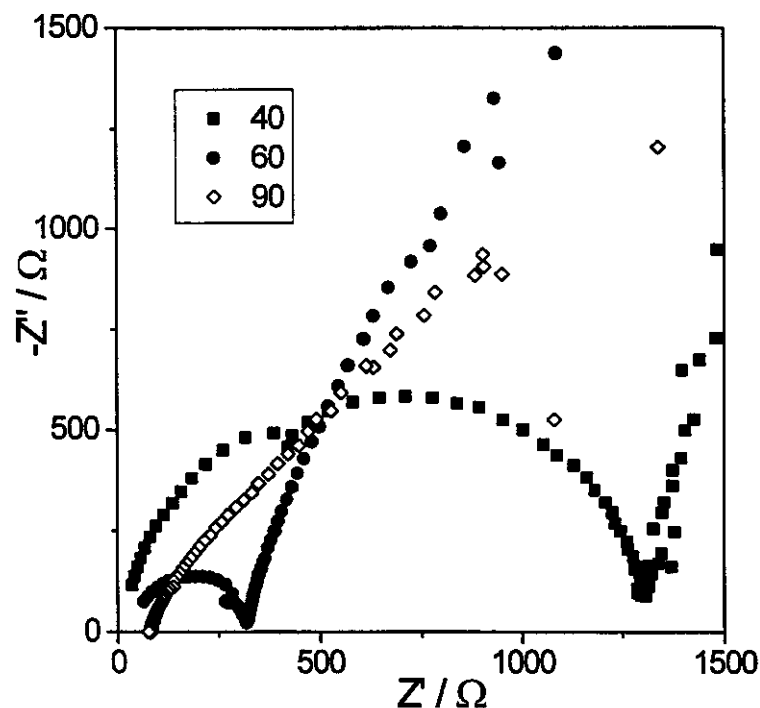


FIG.17: Evolução do diagrama de impedância, para a amostra PU(PTMG/PEG)/LiClO₄ (22 m/m (%) sal) a 40, 60 e 90°C.

A seguir, os valores de σ analisados neste capítulo, referem-se aos valores determinados a temperatura crescente, devido ao menor tempo gasto entre uma medida e outra.

5.2 - Influência do Fator Geométrico

O fator geométrico (FG) da amostra ((l/S) = espessura do filme/superfície de contato) é um parâmetro importante no cálculo dos valores de σ :

$$\sigma = \frac{1}{R_e} \cdot \frac{l}{S} \quad (1)$$

Pequenas variações deste fator para amostras do mesmo sistema alteram os resultados aleatoriamente. Ao contrário dos polímeros reticulados, os polímeros lineares podem fluir com o tempo e com o aumento da temperatura, quando comprimidos entre os dois eletrodos de medida, acarretando uma variação da espessura durante a medida (que pode conduzir até ao curto-circuito da célula).

Em nossas medidas, este comportamento limite foi observado, para as amostras visualmente mais fluidas (12 a 22 m/m (%) sal), a temperaturas mais altas.

Para avaliar a influência do FG na célula usada, pesou-se 3 quantidades iguais da mesma amostra de composição 22 m/m (%) de sal, que foram colocadas praticamente ao mesmo tempo na célula. O FG de cada uma foi calculado medindo-se a diferença entre o tamanho do sistema porta-amostra/pistão com e sem amostra e o diâmetro do porta-amostra, com paquímetro de precisão $\pm 0,005$ mm. As medidas foram feitas a 3 temperaturas diferentes, sob varredura crescente e decrescente e os resultados são mostrados na figura abaixo.

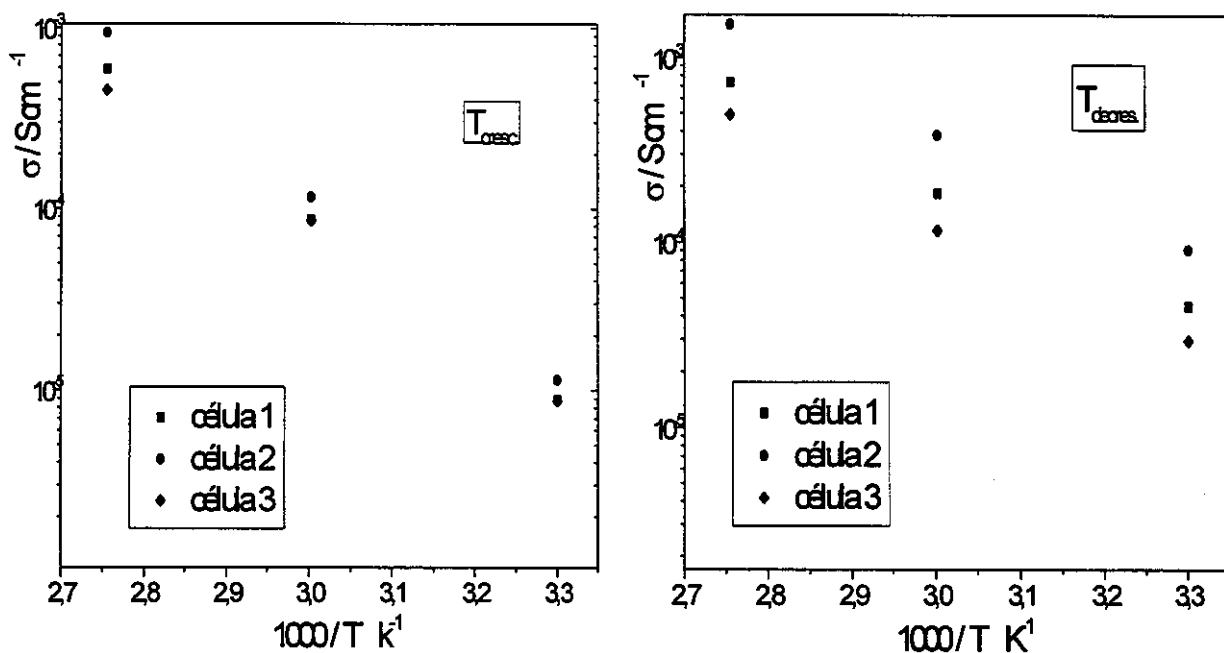


FIG. 18: Curvas $\sigma = f(T)$, para 3 amostras PU(PTMG/PEG)LiClO₄ (22 m/m(%) sal), a 30, 60 e 90°C.

Os FG's usados para determinar os valores de σ , durante as varreduras crescente e decrescente de temperatura, foram calculados no início e no final das medidas, respectivamente. Os valores de σ , para as 3 amostras iguais, diferem a alta temperatura, devido a fluidez do sistema, que altera o valor do FG de uma mesma amostra. Para minimizar este efeito, as amostras do sistema PU(PTMG/PEG)LiClO₄, termicamente modeláveis, foram aquecidas antes das medidas, na própria célula, a 80°C, durante aproximadamente 1 hora.

5.3 - Comportamento da Condutividade Iônica em Função da Temperatura

Classicamente, as medidas de condutividade iônica para sistemas amorfos, dentro de um intervalo amplo de temperatura, permitem a observação de dois mecanismos de transporte^[26, 27]. Abaixo de T_g , o material comporta-se mecanicamente e termicamente como um sólido e o mecanismo microscópico de transporte é similar ao de vidros. O processo intersticial é “ativado” e segue a lei de Arrhenius:

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

Acima de T_g , o material comporta-se como um líquido e a migração dos íons ocorre através de um mecanismo cooperativo envolvendo os átomos vizinhos (Cap. I, FIG. 3). O movimento das cadeias facilita o transporte, que é tido como um processo “assistido” e a condutividade obedece uma relação empírica, de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF):

$$\sigma = AT^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-B}{R(T-T_0)}\right) \quad (3)$$

Este processo tem um mecanismo puramente entrópico, relacionado a uma concentração local de “volumes livres”, distribuídos aleatoriamente, na fase elastomérica do material. Ele é sinal de um acoplamento entre os movimentos dos íons e da cadeia polimérica. A expressão (3) sugere um decaimento assintótico da condutividade

iônica na temperatura T_0 . T_0 é característica para um dado eletrólito amorfo e representa a temperatura na qual a entropia configuracional torna-se zero, onde o volume livre desaparece ($T_0 \sim T_g - 50$ K). A é um fator pré-exponencial, função do número de portadores de carga do sistema, e, B é uma função da expansividade do sistema (“pseudo energia de ativação” necessária para a redistribuição do volume livre). Na expressão (2), E é a energia de ativação para o salto iônico, quando o movimento iônico é desacoplado do polímero hospedeiro.

A literatura a este respeito discute a dependência do fator pré-exponencial com a concentração de sal e mostra que B é da ordem de 10^{-2} eV para a maioria dos sistemas^[15, 28, 29, 30].

Historicamente^[26], a equação de VTF foi desenvolvida independentemente por Vogel, Tamman e Fulcher para tratar as propriedades da viscosidade de líquidos superresfriados. Foi escrita como uma relação empírica:

$$\eta = C \exp \left[\frac{+B}{(T - T_0)} \right] \quad (C \propto T^{1/2}) \quad (4);$$

que combinada à relação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{KT}{6\pi r_i \eta} \quad (r_i = \text{raio hidrodinâmico da espécie difusora}) \quad (5);$$

e à relação de Nernst-Einstein:

$$\sigma = \frac{nq^2}{KT} D \quad (6),$$

leva à equação (3).

Em 1951, Doolittle apresentou uma equação, também empírica, que relaciona a fluidez de hidrocarbonetos com a razão de volume livre crítico sobre o volume livre total.

$$\eta = A \exp \left(\frac{b_0 v_0}{v_f} \right) \quad (b_0 = \text{constante de ordem unitária}) \quad (7).$$

Williams, Landel e Ferry (1955) foram um pouco mais além e universalizaram a expressão a qualquer processo de relaxação (viscosidade, $\eta^{-1}T^{1/2}$, condutividade, $\sigma T^{1/2}$ ou $DT^{1/2}$). Eles definiram um fator de deslocamento a_T , que descreve este processo de relaxação a uma temperatura T e a outra temperatura de referência T_{ref} . A expressão analítica da lei WLF pode ser escrita como:

$$a_T = a_{T_{ref}} \exp \left[\frac{C_1(T - T_{ref})}{R(C_2 + T - T_{ref})} \right] \quad (8).$$

A expressão (8) é idêntica à expressão (3), se $C_1C_2 = B$ e $C_2 = T_{ref} - T_0$. Entretanto, o ajuste das equações de WLF e VTF, a muitos conjuntos de experimentos, não garantia que o comportamento dos sistemas fosse governado pelo comportamento do volume livre. Foi somente em 1959, que Cohen e Turnbull interpretaram a equação VTF em termos da teoria do volume livre para o modelo de esferas rígidas. O modelo de Cohen e Turnbull^[31] considera as moléculas do líquido confinadas em sítios delimitados pelas moléculas vizinhas, sendo que o movimento destas moléculas gera a cada instante uma redistribuição destes sítios. Define-se o volume livre da molécula como o volume acessível ao seu centro de massa. Se este for superior a um valor crítico, então esta molécula pode migrar sem gasto energético. Eles chegaram a uma expressão que relaciona volume livre ao coeficiente de difusão:

$$D = ga^* u \exp \left[\frac{-\gamma v^*}{\Delta\alpha(T - T_0)} \right] \quad (9)$$

onde: g = fator geométrico

a^* = diâmetro molecular

u = velocidade térmica

γv^* = volume molecular

(γ = fator geométrico de recobrimento do

volume livre e v^* = volume livre crítico)

$\Delta\alpha$ = diferença do coeficiente de dilatação térmica para $T < T_g$ e $T > T_g$

Considerando $u \sim T^{1/2}$ e a relação de Nernst-Einstein (eq. 6), chega-se à equação (3).

No final da década de 70, M. Armand^[32] e cols. e, depois, Chabagno^[33] e outros, usaram a expressão (3) para ajustar curvas de condutividade em função da temperatura para sistemas eletrólitos poliméricos. Entretanto, algumas limitações impedem um entedimento de $\sigma(T)$ em termos de um simples modelo. Por exemplo, o comportamento VTF descreve somente o movimento dos polímeros, ele não considera a não homogeneidade do meio (coexistência de fases amorfas e cristalinas em diferentes proporções). A associação iônica e o próprio movimento iônico, que tem uma contribuição substancial à condutividade total, não são considerados. A dinâmica do polímero pode não comportar segundo a lei do VTF. E T_g ou T_0 alteram com a concentração de sal. O efeito das duas primeiras colocações pode ser minimizado, escolhendo-se o sistema a ser estudado. Adicionalmente, aproximações menos empíricas foram propostas, por exemplo por Souquet e Miyamoto e Shibayama, e estão contidas nas referências 26 e 28. Estas aproximações colocam uma melhor explanação do movimento a nível microscópico. Estes modelos, porém, não serão abordados neste trabalho, já que para o sistema poliuretana/LiClO₄ estudado, acreditamos ser a equação VTF suficiente, levando-se em consideração os seguintes aspectos:

❑ apesar do rigor com que os experimentos foram conduzidos, não se determinou ainda a precisão dos resultados de condutividade. Este fato, aliado ao de que as medidas foram feitas em um intervalo restrito de temperatura, talvez faça com que um ajuste com uma equação com muitos parâmetros ajustáveis seja incoerente;

❑ o sistema estudado é altamente amorfo;

❑ o grau de associação iônica até a concentração de 22 m/m (%) de sal é baixo;

❑ as medidas foram realizadas em temperaturas bem acima da temperatura de transição vítrea.

Resultados Experimentais

A FIG. 19 ilustra a dependência da condutividade iônica com a temperatura, para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄, a várias concentrações, no intervalo de 3 a 22 m/m (%) sal. De uma maneira geral, σ aumenta com a temperatura, atingindo valores da ordem de 10^{-4} S cm⁻¹, acima de 80°C, para as amostras mais condutoras.

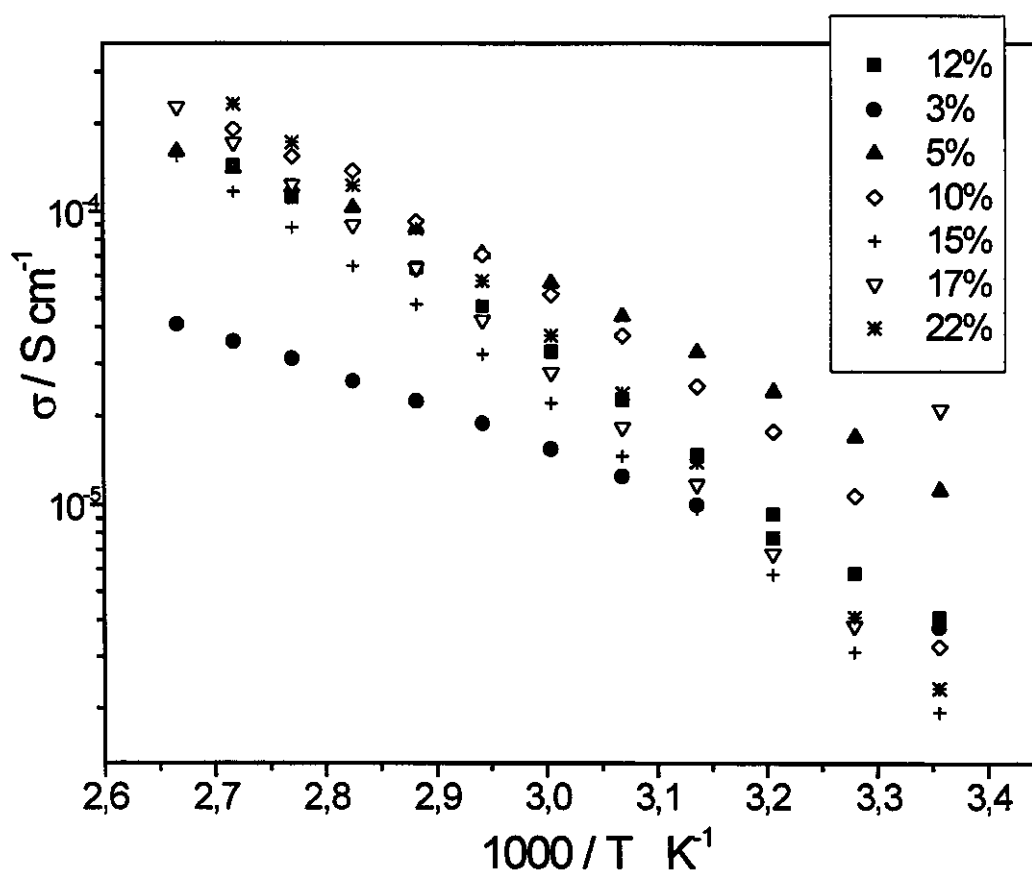


FIG. 19: σ (T) para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄, a várias concentrações em m/m (%) de sal.

As curvas experimentais foram ajustadas à relação VTF (eq. 3) por métodos de linearização apresentados na referência [34]. O ajuste pode ser visualizado na figura 20 e os parâmetros A, B e T₀ obtidos estão dispostos na tabela 3.

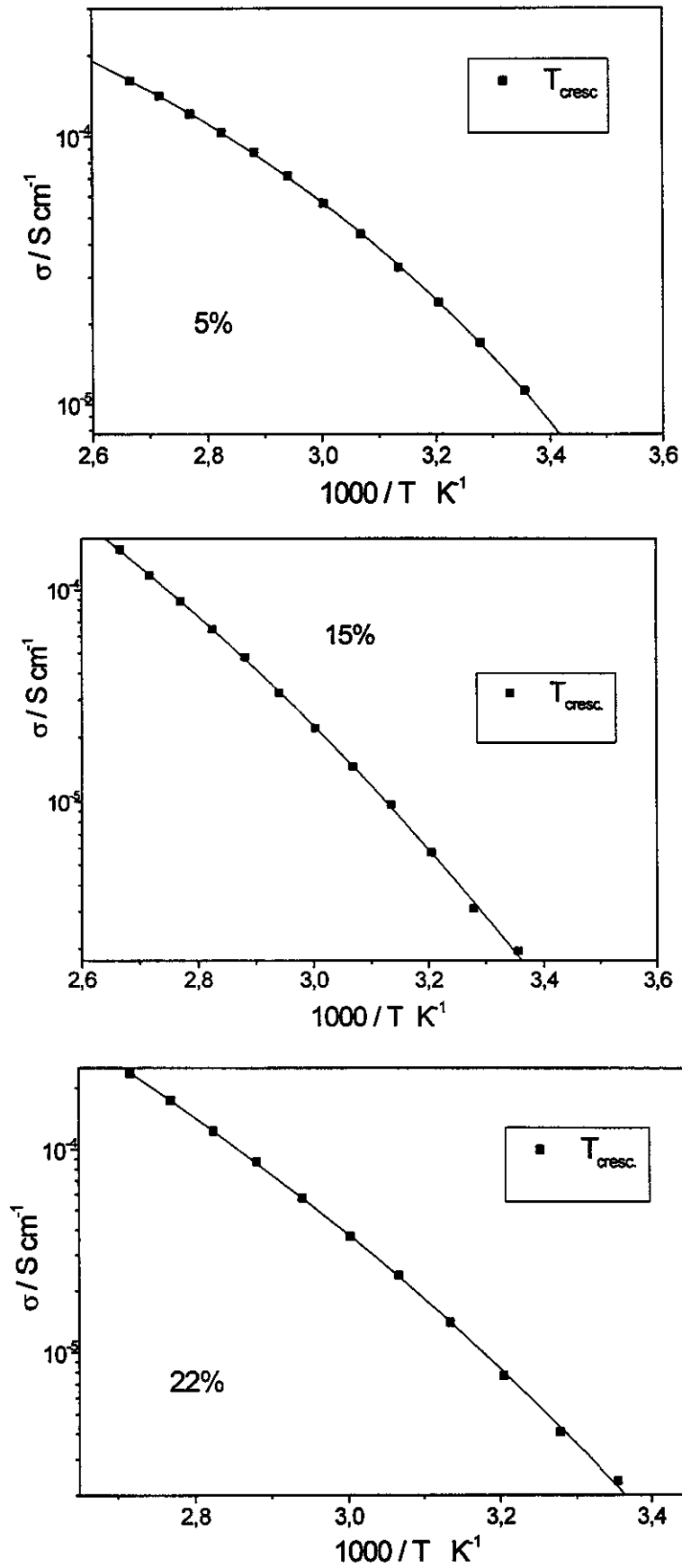


FIG. 20: Ajuste das curvas $\sigma(T)$ experimentais à relação VTF, para algumas amostras do sistema poliuretana/sal.

Tabela 3: Parâmetros de Ajuste da Equação (3) para PU(PTMG/PEG)/LiClO₄

conc. / m/m (%) sal	A / S cm ⁻¹ K ^{1/2}	B / eV	T ₀ / °C	T _g - T ₀ / °C
3	0,02	0,05	-81	-
5	0,10	0,05	-69	-10
10	0,07	0,03	-27	-37
12	8,90	0,15	-124	60
15	13,06	0,16	-117	64
17	72,03	0,19	-130	89
22	37,51	0,16	-107	79

As curvas se ajustam bem à equação do VTF, no intervalo de temperatura estudado. Os parâmetros coletados são da mesma ordem de grandeza que os relatados para o sistema POE/LiClO₄^[35] e possibilitam uma análise do comportamento $\sigma \times T$ em termos microscópicos. Isto indica que o transporte iônico está intimamente relacionado ao movimento das cadeias poliméricas. O processo de condução se deve a uma redistribuição do volume livre e não a um processo ligado a barreiras energéticas. A condutividade iônica do sistema estudado se modeliza ao nível microscópico como a difusão em líquidos.

Como vimos na equação do VTF (eq. 3), o fator pré-exponencial (A) depende do número de portadores de carga. Pela FIG. 21, observamos que no sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄, A aumenta com o aumento da concentração de LiClO₄, a partir da composição m/m = 12%, sugerindo uma dependência da condutividade também em relação ao número de portadores de carga disponíveis. Por se ter poucos pontos na curva $A \times conc.$ na faixa de concentração entre 15 a 22 ou 25 m/m (%) de LiClO₄, não se pode afirmar que o parâmetro A passe por um máximo à composição m/m = 17% de sal. Além disso, este máximo indicaria já uma agregação iônica significativa nesta concentração, o que não foi verificado por espectroscopia Raman. Para uma maior avaliação do comportamento deste parâmetro seria necessária uma nova série de medidas com, inclusive, mais amostras na região entre por exemplo 15 a 25 m/m (%) de LiClO₄.

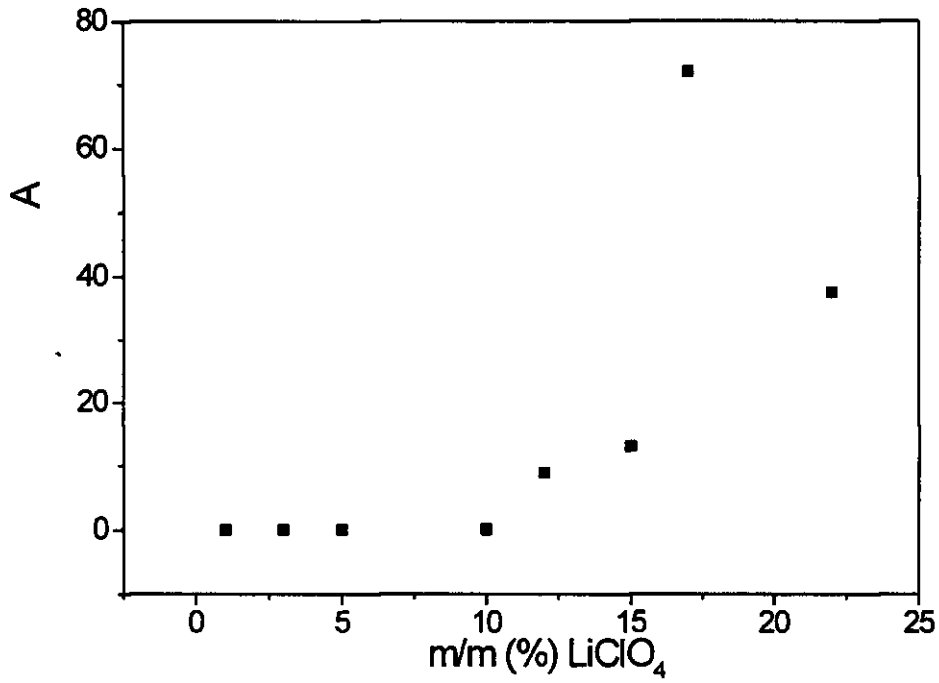


FIG. 21: Variação do parâmetro A com a concentração, para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄

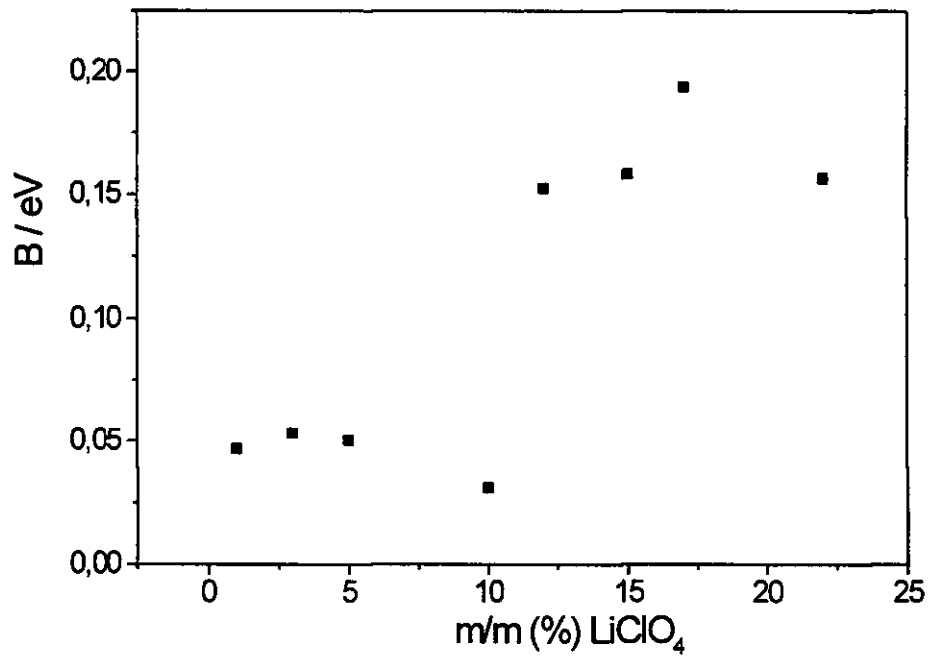


FIG. 22: Variação do parâmetro B com a concentração, para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄

Podemos identificar dois valores de B (FIG. 22): um em torno de 0,05 eV para amostras de concentração até 10 m/m (%) de LiClO₄ ($O_{\text{poliéter}}/\text{Li} = 15$), e outro em torno de 0,16 eV, para amostras de 12 a 22 m/m (%) de sal. Isto indica uma redistribuição do volume livre mais facilitada para o sistema até a concentração de 10 m/m (%) de sal.

Considerando a relação entre o coeficiente de difusão e V_f , obtida na derivação da equação do VTF em termos da teoria do volume livre, eq. 9, podemos calcular um valor aproximado do volume livre crítico (v^*) para o movimento das cadeias de poliuretana:

$$B = \frac{R\gamma v^*}{\Delta\alpha}$$

Fazendo: $\gamma = 1$ [ref. 28],

$R = \text{“constante de Boltzmann”} = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

$\Delta\alpha_{\text{POE}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [ref. 35] (este valor foi usado presumindo-se não diferir muito ao da poliuretana),

têm-se que $v^* = 15 \text{ \AA}^3$ e 49 \AA^3 , para as amostras abaixo e acima da concentração de 10 m/m (%) de sal, respectivamente. O parâmetro v^* denota um volume livre mínimo necessário para um movimento difusivo das cadeias poliméricas, o qual está correlacionado ao transporte iônico. Em um sistema mais concentrado, onde o número de coordenação O-Li⁺ e N-Li⁺ é maior, a energia de ligação O-Li⁺ e N-Li⁺ é menor, como colocado no ítem **Introdução** deste trabalho. Assim, os sítios de solvatação ocupam um volume maior, necessitando de um volume crítico maior para o movimento das cadeias e dos íons. Por EVMP, caracterizou-se volumes livres médios, existentes na fase amorfa do material, bem acima dos valores de v^* encontrados, em torno de 220-240 \AA^3 para amostras de até 10 m/m (%) de LiClO₄ e entre 210 e 160 \AA^3 de 12 a 22 m/m (%) de sal (2^a série de medidas), o que possibilita a condução iônica no sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄.

6 - Sumário dos Resultados e Conclusões

A interação íon-polímero é claramente evidenciada pelas técnicas de DSC e EVMP. Com o aumento da concentração de sal a parte flexível da poliuretana enrijece (T_{gl} aumenta) e os volumes livres inter e intracadeia se contraem. Mesmo assim, T_{gl} ainda se mantém em valores relativamente baixos, conferindo uma boa flexibilidade à cadeia polimérica. A solvatação do sal mostra-se eficaz, pela grande quantidade relativa de ânions livres caracterizada por espalhamento Raman. Este comportamento foi verificado para amostras no intervalo de concentração entre 1 e 22 m/m (%) de $LiClO_4$. Esta última composição está próxima de um limite de solubilidade do sal na fase amorfa de sistemas baseados em poliéteres^[36]. Acima dela, o percentual relativo de pares iônicos neutros aumenta consideravelmente. Estas espécies associadas preenchem cavidades de volumes livres, refletindo na diminuição da quantidade destas cavidades (diminuição de I_3). Porém elas não formam pontos de reticulação transitória, fazendo com que T_{gl} tenda a um valor constante. Nesta faixa de concentração mais alta, há a formação de pequenos “clusters” envolvendo ligações de hidrogênio do segmento duro da poliuretana. As considerações acima podem ser acompanhadas na FIG. 23, que pretende ser um resumo comparativo dos dados mais significativos das técnicas associadas ao estudo estrutural do sistema estudado.

O comportamento do parâmetro B , retirado do ajuste das curvas de condutividade em função da temperatura à relação VTF, pode ser comparado ao comportamento dos parâmetros de aniquilação de pósitron da segunda série de medidas de EVMP (as duas medidas foram feitas na mesma época). À temperatura ambiente, a “pseudo” energia de ativação mais baixa (associada à dimensão do volume livre crítico) coincide com tamanhos médios maiores de volume livre (EVMP); e um valor de B maior coincide com uma diminuição de \bar{V}_f (FIG. 24). Isto indica que, à medida que menores \bar{V}_f ’s estão disponíveis, o rearranjo macromolecular, que favorece a condução iônica, fica dificultado. Este resultado é de grande relevância, pois possibilita correlacionar estrutura microscópica (por EVMP) com propriedade de interesse (σ) para estes sistemas complexos.

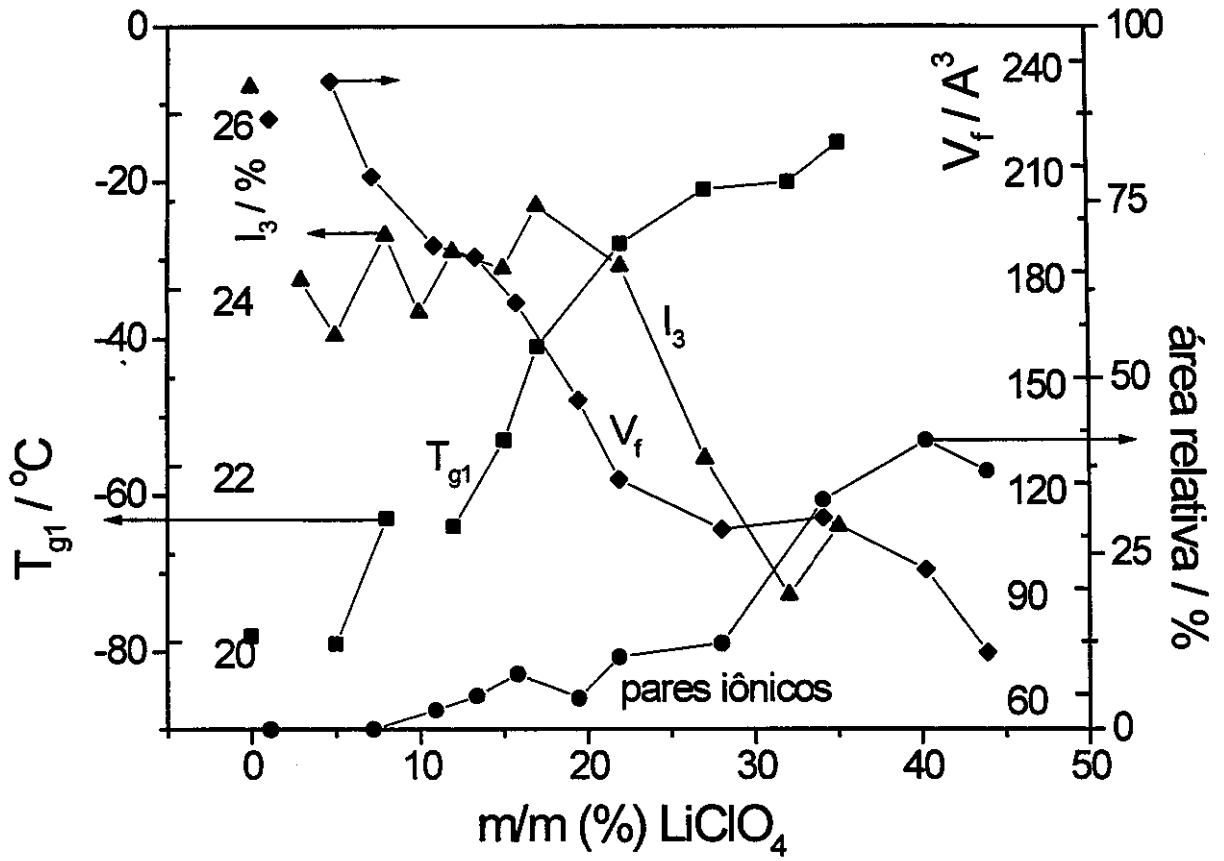


FIG. 23: Resultados de DSC, Raman e EVMP para o sistema PU(PTMG/PEG)/ LiClO_4 .

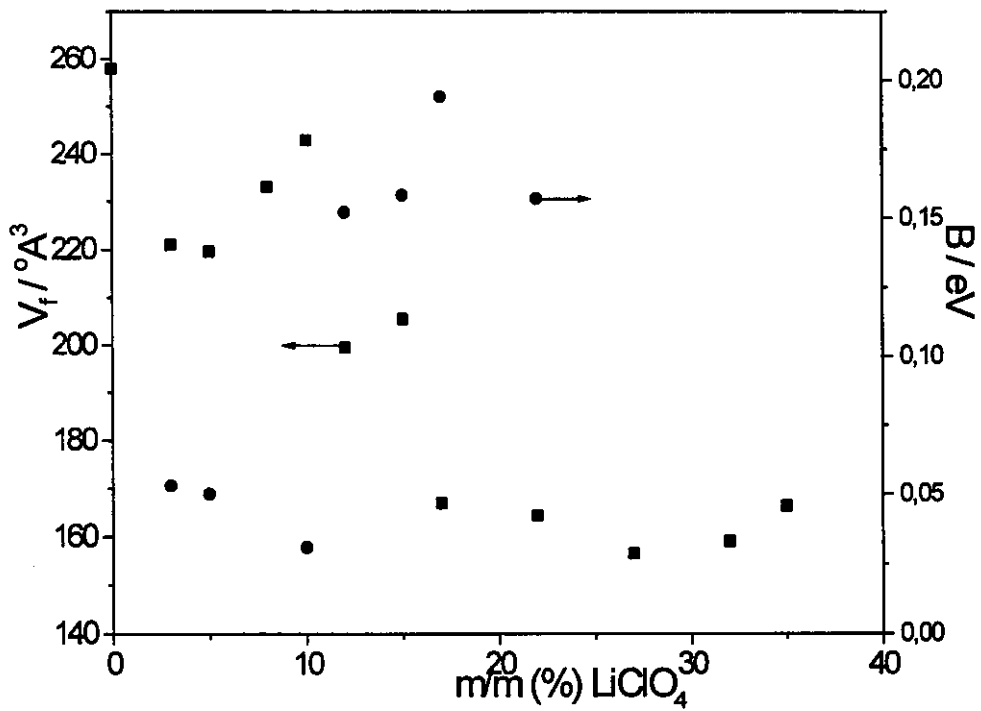


FIG. 24: Variação do parâmetro B e \bar{V}_f com a concentração, para o sistema PU(PTMG/PEG)/ LiClO_4 .

Finalmente, é necessário estabelecer algumas correlações entre o comportamento dos sistemas líquido e sólido, baseados no copolímero. Este trabalho se impõe, já que como foi mencionado no Cap. I, o sistema líquido deve ser estudado especialmente pelo fato de servir como modelo para o comportamento, *a priori* mais complexo, do sólido.

Estabelecemos, a seguir, alguns aspectos comparativos mais relevantes:

① a presença do LiClO_4 catalisa os processos degradativos do polímero e o mecanismo de degradação parece ser o mesmo para as duas estruturas (líquida ou sólida). Observa-se a diminuição aproximada de T_{id} entre 345 e 280°C para o líquido e entre 330 e 280°C para o sólido;

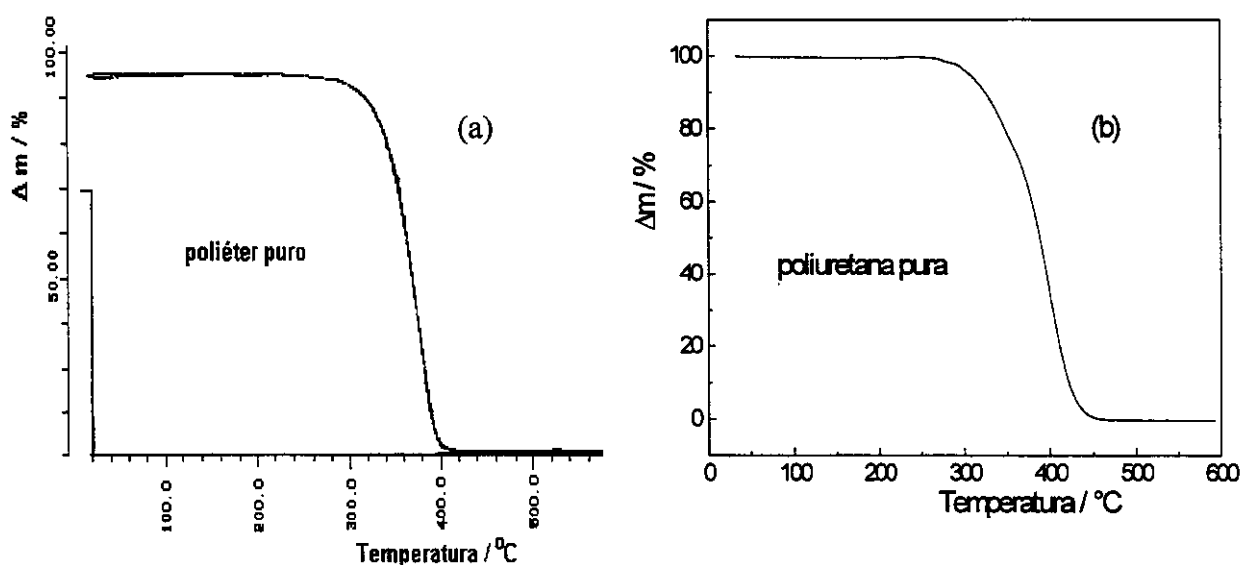


FIG. 25: Curvas TG típicas para os polímeros puros líquido (a) e sólido (b).

② a flexibilidade das cadeias, caracterizada por DSC, diminui com o aumento da concentração de sal, sendo esta diminuição bem mais acentuada no caso do sistema sólido. Por exemplo, para a composição de $n = 6$ ($m/m = 23,5\%$, mais condutora) do sistema líquido, a T_g aumentou 14°C em relação ao polímero puro. Já para o sistema sólido, a 22 m/m (%) de sal a variação de T_g entre puro e concentrado foi de 50°C. A inclinação das curvas $T_g \times conc.$ são, respectivamente para líquidos e sólidos, 0,4°C/ m/m (%) e 2,0°C/ m/m (%) (1,3°C/ mol (%)). Este valor de $\delta T_g / \delta X_{sal}$ para o sistema sólido se compara aos de outros sistemas relatados na

literatura^[15] e é menor que o encontrado para sistemas POE/LiClO₄^[15], conforme mostrado na tabela abaixo:

Tabela 4: Comparação da variação da T_g em função da concentração para alguns sistemas polímero/sal.

Sistema	$\delta T_g / \delta X_{sal} / ^\circ C / mol(\%)$
PU(PTMG/PEG)/LiClO ₄	1,3
P(EPI-OE)/LiClO ₄ ^a	2,1
PU(EPI-OE-AGE)/LiClO ₄ ^a	2,5
POE/LiClO ₄ ^a	4,2
POE/LiClO ₄ ^a	2,8

^areferência 15

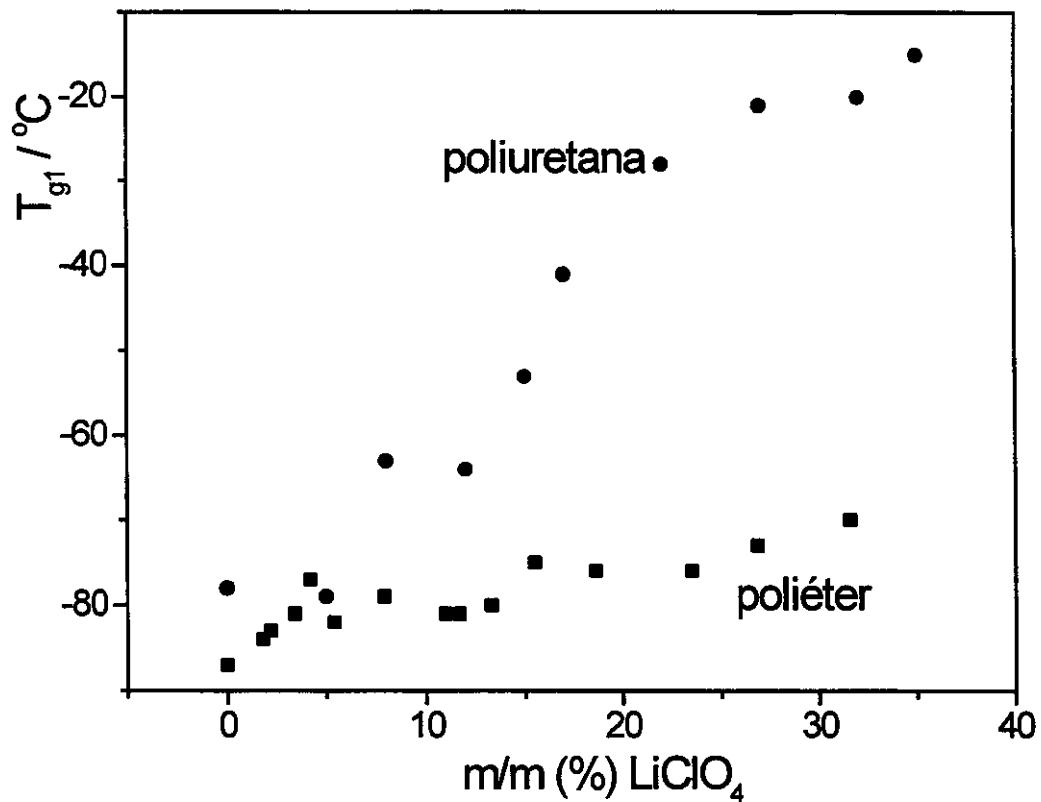


FIG. 26: Variação de T_{g1} em função da concentração de $LiClO_4$ para os sistemas líquido (poliéter) e sólido (poliuretana).

③ a associação iônica começa a ser significativa somente acima de 20-22 m/m (%) de sal, tanto no sistema poliéter/sal quanto no sistema poliuretana/sal, mostrando o alto poder solvatante do copolímero. Este fato comprova a utilidade do sistema líquido como modelo da microestrutura do sólido;

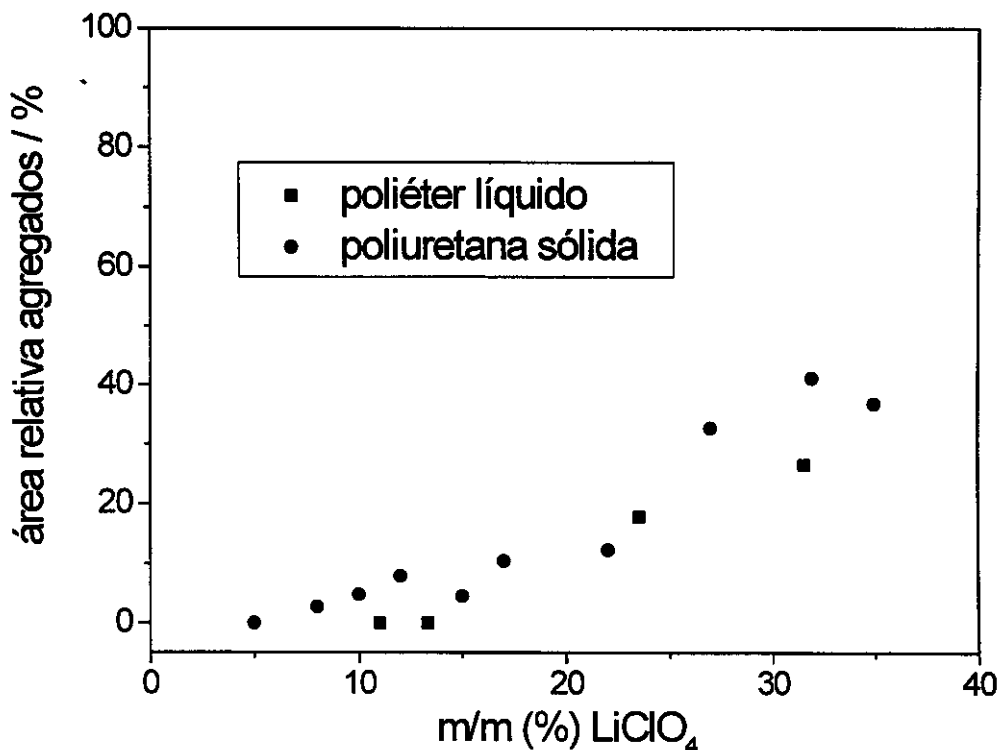


FIG. 27: Quantidade relativa das espécies iônicas associadas em função da concentração para os sistemas líquido (poliéter/sal) e sólido (poliuretana/sal), à temperatura ambiente.

④ a condutividade iônica, entre o sistema líquido e sólido, sofre uma mudança de três ordens de grandeza entre 10^{-3} e 10^{-6} S cm⁻¹. Esta é uma evidência clara da mudança de regime de deslocamento iônico. Como mencionado na Introdução, sistemas com massa molar 10^3 apresentam mecanismo de condução que envolve o deslocamento líquido das cadeias e, a partir de 10^4 , o modelo “solvente imóvel” se impõe. Além deste fato, não se pode negligenciar a possibilidade do -OH terminal das cadeias do polímero líquido estar contribuindo com rotas alternativas para o deslocamento iônico.

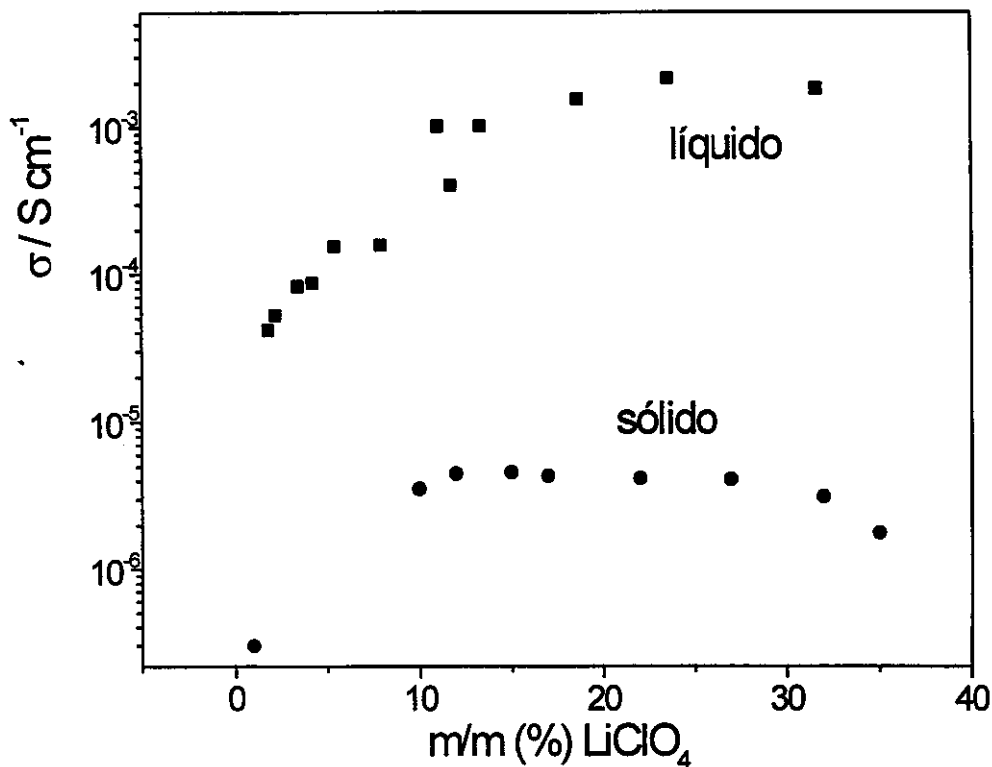


FIG. 18: σ em função da concentração para os sistemas líquido (poliéter/sal) e sólido (poliuretana/sal), à temperatura ambiente.

O conjunto de resultados apresentado neste capítulo indica que o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄ se mostra como um eletrólito polimérico sólido potencial para utilização em dispositivos a serem operados até ~100°C e à atmosfera ambiente.

Referências:

- [1] - H. Cheradame e J. F. Le Nest, em "*Polymer Electrolyte Reviews*" - 1, (editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent), Elsevier, New York, 103 (1987).
- [2] - J. F. Le Nest, A. Gandini e H. Cheradame, *Br. Polym. J.*, 20, (1988).
- [3] - A. Ferry, P. Jacobsson, J. D. Van Heumen e J. R. Stevens, *Polymer*, 37/5, 737, (1996).
- [4] - H. S. Lee, Y. K. Wang, S. L. Hsu, *Macromolecules*, 20, 2089, (1987).
- [5] - F. W. Billmeyer Jr., "*Textbook of Polymer Science*", 3ªed. (edit. John Wiley and Sons), 25 (1984).

- [6] - H. G. Elias, "Macromolecules - 2, Synthesis, Materials and Tecnology", 2ªed. 583
- [7] - D. Braun, H. Cherdron e W.Kern, "Practical Macromolecular Organic Chemistry", (ed. MMI Press), 285 (1984).
- [8] - J. F. Le Nest, "Tese" INP, Grenoble, (1985).
- [9] - J. F. Le Nest, A. Gandini, M. Armand, *Electrochim. Acta*, 37(9), 1585 (1992).
- [10] - A. Orzeszko e A. Kolbrecki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 2969 (1980).
- [11] - L. Leung e J. Koberstein, *Macromolecules*, 19, 706, (1986).
- [12] - R. Seumour e S. Cooper, *Macromolecules*, 6/1, 48, (1973).
- [13] - A. W. Mc Lennagh e R. A. Pethrick, *Eur. Polym. J.*, 24/11, 1063, (1988).
- [14] - G. A. Senich e W. J. MacKinight, *Macromolecules*, 13, 106, (1980).
- [15] - G. G. Silva, N. H. T. Lemes, C. N. Polo da Fonseca, M. -A. De Paoli, *Solid State Ionics*, 105, (1997).
- [16] - S. Schantz, L. M. Torell e J. R. Stevens, *J. Appl. Phys.*, 64(4), 2038, (1988).
- [17] - M. Chabanel, D. Legoh e K. Tovaj, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92/21, 4199, (1996).
- [18] - Y. C. Jean, *Mat. Sci. For.*, 175-178, 59, (1995).
- [19] - B. Wang, Z. L. Peng, Y. Q. Dai, S. Q. Li, S. J. Wang, H. Liu e H. Q. Xie, *Journal de Physique IV*, coel.C4, vol.3 (1993).
- [20] - Z. Yu, J. D. McGervey. A. M. Jamieson e R. Simha, *Macromolecules*, 28, 6268 (1995).
- [21] - M. Forsyth, P. Meakin, D. R. MacFarlane e A. J. Hill, *Electrochim. Acta*, 40 / 13-4, 2349 (1995).
- [22] - M. Forsyth, P. Meakin, D. R. MacFarlane e A. J. Hill, *J. Phys. Condens. Matter*, 7, 7601 (1995).
- [23] - Z. L. Peng, B. Wang, S. Q. Li e S. J. Wang, *J. Appl. Phys.*, 77 (1), 334, (1995).
- [24] - P. Kikegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen, N. J. Pedersen, *Comp. Phys. Commun.*, 23, 307 (1981).
- [25] - A. W. Mc Lennagh, A. Hooper e R. A. Pethrick, *Eur. Polym. J.*, 25/12, 1297, (1989).
- [26] - M. A. Ratner, em "Polymer Electrolyte Reviews" -1 (editado por J. MacCallum e C. A. Vincent), Elsevier, New York (1987).
- [27] - J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, 70/71, 337, (1994).
- [28] - G. G. Silva, "Tese", LIESG, INPG, Grenoble (1992).
- [29] - D. Benrabah, J. Y. Sanchez e M. Armand, *Eletrochim. Acta*, 37, 1737 (1992).
- [30] - Z. Florjanczyk, W. Krawiec, W. Wiczorek, M. Sienkierski, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.*, 33, 629 (1995).

- [31] - R. Zallen, *"The Physics of Amorphous Solids"*, Ed. John Wiley e Sons, New York, (1983).
- [32] - M. B. Armand, J. M. Chabagno e M. J. Duclot, em *"Fast-Ion Transport in Solids"*, ed. P. Washishta, J. N. Mundy e G. Shenoy, Elsevier, Amsterdam, 131, (1979).
- [33] - J. M. Chabagno, *"Tese"* USM - INP, Grenoble, (1980).
- [34] - T. Hamaide, *Eur. Polym. J.*, 30/8, 961, (1994).
- [35] - D. W. Krevelen, *"Properties of Polymers"*, Elsevier, Amsterdam, (1990).
- [36] - A. Bortolotta, G. Di Marco, M. Lanza, G. Carini, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 33, 93, (1995).

APÊNDICE A

Este apêndice apresenta os espectros RMN¹H e RMN¹³C para o copolímero comercial PTMG/PEG e os espectros IV para os poliéteres puros, os sistemas poliéter/sal de concentração em sal mais elevada ($n = 4$) e um filme de poliuretana sintetizado.

As análises de RMN¹H a 200 MHz e de RMN¹³C a 50 MHz foram realizadas em um equipamento Avance Bruker DPX200, utilizando CDCl₃ como solvente.

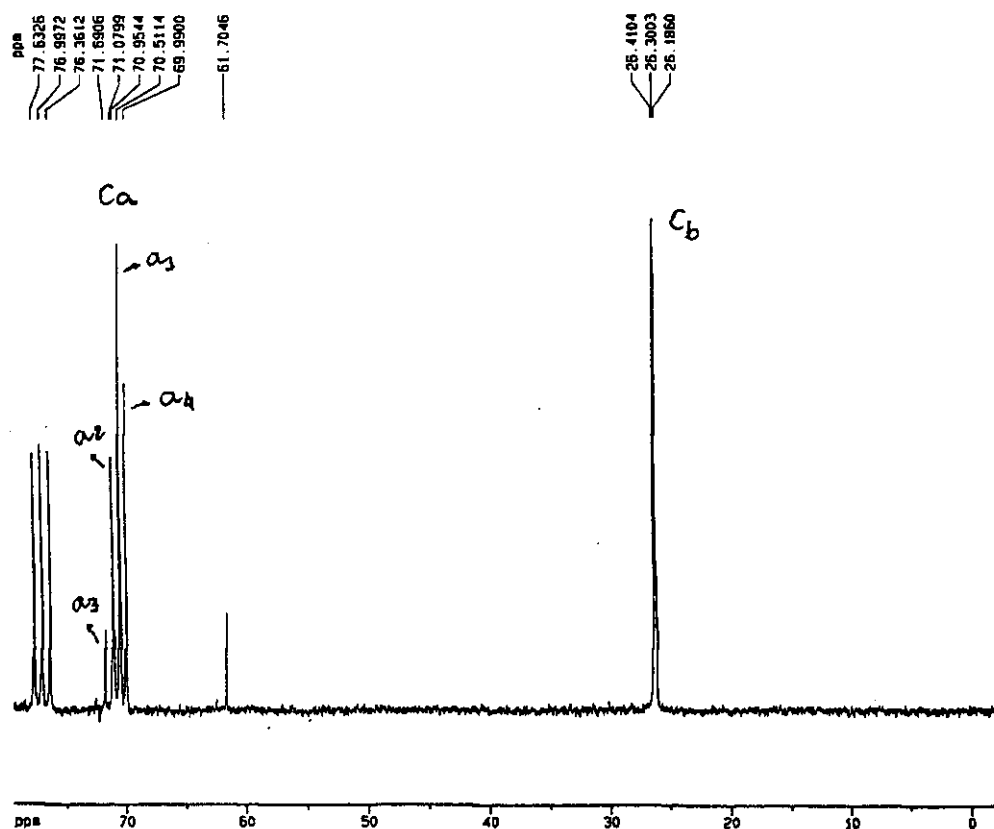
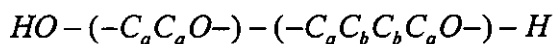
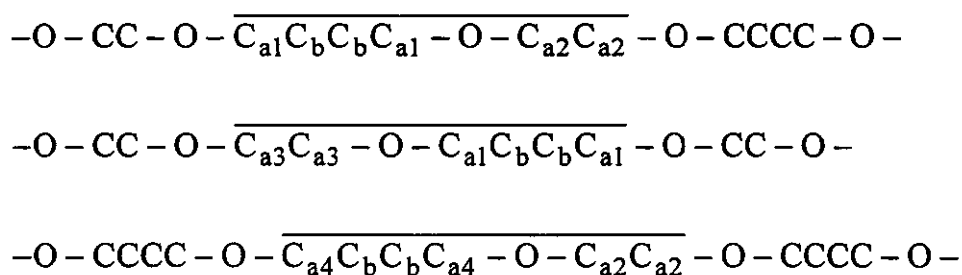


FIG. A1: Espectro RMN¹³C (50 MHz) do copolímero PTMG/PEG dissolvido em CDCl₃

No espectro de RMN¹³C foram observados picos em três regiões. Os 3 picos a ~ 78 ppm são atribuídos ao carbono do solvente CDCl₃ utilizado. Os picos próximos a 71 ppm e aqueles próximos a 26 ppm podem ser atribuídos a 2 tipos de carbono, C_a (carbono próximo a oxigênio) e C_b, respectivamente, da estrutura do polímero:



Se o encadeamento das unidades de repetição do copolímero fosse em bloco, encontraríamos C_a e C_b, com quantidade maior de C_a. Porém, o aparecimento de diversos picos (4) em C_a indica organização aleatória com encadeamentos diversos, tais como:



Se analisarmos apenas as duas sequências marcadas acima, podemos observar carbonos (C_a) de natureza diferente, que estão marcados no espectro.

A composição do copolímero foi determinada, pela razão do sinal de integração do espectro RMN¹H, em 65% de PTMG e 35% de PEG, em massa.

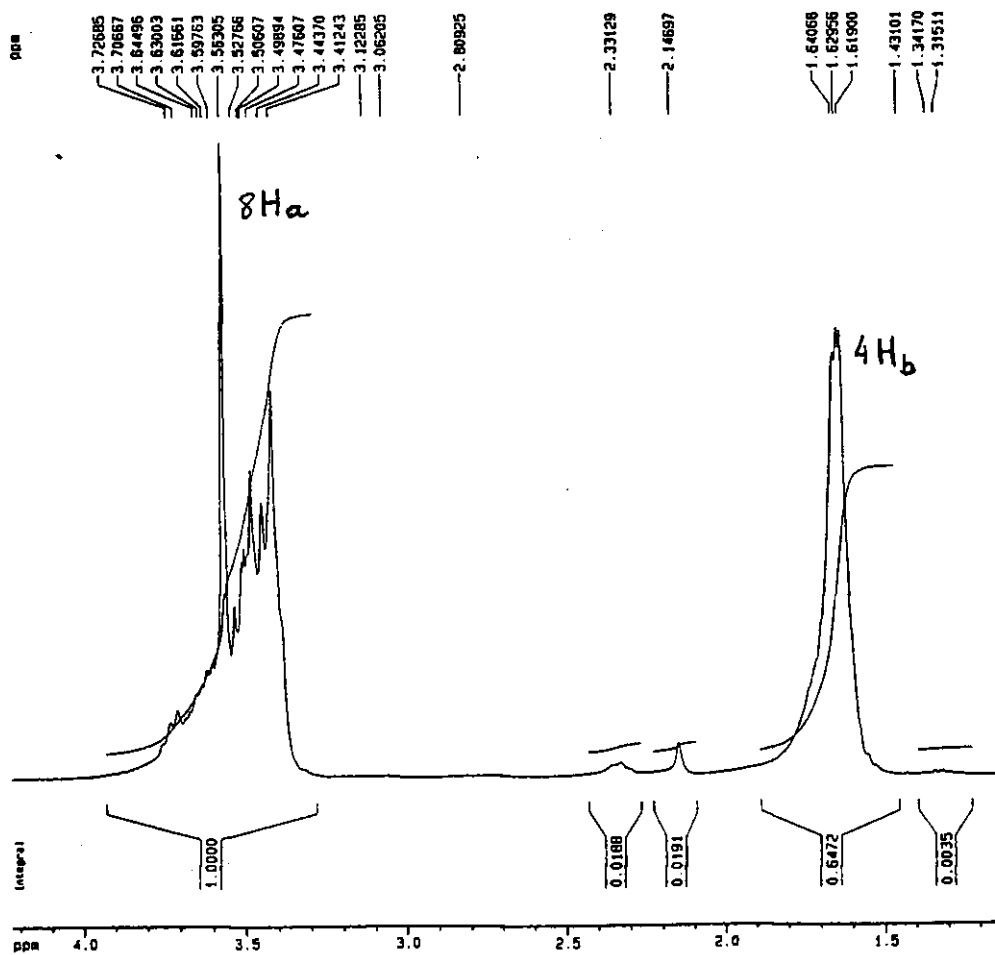


FIG. A2: Espectro RMN¹H (200 MHz) do copolímero PTMG/PEG dissolvido em CDCl₃,

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Mattson Galaxy Series FTIR3000, com registrador HP Color Pro. Para a análise dos polímeros líquidos, um filme fino foi depositado sobre janela de NaCl, após evaporação de uma solução dos polímeros em acetona. Já para o filme de poliuretano sólido, não foi utilizada qualquer janela.

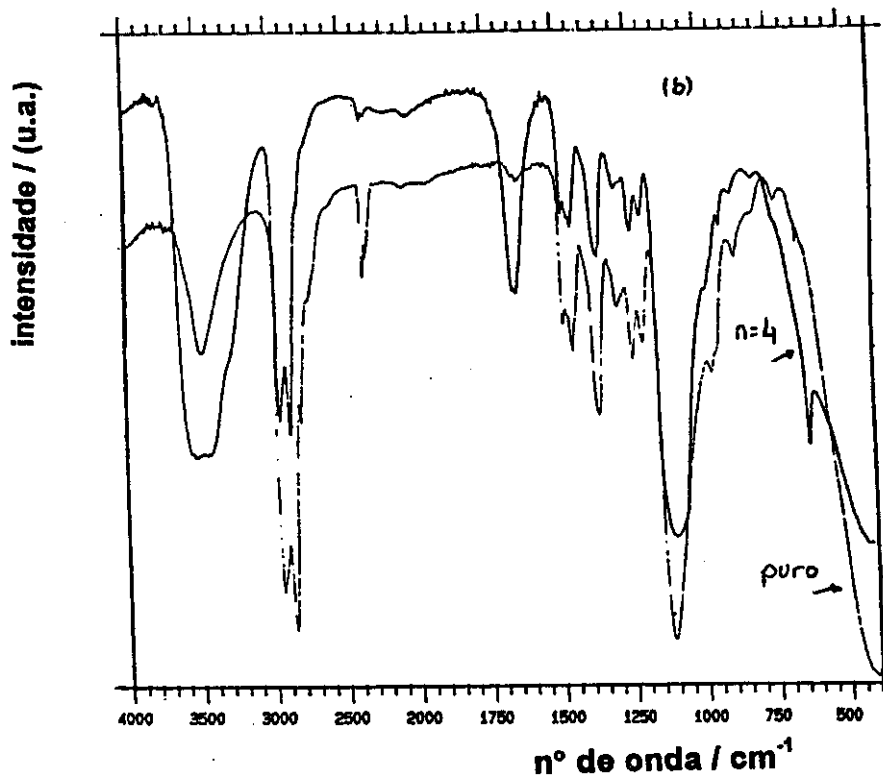
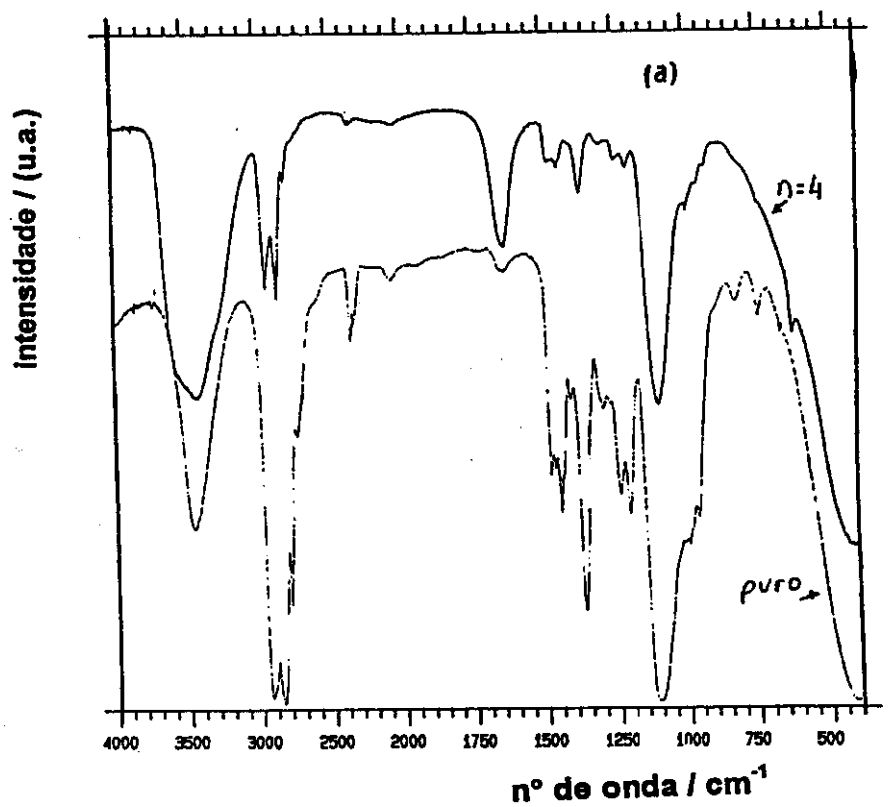


FIG. A3: Espectros IV dos sistemas PTMG e PTMG/ LiClO_4 ($n = 4$) (a) e PTMG/PEG (b) e PTMG/PEG/ LiClO_4 ($n = 4$) (b)

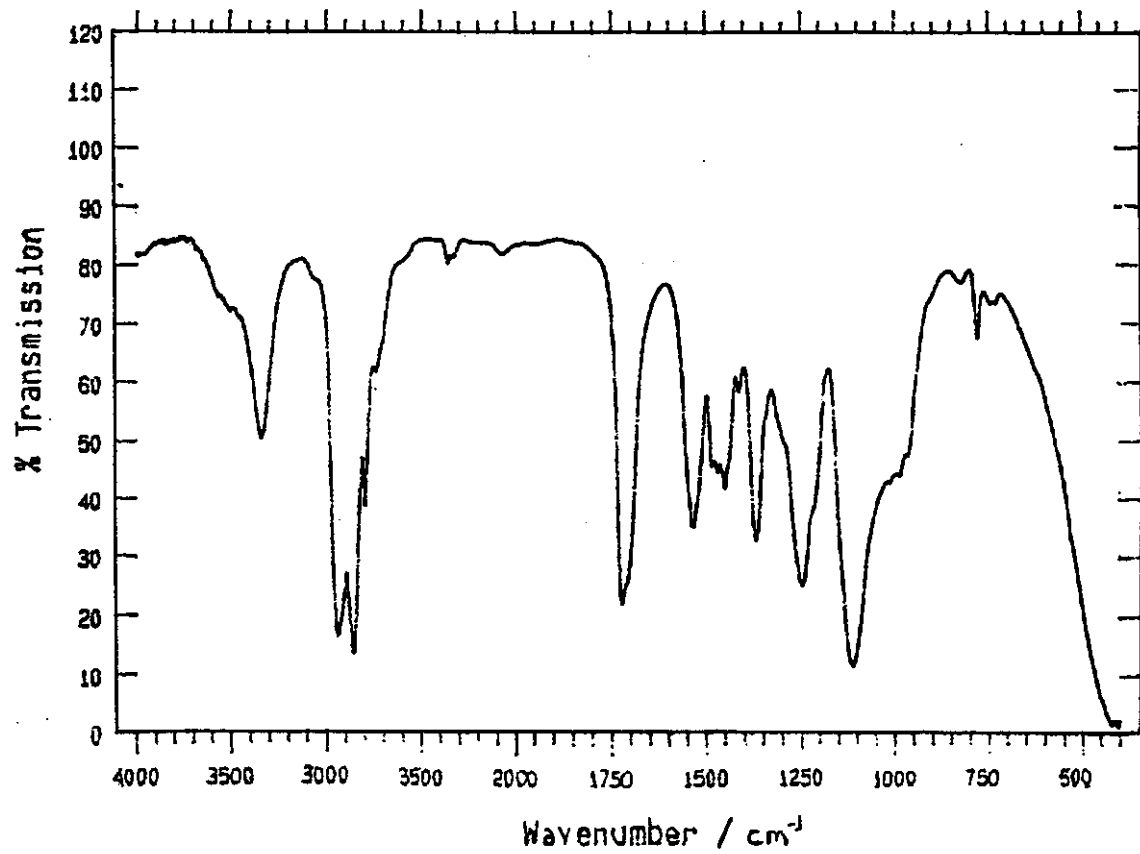


FIG. A4: Espectro IV típico de um filme de poliuretana sintetizado a partir do poliéter PTMG/PEG

APÊNDICE B

Este apêndice é consagrado a uma abordagem simples das técnicas mais utilizadas neste trabalho.

1 - Cromatografia de Exclusão Estérica (CES)^[1, 2]

O conhecimento da massa molar de um polímero é importante, já que esta influencia diretamente suas propriedades físico-químicas. Variações na massa molar acarretam alterações na viscosidade de suas soluções, na capacidade de formação de filmes, na resistência à tração e ao impacto, na sua solubilidade, etc. Na síntese de um polímero, obtém-se não somente cadeias de mesmo comprimento, mas uma mistura de moléculas de diferentes massas molares. É importante, então, conhecer também a curva de distribuição dessas massas molares.

Em CES, uma solução diluída do polímero é introduzida em um fluxo contínuo do solvente que passa através de uma coluna compactada com um material gel poroso (poros rígidos). As moléculas do polímero podem então difundir para dentro dos poros do gel, numa extensão que depende do seu tamanho e da distribuição tamanho-poro do gel. Moléculas poliméricas menores penetram em uma fração maior no interior do gel e são retidas por mais tempo, enquanto moléculas maiores são retidas por menos tempo ou, às vezes, completamente excluídas. Durante a eluição, as espécies são, então, separadas de acordo com os seus volumes hidrodinâmicos (volumes ocupados no solvente), sendo que as espécies maiores são excluídas primeiro. Uma coluna ou um conjunto de colunas específicas (com géis de diferentes tamanhos de poro) é calibrado empiricamente para dar uma relação entre o tempo ou volume de retenção e a distribuição da massa molar. Por conveniência, poliestirenos reticulados de distribuição estreita de massa, disponíveis comercialmente, ou géis de vidros porosos, são frequentemente usados no empacotamento de colunas usadas para polímeros apolares e polares, respectivamente. Uma grande variedade de colunas cobre uma ampla faixa de massas molares. Pouca quantidade de amostra é requerida (mg) e a análise é relativamente rápida.

Considerando a relação entre volume hidrodinâmico (V_H) e massa molar da macromolécula em grama (M):

$$V_H = [\eta]^* M \quad (1),$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca da macromolécula ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), pode-se calcular a massa molar de um certo polímero a partir de polímeros padrões de massas já conhecidas, já que:

$$[\eta_A]M_A = [\eta_B]M_B \quad (2).$$

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3),$$

onde K e α são constantes empíricas características de cada polímero. Assim,

$$[\eta]M = KM^{\alpha+1} \quad (4) \text{ e}$$

$$M_B = \exp[\ln(K_A M_A^{\alpha_A} + 1/K_B) / (\alpha_B + 1)] \quad (5).$$

Para este trabalho, foi traçada uma curva de calibração com padrões de poliestirenos isomoleculares. A eluição foi feita em THF com fluxo de 1 mL/min., a 40°C, para permitir uma maior dissolução do polímero e evitar a sua impregnação na coluna. De posse dos valores de $K = 1,7$ e $\alpha = 0,73$ para o poliestireno^[3], $K = 25,1 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0,78$ para o poli(óxido de tetrametileno)^[3], e, $K = 14,5 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0,70$ para o poli(óxido de etileno)^[3], todos em tolueno, a 25°C, pôde-se calcular as massas molares médias \overline{Mn} , \overline{Mw} e o índice de polimolecularidade I dos poliéteres líquidos e da poliuretana sólida. \overline{Mn} , \overline{Mw} e I foram definidos no Cap. I - 1.2).

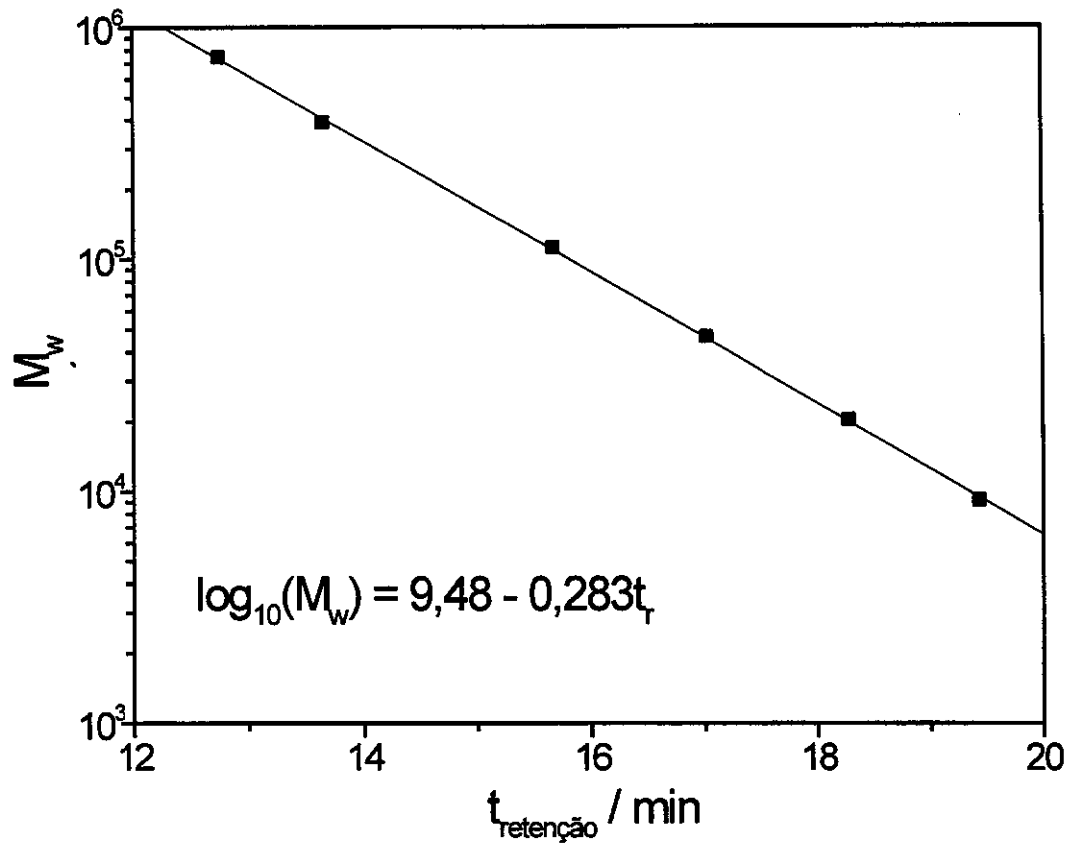


FIG. B1: Curva de calibração linear CES obtida para padrões de poliestirenos

2 - Análise Térmica^[4]

Todos os materiais, à medida que experimentam mudanças na temperatura, sofrem mudanças em suas propriedades físicas e/ou químicas. Estas alterações de propriedades, durante o aquecimento ou resfriamento de uma amostra, a uma velocidade específica, podem ser monitoradas por um conjunto de técnicas reunidas sob a denominação de *Análise Térmica*.

As principais propriedades medidas por análise térmica são: massa, temperatura, entalpia e propriedades mecânicas em geral. A figura abaixo mostra o esquema geral de um analisador térmico.

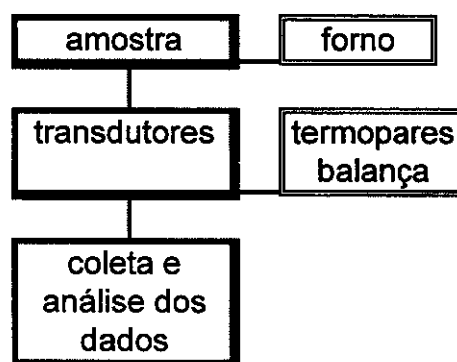


FIG. B2: Esquema geral de um analisador térmico

O esquema geral de um analisador térmico consiste em uma amostra envolvida por um ambiente de temperatura controlada. À medida que se altera a temperatura, as mudanças nas propriedades dos materiais podem ser detectadas por transdutores, dispositivos que convertem estas mudanças em sinais elétricos, que são coletados e analisados. Dispositivos diferentes monitoram propriedades diferentes e definem, portanto, a técnica de análise térmica utilizada. A temperatura da amostra é monitorada continuamente, sendo que o resultado final é a mudança da propriedade como uma função da temperatura.

As técnicas de AT apresentam, logicamente, vantagens e limitações sobre outras técnicas analíticas. Como vantagens: a amostra pode ser estudada sobre uma faixa larga de temperatura e usando vários programas de temperatura e, assim, o tempo

necessário para completar uma experiência varia de alguns minutos a algumas horas; quase qualquer forma física (sólido, líquido, gel), e pequenas quantidades (2-10 mg), podem ser acomodadas, usando uma variedade de recipientes. E como limitações: dados de AT são indiretos, influenciados por parâmetros experimentais, como dimensões e massa da amostra, razão de aquecimento, natureza e composição da atmosfera, história térmica e mecânica da amostra, e devem ser comparados com resultados de medidas espectroscópicas (IVTF, RMN, DRX), para elucidar os processos moleculares ligados ao comportamento observado; resultados de AT são obtidos em condições de não equilíbrio; AT não é um experimento passivo e a estrutura da amostra pode ser modificada durante a medida, sua história térmica pode ser apagada.

Restringir-se-à aqui a uma breve descrição das técnicas de AT utilizadas neste estudo: Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial.

2.1 - Termogravimetria (TG)^[4]

A análise termogravimétrica baseia-se no acompanhamento da alteração da massa dos sistemas sob varredura crescente de temperatura, à atmosfera controlada (inerte ou oxidante), caracterizando-se a presença de solvente ou umidade e a degradação do sistema. Por degradação, no caso de macromoléculas, entende-se a alteração das propriedades de um material causada por processos de depolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas.

As curvas TG são fortemente influenciadas por parâmetros experimentais, como:

- massa, volume e forma de amostra
- tipo de porta-amostra
- intensidade de empacotamento
- granulometria das partículas
- taxa de aquecimento
- atmosfera de análise

Em nossos experimentos, estes parâmetros foram devidamente controlados, de forma a obter uma análise otimizada. As curvas de Termogravimetria

Diferencial (DTG), derivada numérica de TG ($dm / dT \times T$), não contém novas informações, mas facilitam a determinação das temperaturas características de início, fim e máximo do processo de alteração de massa, particularmente, quando se tem processos multi-estágio, estágios interpenetrantes (um ainda não terminou e o seguinte se inicia) ou secundários.

2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)^[4, 5]

A DSC mede temperaturas e fluxos de calor associados às transições nos materiais. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (fusão, por exemplo), ou exotérmicos (cristalização), ou alterações na capacidade calorífica (transição vítrea). Na ciência de polímeros, a DSC é muito utilizada no estudo de transições vítreas, cinéticas de reação, comportamento de fusão, história térmica, grau de cristalinidade e outros aspectos da morfologia dos polímeros.

Numa célula de DSC (tipo fluxo de calor) é medida a potência necessária para manter a amostra e uma referência à mesma temperatura, durante um programa de aquecimento ou resfriamento linear, ou a potência necessária para mantê-las em condições isotérmicas, durante um tempo determinado. Esta célula de DSC cobre um amplo intervalo de temperatura (-180°C a 725°C) e exibe alta sensibilidade ($\leq 1 \mu\text{W}$).

A resposta de uma DSC convencional, sob condições onde nenhum gradiente de temperatura significativo existe na amostra, é uma combinação de dois sinais: um que é dependente da razão de aquecimento e outro que é dependente do valor absoluto de temperatura. O primeiro relaciona-se à capacidade calorífica. Por outro lado, a velocidade de um processo cinético ou ativado termicamente é determinado pela temperatura. Um processo deste tipo é frequentemente, embora nem sempre, irreversível. Matematicamente, esta resposta pode ser expressa como:

$$\frac{dQ}{dt} = C_{p,t} \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (6),$$

onde:

Q = quantidade de calor absorvida pela amostra

$C_{p,t}$ = capacidade calorífica termodinâmica

(energia armazenada nos movimentos translacionais, vibracionais e rotacionais da amostra)

T = temperatura absoluta

$f(T,t)$ = função do tempo e da temperatura que governa a resposta cinética de qualquer transformação química ou física

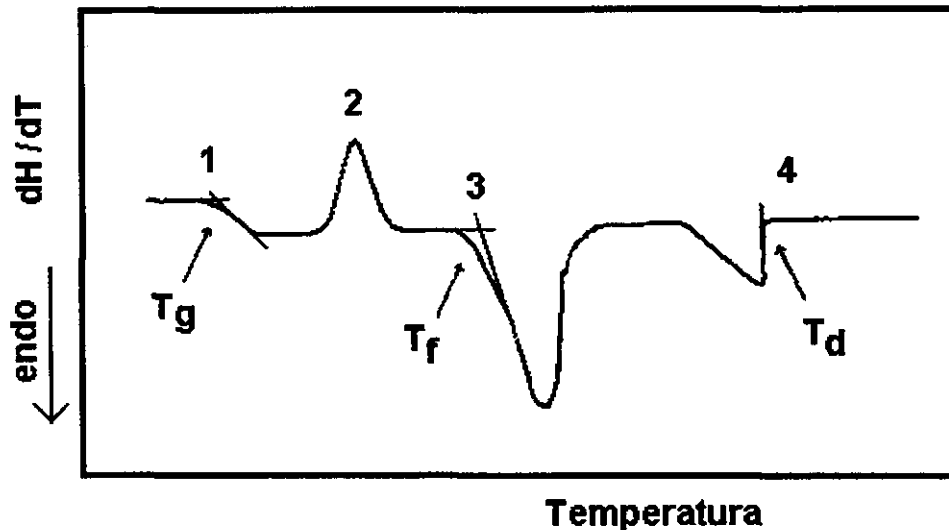


FIG. B3: Curva DSC típica (unidades arbitrárias)

A figura B3 mostra uma curva de DSC típica, onde são caracterizadas 4 transições distintas:

- transição 1: corresponde à transição vítrea (T_g). Acima de T_g começam os movimentos segmentacionais da cadeia principal, aumentando os graus de liberdade do sistema e, portanto, o calor específico da amostra.
- transição 2: corresponde à recristalização durante a subida de temperatura de uma amostra, previamente fundida sob têmpera. O fenômeno é exotérmico e a área do pico é proporcional à quantidade de material que recristaliza.
- transição 3: corresponde à fusão (fenômeno endotérmico) de uma fase cristalina. A área do pico é proporcional à quantidade de matéria fundida e à entalpia molar de fusão. A temperatura T_f é extrapolada a partir do pico, como mostrado na FIG. B2.
- transição 4: corresponde à dissolução progressiva de complexos cristalinos na fase amorfa. É observado nos eletrólitos poliméricos como um pico largo, endotérmico. T_d é a temperatura em que toda fase cristalina é dissolvida na fase amorfa.

3 - Espectroscopia de Impedância^[6, 7]

A caracterização elétrica de um material envolve, de uma maneira geral, a aplicação de uma diferença de potencial V a uma célula contendo o material sob estudo, e a observação da corrente I que atravessa o sistema, como resultado do sinal aplicado. As medidas podem ser feitas sob o modo contínuo (métodos d.c.) ou modo alternado (métodos a.c.). Os métodos empregando um sinal alternado, além de possibilitarem a separação da resistência do eletrólito das resistências do circuito elétrico e da resistência devido às polarizações dos eletrodos, permitem obter informações sobre fenômenos de polarização que ocorrem no material, e, têm sido portanto mais utilizados.

Nos métodos a.c., um sinal senoidal de baixa amplitude, $V(t) = V_m \exp(j\omega t)$, com frequência angular $\omega = 2\pi f$, é aplicado a uma célula simétrica, constituída de dois eletrodos bloqueadores separados por um filme de eletrólito, e a corrente alternada induzida por este estímulo, $I(t) = I_m \exp(j(\omega t + \theta))$, é medida, de modo a estudar a reação do sistema no estado estacionário. Nesta representação, θ é a diferença de fase entre a tensão e a corrente (igual a zero para um comportamento puramente resistivo), e j é o operador número complexo (por definição: $j^2 = -1$). São necessários, então, dois parâmetros para relacionar corrente à tensão aplicada. Um representa a oposição ao fluxo de carga e é igual à relação V_{max}/I_{max} e análogo à resistência em medidas de corrente contínua. O outro parâmetro é θ . A combinação desses parâmetros é a impedância Z da célula. Geralmente, para células eletroquímicas, a magnitude da impedância $|Z| = \frac{V_{max}}{I_{max}}$ e seu ângulo de fase θ são função da frequência aplicada. Justamente por causa dessa dependência em frequência, é que podemos extrair informações sobre as diferentes propriedades elétricas da célula. Na faixa de pequenas amplitudes, a tensão e a corrente são relacionadas pela lei de Ohm dada pela expressão:

$$V = Z * I \quad (7)$$

onde Z é a “impedância” da célula. A impedância é por definição, a soma algébrica de todas as oposições ao fluxo de corrente. Assim para um sinal senoidal com frequência ω , a impedância da célula é dada por:

$$Z(\omega) = V_m \exp(j\omega t) / I_m \exp(j\omega t + \theta) = (V_m / I_m) \exp(-j\theta) \quad (8),$$

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp\{-j\theta(\omega)\} \quad (9).$$

A impedância é uma grandeza vetorial e pode ser representada graficamente de diferentes maneiras (ver FIG. B4):

- a) num diagrama fasor em termos de seu módulo $|Z|$ e do ângulo de fase θ ;
- b) através de suas componentes cartesianas, $X = |Z| \cos\theta$ e $Y = |Z| \sin\theta$;
- c) ou ainda num plano complexo (plano de Nyquist) através das partes real e imaginária de um número complexo, $Z^* = Z' - jZ''$.

Esta última representação é a mais utilizada na área de Eletrólitos Poliméricos.

Para que a interpretação dos diagramas $Z(\omega)$ obtidos tenha algum sentido, deve-se assegurar que:

- se trabalhe em torno de um ponto estacionário;
- a amplitude da modulação seja tal que haja uma linearidade entre a resposta do sistema e a perturbação aplicada.

Para nossas medidas, trabalhamos na proximidade do equilíbrio da célula ($V_{dc} = 0$) com amplitudes da ordem de 50 mV. Para esses valores, o sistema responde linearmente e a medida fica suficientemente precisa, mesmo para as impedâncias mais elevadas.

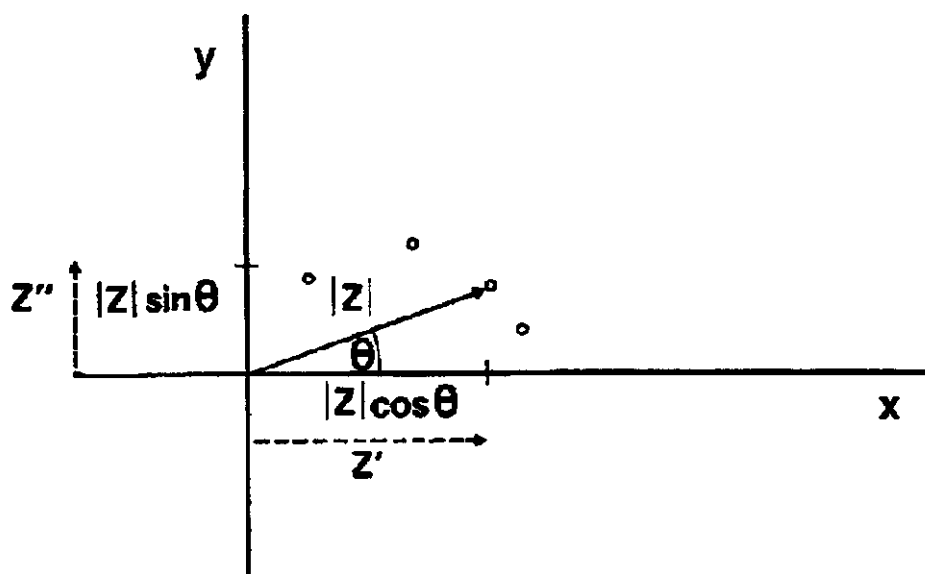


FIG. B4 - Representação da impedância, Z , de uma célula como um vetor planar, usando coordenadas polar e retangular. Z' e Z'' são respectivamente as componentes da impedância complexa $Z^* = Z' - jZ''$.

A Espectroscopia de Impedância Complexa (EIP) explora a dependência da impedância do material com a frequência do sinal aplicado, varrendo valores típicos de 1mHz a 1MHz. Como cada região dentro do material apresenta uma resposta diferente à alternância do sinal (tempos de relaxação diferentes), variando-se a frequência é possível separar os fenômenos intrínsecos do “bulk” das polarizações das interfaces eletrodo-eletrólito.

Os diagramas são geralmente interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes, consistindo basicamente de resistores e capacitores ideais, os quais são utilizados para representar estes fenômenos de migração e polarização de cargas dentro da célula. Processos que ocorrem em série são representados por elementos conectados em série, respeitando a ordem em que os fenômenos acontecem e processos simultâneos são representados por associações em paralelo dos elementos correspondentes. É importante, portanto, propor um circuito elétrico equivalente que seja fisicamente consistente com os processos que ocorrem dentro da célula. Se considerarmos um sistema eletroquímico constituído de eletrodos bloqueadores, em que as espécies móveis não participam de qualquer reação no eletrodo e de um eletrólito onde cátions e ânions são móveis, o seu comportamento pode ser representado pelo circuito elétrico equivalente da FIG. B5(a).

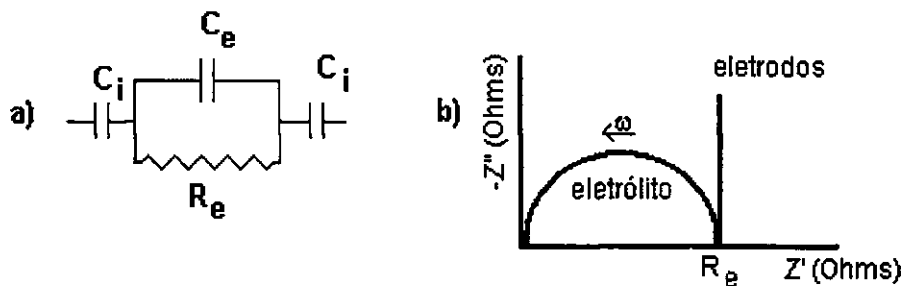


FIG. B5: Representação do circuito elétrico equivalente e do diagrama de impedância ideal no plano de Nyquist

A migração dos íons é representada pela resistência pura R_e . Ao mesmo tempo, as cadeias poliméricas imóveis são polarizadas pelo campo alternado; portanto, a polarização dielétrica é representada por um capacitor C_e , em paralelo à R_e . Os C_i 's representam a polarização dos íons na interface com cada um dos dois eletrodos. O diagrama de impedância complexa no plano de Nyquist do circuito da FIG. B5(a) está representado na

FIG. B5(b). A frequências suficientemente altas (KHz), a impedância da capacitância da interface é negligenciável ($C_i \approx 10^6 C_e$) e o circuito equivalente se reduz a R_e em paralelo à C_e . A frequência ω_0 , correspondente ao ponto máximo no semicírculo, é chamada de frequência de relaxação e está relacionada ao tempo de relaxação dado por $\tau = RC$. A resistência e a capacitância são relacionados pela expressão $R = \frac{1}{\omega_0 C}$.

Os parâmetros obtidos do semicírculo são função da temperatura e da natureza dos eletrólitos poliméricos. Tanto R_e quanto C_e podem ser obtidos diretamente do gráfico. O valor de R_e é igual ao diâmetro do semicírculo lido no eixo dos reais, e o valor de C_e é igual a $1/\omega_0 R_e$. Conhecendo-se o fator geométrico da célula, podemos calcular a condutividade do eletrólito pela expressão:

$$\sigma = \frac{1}{R_e} \cdot \frac{l}{S} \quad l = \text{espessura da amostra} \quad (10).$$

S = superfície da amostra

O diagrama de impedância na FIG. B5(b) corresponde a um caso ideal, isto é, a um sistema completamente homogêneo, com uma superfície de contato perfeita e dois eletrodos totalmente bloqueadores.

Os diagramas obtido na prática diferem do diagrama ideal sob 3 pontos principais:

● a resistência de uma amostra de EP diminui com a temperatura. Podemos ver na FIG. 17 (Cap. II) uma série de espectros de impedância para o sistema PU(PTMG/PEG)/LiClO₄ (% sal), representada na mesma escala, para três valores de temperatura, em um mesmo intervalo de frequência. Pode-se observar que os diagramas obtidos não representam parte do diagrama teórico: para temperaturas mais baixas (ou resistências R_e mais fortes), tem-se o semicírculo. E assim que a temperatura se eleva e R_e diminui, só a parte linear é observada. Isto se explica, simplesmente, considerando a expressão da frequência correspondente ao topo do semicírculo : $f_{max} = \frac{1}{C_e R_e}$; quando a resistência cai, considerando que a capacitância é aproximadamente constante, o valor do f_{max} aumenta e pode atingir valores acima do limite do aparelho.

② os semicírculos podem apresentar-se deformados ou rebaixados, traduzindo uma anomalia da distribuição das frequências de relaxação, devido à não homogeneidade de estrutura e composição, pelo fato dos EP's serem geralmente materiais heterogêneos, compostos de regiões amorfas e cristalinas, principalmente a baixas temperaturas. As interações íon-íon, às vezes formadas a altas concentrações de sal, podem também causar distorções do semicírculo.

③ a qualidade do contato entre o EP e os eletrodos, assim como o estado da superfície dos eletrodos, nem sempre perfeitos, contribuem para variações do ângulo de 90° da reta Z' .

4 - Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman é um espalhamento de luz inelástico. As moléculas absorvem fótons, geralmente emitidos de fonte laser nas regiões do visível, infravermelho ou ultra-violeta próximos, de energia mais baixa que a do primeiro nível eletrônico excitado, e os reemitem com energia maior ou menor que a do fóton incidente. A diferença entre a energia do fóton absorvido e a do fóton reemitido corresponde à região do espectro relacionada à vibração de moléculas (10 a 4000 cm^{-1}).

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, não requer uma pré-amostragem do material, que pode ser analisado em quantidades muito pequenas (1 μg). Ela oferece a possibilidade de medidas *in situ* e em atmosfera controlada. O tempo de medida é curto, possibilitando trabalhar-se em regime pulsado. A técnica sonda amostras heterogêneas (técnica Micro-Raman, $(1\mu\text{m})^2$) e é sensível a estruturas com ordenação à curta distância. Sendo assim, tem sido amplamente usada na caracterização estrutural de materiais poliméricos.

O espectro Raman de polímeros pode ser dividido basicamente em duas regiões:

□ a região de baixa frequência (abaixo de 300 cm^{-1}), onde se observam as vibrações do esqueleto da cadeia polimérica, que são os movimentos tipo “sanfona” (surgem do movimento de deformação das ligações C-C-C sobre compressão/extensão da cadeia) e de torção do esqueleto (resultado de um “twisting” no fim da cadeia e outro sobre o eixo molecular, (FIG. B6));

□ a região de vibrações de grupos (acima de 300 cm^{-1}), que corresponde às frequências de grupos de átomos relativamente isolados ao longo do esqueleto da cadeia.

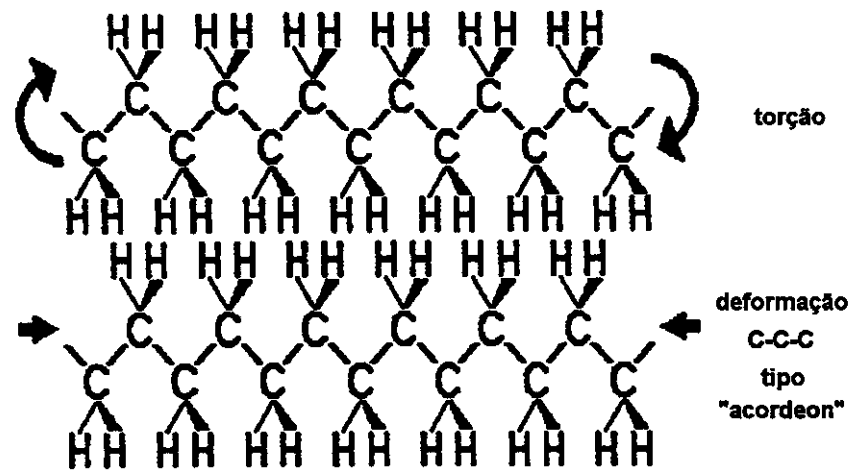


FIG. B6: Vibrações de esqueleto da cadeia polimérica

As vibrações do esqueleto têm sido analisadas em Raman através do modo longitudinal acústico (LAM). Para polímeros altamente cristalinos, onde se têm cadeias conformacionalmente ordenadas, tem-se somente uma banda intensa, o modo LAM-1. Neste caso, a regularidade conformacional da cadeia leva a um modo acústico combinado com respiração, no qual todos os estiramentos C-C e deformações C-C-C são deslocados em fase. Já um polímero líquido ou semicristalino adota várias conformações e todas contribuem para a formação de um modo complexo (modo longitudinal acústico desordenado, D-LAM), que resulta numa banda larga no espectro. Sua frequência é proporcional a $1/n^2$ (n = número de átomos na cadeia principal) e depende da conformação média da cadeia. A largura da banda está associada à dispersão sobre a conformação média.

As vibrações de grupo envolvem deformações (FIG. 7, Cap. I) e estiramentos de grupos de átomos, cujas frequências são características de cada grupo. Os valores destas frequências, determinadas em moléculas que apresentam ligações químicas semelhantes, auxiliam na interpretação dos espectros de sistemas desordenados, como polímeros.

Podem ser encontrados alguns textos de revisão bibliográfica sobre a aplicação da técnica no estudo de polímeros, mais especificamente no estudo de eletrólitos poliméricos, nas referências 8 e 9.

5 - Espectroscopia de Aniquilação de Póstron^[10, 11]

Após a predição e a descoberta do póstron na década de 30, desenvolveu-se um conjunto de técnicas, Espectroscopia de Aniquilação de Póstron (EAP), entre químicos e físicos, para o estudo da estrutura da matéria condensada, e, a partir do final da década de 80, a sua utilização tem sido de maneira sistemática na determinação de tamanho e fração de volumes livres (V_f 's) em sistemas amorfos, especialmente, polímeros^[10].

O póstron, e^+ , é a anti-partícula do e^- . Quando injetado em um meio material, esta espécie positiva penetra na amostra, com energia de centenas de KeV e, por colisões elásticas (ionização, excitação), demora aproximadamente 10^{-12} s para atingir a energia térmica. Após sua desenergização, o e^+ pode ter dois destinos principais: a sua aniquilação “quasi livre”, ou pode capturar um elétron do meio e formar um estado ligado, o positrônio, Ps, (átomo hidrogenóide mais leve). Portanto, entre o tempo de termalização e o tempo de aniquilação, o póstron existe em ambos os estados, e^+ e Ps, no meio material. O Ps existe sob 2 formas fundamentais: o p-Ps, com orientação antiparalela dos spins do e^+ e do e^- ($\uparrow\downarrow$) e o o-Ps, se seus spins são paralelos ($\uparrow\uparrow$). Os tempos de vida dessas espécies, no vácuo, são, respectivamente, 0,125 ns e 140 ns, sendo reduzidos drasticamente no meio material ($\tau_3 \sim 2-10$ ns).

Vários modelos foram desenvolvidos para descrever o fenômeno da formação do Ps. De acordo com o modelo do V_f , proposto por Brandt e co-autores (1960), o Ps só é passível de formação no interior de espaços vazios da matéria que possam alojá-lo, ou seja, acima de um certo valor crítico. Devido à repulsão entre o e^- do o-Ps e os e^- do meio, o o-Ps tende permanecer em áreas de baixa densidade eletrônica, ou seja, defeitos, cavidades, V_f 's, contornos de grão, buracos estáticos ou dinâmicos, num comportamento de auto-aprisionamento do o-Ps. A quantidade de Ps formada seria dependente do número destes volumes existentes e a vida média do Ps seria uma função do tamanho (volume) e da forma destes espaços. Este conceito de V_f para a formação de o-Ps é diferente do conceito de volume livre para sistemas poliméricos. Porém a relação de quanto menor a quantidade de espaço vazio, menor a quantidade de V_f e menor o tempo de vida do o-Ps é suficiente para o sucesso da utilização da técnica na caracterização de polímeros.

Porém, qualquer que seja a origem ou a história das espécies positrônicas em um material, o seu destino final é a aniquilação com um e^- deste meio, com a

emissão de fótons γ . O pósitron pertencente ao o-Ps, por exemplo, pode aniquilar-se com um destes elétrons de spin anti-paralelo ao seu, que são muito mais disponíveis que os elétrons do próprio o-Ps. Este processo é chamado de aniquilação “pick-off” e é ele que permite a determinação experimental de parâmetros relacionados às espécies positrônicas.

Uma das técnicas de EAP mais comum é a Espectroscopia de Vida Média do Pósitron (EVMP). Esta técnica baseia-se na medida do intervalo de tempo decorrido entre a emissão do pósitron e a sua aniquilação. Devido ao seu tempo de vida bem mais longo, o o-Ps pode ser determinado com maior precisão e é, portanto, a sonda escolhida quando se trata de EVMP.

A taxa de aniquilação (λ) é definida como o inverso do tempo de vida (τ) e é calculada através da integral:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = C \int \rho_-(r) \rho_+(r) dr \quad (11),$$

onde $\rho_-(r)$ e $\rho_+(r)$ são as densidades do e^- e do e^+ no sítio de aniquilação e C é a constante de normalização associada ao número de e^- envolvidos no processo de aniquilação.

Para resolver essa equação, algumas aproximações foram feitas:

□ o o-Ps está localizado em um poço de potencial esférico de raio R_0

□ $\rho(r)$ é considerado constante e é representada por uma camada eletrônica homogênea na parede interna, de espessura $\Delta R = R - R_0$. O parâmetro ΔR , foi obtido pelo ajuste da curva $\tau_3 \times V_f$, para vários sólidos moleculares de tamanhos de poros definidos, e o melhor ajuste foi achado $1,656 \text{ \AA}^{[10]}$. Assumindo a taxa de aniquilação do o-Ps dentro da camada eletrônica igual a 2 ns, o tempo de vida do o-Ps, τ_3 , é relacionado ao raio do V_f pela equação semi-empírica:

$$\tau_3 = \frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi R}{R_0} \right) \right]^{-1} \quad (12),$$

onde R , o raio da cavidade, e τ_3 são expressos em \AA e ns, respectivamente.

A relação entre R e V_f é dada por:

$$V_f = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (13).$$

As medidas de tempo de vida do pósitron são realizadas utilizando um sistema eletrônico de coincidência rápido-rápido, que monitora o sinal de 1,28 MeV, liberado no nascimento do pósitron, do decaimento do ^{22}Na (fonte mais comumente usada), como “start” e o sinal de 0,511 MeV da aniquilação do pósitron com elétron do meio, como sinal de “stop”.

A atividade da fonte é de $\sim 50 \mu\text{Ci}$ e uma espessura da amostra de ~ 1 mm é adequada para absorver mais que 99% dos pósitrons emitidos. Um espectro típico de EVMP é mostrado na figura que se segue. Ele é constituído de uma soma de decaimentos exponenciais, convoluídas pela função de resolução RG do aparelho, somadas do background (RF).

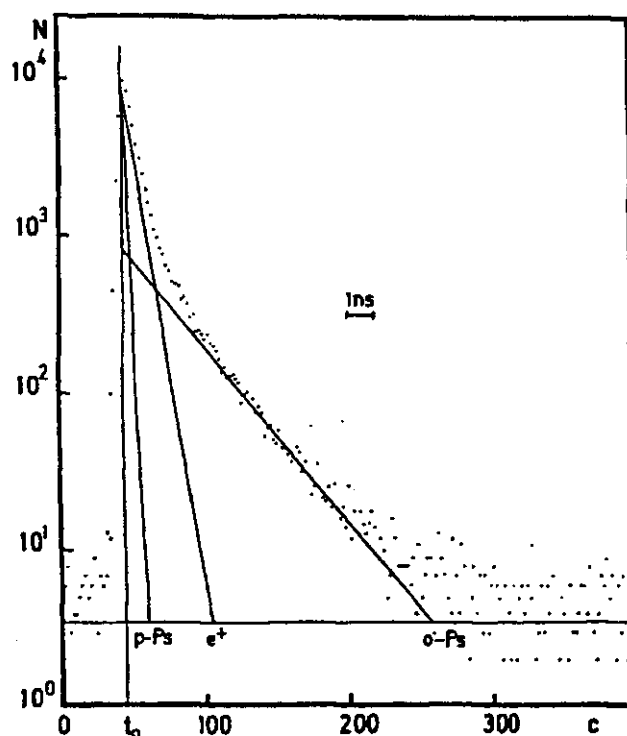


FIG. B7: Espectro EVMP típico, em escala logarítmica, obtido em água deaerada a 298 K. As retas marcadas com p-Ps, e^+ e o-Ps representam os ajustes de cada componente do espectro. t_0 = canal de tempo zero, c = número do canal, N = número de contagens.

O espectro de tempo de vida é resolvido geralmente em 3 componentes, pelo programa POSITRONFIT-EXTENDED^[12]. Este programa deconvolui do espectro experimental a função resolução temporal do espectrômetro, ajustada como uma soma de gaussianas, remove o background, faz a correção de fonte e decompõe o espectro resultante em uma soma de decaimentos exponenciais. A componente de vida mais curta, τ_1 , é atribuída à aniquilação do p-Ps e Ps-espécies moleculares. A componente de vida intermediária, τ_2 , é atribuída à aniquilação direta de e^+ e e^+ -espécies moleculares e a componente de vida longa, τ_3 , é a aniquilação do o-Ps em volumes livres. Valores característicos de τ_i em líquidos e sólidos moleculares são: $\tau_1 = 0,12$ ns, $\tau_2 = 0,3 - 0,5$ ns e $\tau_3 = 1,0 - 3,5$ ns^[13]. Os valores de τ_3 são sensivelmente dependentes às mudanças dos V_f 's.

Contrariamente a outras técnicas, onde a sonda é injetada no meio, o Ps é formado e definido internamente, após a sua termalização em sistemas poliméricos. Sendo assim, EAP é catalogada como uma técnica "in situ" que apresenta uma perturbação mínima entre a sonda e o sistema. Devido ao seu tamanho relativamente pequeno (1,06 Å), o Ps é sensível a pequenas cavidades e V_f da ordem de unidades de Å. A sensibilidade do método é de $\pm 0,2$ Å, na faixa de buracos da ordem de 2 a 20 Å de raio. Além disso, como o seu valor de tempo de vida é da ordem de 10^{-9} s nos sólidos, esta sonda é sensível a processos de relaxação, que provoquem variações (redistribuição) de V_f 's, a partir de 10^{-9} s.

Referências:

- [1] - F. W. Billmeyer Jr., "Textbook of Polymer Science", 3ªed. (edit. John Wiley and Sons), 25 (1984).
- [2] - H. G. Elias, "Macromolecules - 2, Synthesis, Materials and Tecnology", 2ªed. 583
- [3] - D. W. Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, (1990).
- [4] - B. Wunderlich, "Thermal Analysis", Academic Press, London, (1990).
- [5] - M. Reading, A. Luget e R. Wilson, *Thermochimica Acta*, 238, 295, (1990).
- [6] - P. G. Bruce, em "Polymer Electrolyte Reviews - 1", ed. J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier, New York, p. 237, (1987).
- [7] - J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems", ed. Jonh Wiley & Sons, New York, (1987).

- [8] - L. M. Torell e S. Schantz, em "*Polymer Electrolyte Reviews - 2*", ed. J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier, New York, p. 237, (1989).
- [9] - A Ferry, P. Jacobsson, J. D. Van Heumen e J. R. Stevens, *Polymer*, 37/5, 737, (1996).
- [10] - Y. C. Jean, *Microchem. J.*, 42, 72, (1990).
- [11] - Z. Yu, J. D. McGervey, A. M. Jamieson e R. Simha, *Macromolecules*, 28, 6268 (1995).
- [12] - P. Kikegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen, N. J. Pedersen, *Comp. Phys. Commun.*, 23, 307 (1981).
- [13] - W. F. Magalhães, "*Aspectos Teóricos e Experimentais das Espectroscopias de Aniquilação de Póstron*", Comunicação Interna, (1995).

Comunicação dos Resultados

1 - Publicação em Revista Internacional

- Clascídia A. Furtado, Glaura Goulart Silva, José Caetano Machado, Marcos A. Pimenta, "*Conductivities, thermal properties and Raman studies of poly(tetramethylene glycol) based polymer electrolytes*", *Electrochim. Acta*, 1997, in press.

2 - Publicações em Anais

- Clascídia A. Furtado, Glaura Goulart Silva, Arilza O. Porto, Maria C. M. Alves, Paul Schiling, Rowland T, "*Exafs Studies of PTHF_n:MCl₂ and PTHF/POE_n:MCl₂ Complexes*", *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros (4º CBPol)*, Salvador, 1997.
- Clascídia A. Furtado, Glaura Goulart Silva, José Caetano Machado, "*Estudo do comportamento térmico e condutividade dos sistemas PTHF/LiClO₄ (PTHF = Politetraidrofurano) e PTHF/POE/LiClO₄ (POE = poli(óxido de etileno))*", *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros (3º CBPol)*, Rio de Janeiro, p.1121-24, 1995.

3 - Comunicações em Congressos Internacionais

- Clascídia A. Furtado, Glaura Goulart Silva, José Caetano Machado, "*Polyurethanes Based on Poly(tetramethylene glycol) Macromonomers: Thermal and Microstructural Characterization*", *International Conference on Polymer Characterization (POLYCHAR-5)*, Denton, Texas, EUA, janeiro de 1997.
- Clascídia A. Furtado, Glaura Goulart Silva, José Caetano Machado, Marcos A. Pimenta, "*Conductivities, thermal properties and Raman studies of poly(tetramethylene glycol) based polymer electrolytes*", *5th International Symposium on Polymer Electrolytes*, Upsalla, Suécia, setembro de 1996.

4 - Comunicações em Congressos Nacionais

- Clascídia A. Furtado, Glaura Goulart Silva, José Caetano Machado, Marcos A. Pimenta, Patterson Patrício de Souza, "*Estudo do Sistema Condutor Iônico Poliuretano/LiClO₄ por Espectroscopia Raman e Análise Térmica*", Livro de Resumos do XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, junho de 1997.

- Clascídia A. Furtado, Glaura Goulart Silva, José Caetano Machado, "*Poliuretanas baseadas em politetraidrofuranos: caracterização térmica e microestrutural*", Livro de Resumos da 19ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, maio de 1996, (QM 45).

- Clascídia A. Furtado, Glaura Goulart Silva, Arilza O. Porto, Maria C. M. Alves, "*Estudo de eletrólitos poliméricos por EXAFS*", Livro de Resumos do IV Workshop Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron", Campinas, novembro de 1995.

- Clascídia A. Furtado, Glaura G. Silva e José C. Machado, "*Estudo de propriedades térmicas e elétricas de eletrólitos poliméricos baseados em politetraidrofuranos*", Livro de Resumos da 18ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, maio de 1995, (QM 58).



Conductivities, thermal properties and Raman studies of poly(tetramethylene glycol) based polymer electrolytes

C. A. Furtado, G. Goulart Silva,* M. A. Pimenta and J. C. Machado

UFMG/ICEX/Departamento de Química, CP 702 Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

(Received 16 September 1996; accepted 21 March 1997)

Abstract—Polymer electrolytes prepared with lithium perchlorate and low molecular weight poly(tetramethylene glycol) (PTMG) homopolymer and PTMG/poly(ethylene glycol) (PEG) copolymer were investigated. Complex impedance measurements, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy were used to characterize the systems. Ionic conductivity results at room temperature for the homopolymer are lower than those reported for the well-studied PEG, while those for the copolymer are similar. The most concentrated samples showed the presence of crystalline polymer-salt complexes for both the polymer hosts. An increase of the ionic association with increase of salt concentration is observed. © 1997 Elsevier Science Ltd

Key words: poly(tetramethylene glycol), ionic conductivity, TG, DSC, Raman spectroscopy.

INTRODUCTION

Several well-documented reviews are available in literature [1-3] discussing the structure, properties and uses of polymer electrolytes nowadays. The main work on ionically conductive polymers is concentrated on poly(ethylene oxide) (PEO), certainly the best host matrix for inorganic salts. Other polymers such as poly(methylene oxide) do not dissolve ionic salts [4]. Poly(tetramethylene oxide)/LiClO₄ ($n = (\text{O}/\text{Li}^+ \text{ mole ratio}) = 16 \text{ and } 8$) electrolytes studied by Alamgir *et al.* [5] showed conductivities of 10⁻⁶ S/cm at room temperature that are lower than the values obtained for the PEO electrolytes in the same conditions. Mendolia and Farrington [6] measured conductivities for PTMG/CoBr₂ (10⁻⁷ S/cm) and PEG/CoBr₂ (10⁻⁵ S/cm) (PTMG mol. wt 650, PEG mol. wt 400, at room temperature and concentrations up to 0.8 mol/L). The latter obtained indications, from spectroscopic data, that neutral species predominate in the PTMG systems, and proposed that the poor conductivities are a consequence of a low concentration of charge carriers.

The present work is related to poly(tetramethylene glycol) (PTMG) based systems and intends to be a contribution to conductivity, thermal and spectroscopic studies of polymer electrolytes. This study explores low molecular weight polyethers as model systems. Polyether-LiClO₄ systems involving the homopolymer PTMG and the copolymer PTMG/PEG-poly(ethylene glycol) were investigated.

EXPERIMENTAL

PTMG and PTMG/PEG were supplied by Aldrich and used as received. GPC (gel permeation chromatography) analysis was performed in order to establish their average molecular weights and polymolecularities. The measurements were carried out using a Shimadzu LC-10AD/CTA-10A GPC, equipped with a differential refractometer RID-6A. The solvent (THF) was eluted through three Shimpack columns (802/803/803—ideal range of separation between 10²-10⁴), at 40°C. ¹H NMR spectra were obtained using a Varian spectrometer at 60 MHz. NMR data allowed an estimation of the TMG/EG ratio in the copolymer. The results of the GPC and ¹H RMN analysis of the polyethers were:

*Author to whom correspondence should be addressed.

PTMG- $M_n = 730$ and $I = 1.9$; PTMG/PEG- $M_n = 880$, $I = 1.8$ and $[TMG/EG] = 2$.

Polymer electrolyte samples were prepared by the direct dissolution of the LiClO_4 (anhydrous, Aldrich) in liquid polyethers after prolonged mixing. Thermogravimetric (TG) analysis was performed on both matrix and electrolytes using a Mettler (TA4000/TG50 instrument with a scan rate of 10 K/min and N_2 atmosphere. DSC measurements were carried out using a Shimadzu DSC50, in the range 100 to 200°C, under He at a rate of 10 K/min. Bulk conductivities were obtained using the impedance measurements with the variable frequency method, with two stainless-steel electrodes. Conductivity data at room temperature (25°C) were obtained with a HP4800 analyser.

Raman spectra were recorded in a triple monochromator spectrometer (Dilor XY) equipped with a multi-array detector (Gold). A microscope (Olympus BH-2) was coupled to the spectrometer, allowing a punctual Raman analysis with spatial resolution of about 1 μm (micro-Raman technique). An Argon laser was used (Coherent Innova 70) operating in the green line ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) with power in the range of 700 mW (spectra obtained with lower laser power showed a similar behavior).

RESULTS AND DISCUSSION

Conductivity

Conductivity measurements as a function of the composition n (O/Li^+ mol ratio) for the polyethers/ LiClO_4 systems were obtained for 11 samples between $n = 100$ to 4. It was found, as shown in the Fig. 1, that the values do not vary significantly between $n = 100$ to 20, remaining below 10^{-4} S/cm at room temperature. After this composition the highest measured values were $2.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at $n = 12$ and $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at $n = 6$, for PTMG/ LiClO_4 and PTMG/PEG/ LiClO_4 , respectively.

As expected, the presence of the EG unit in the copolymer increases the conductivity. The results obtained for the copolymer PTMG/PEG are of the same order of magnitude as compared with those found for the known materials, like PEG 400/ LiClO_4 . The contribution of the OH-end group to the dissociation and conductivity is not negligible [7]. These results indicate a conduction mechanism typical of a liquid system in which the solvation shell moves with the ionic species.

Thermal properties

TG studies were carried out in order to determine the thermal stability of the polymeric systems, in terms of the initial weight loss temperature (T_{wl}). The control of this parameter is important because the electrolyte must be thermally inert in the working temperature range (up to 120°C).

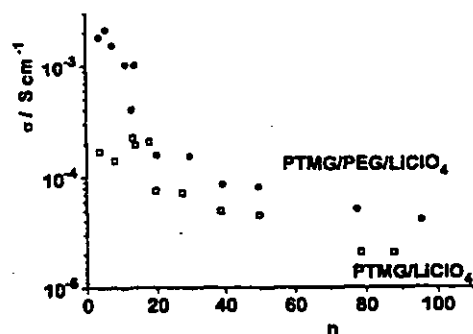


Fig. 1. Conductivities vs composition (n) for polyethers/ LiClO_4 systems at room temperatures. Black circles correspond to PTMG/PEG/ LiClO_4 and blank squares to PTMG/ LiClO_4 .

The polymer hosts exhibit T_{wl} values of 300 and 345°C for the PTMG and PTMG/PEG respectively. The variation of the $T_{wl}/^\circ\text{C}$ as a function of the concentration/ n for the copolymer and homopolymer electrolytes is shown in Fig. 2. As can be seen, the addition of salt reduces the temperature for the beginning of thermal degradation of the PTMG/ LiClO_4 materials considerably. T_{wl} reaching 140°C at $n = 4$. Nevertheless, for the copolymer electrolytes, T_{wl} does not vary significantly in the studied concentration range, remaining at about 280°C.

The presence of some extent of water content, characterized by TG, remained between 1 to 3 (% m/m), even after careful drying procedures, in the range of the salt concentration studied. This water content could give an additional contribution to the dissociation and thus increase conductivities.

Melting (T_m) and glass transitions (T_g) temperatures were obtained from the DSC curves corresponding to the beginning of the transitions. Typical DSC curves for samples without previous thermal treatment are shown in Figs 3 and 4. As expected, T_g values increase with addition of salt (in relation to pure polymer host), as discussed in the literature [8,9]. In our studies the presence of

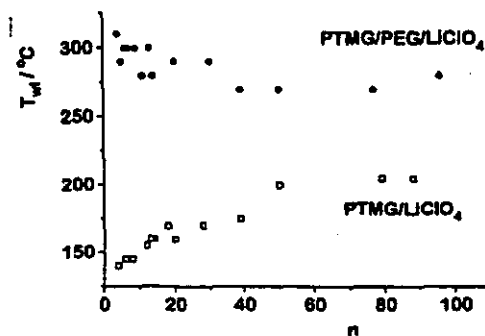


Fig. 2. Temperatures for the initial weight loss (T_{wl}) for PTMG/ LiClO_4 and PTMG/EG/ LiClO_4 . Black circles correspond to PTMG/PEG/ LiClO_4 and open squares to PTMG/ LiClO_4 .

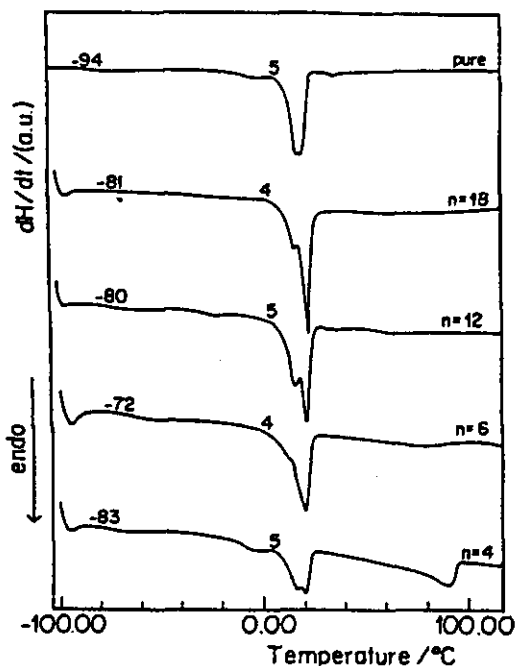


Fig. 3. Typical DSC curves obtained for PTMG/LiClO₄. Salt composition (*n*) is indicated in the figure.

crystallinity makes the analysis of the *T_g* evolution with salt concentration not straightforward.

The endothermic peaks at about 5°C and -20°C for PTMG and PTMG/PEG electrolytes are attributed to the melting of crystalline pure polymer, or to the formation of a crystalline phase with a very low salt concentration. This peak is absent in the

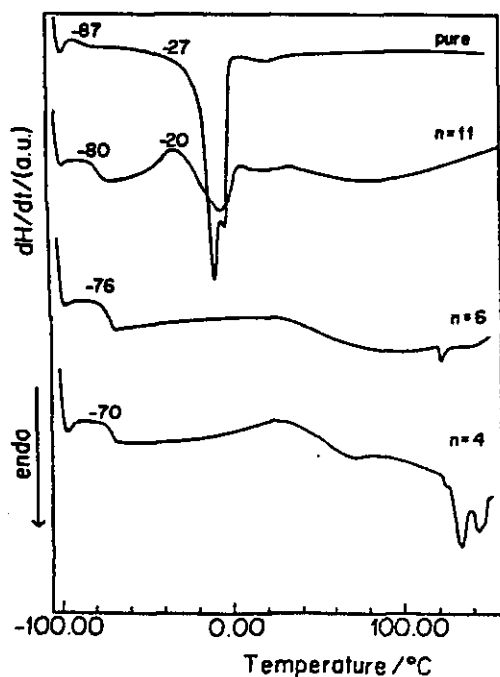


Fig. 4. Typical DSC curves obtained for PTMG/PEG/LiClO₄. Salt composition (*n*) is indicated in the figure.

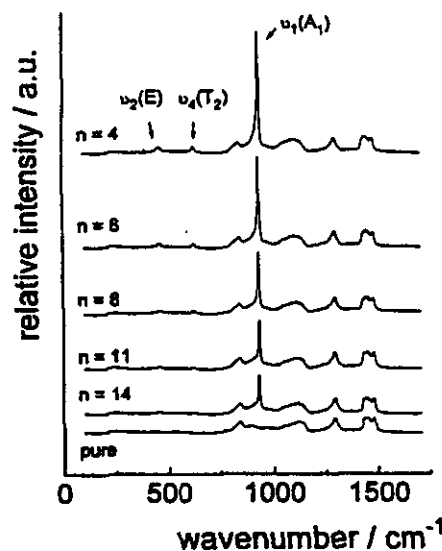


Fig. 5. Raman spectra of the PTMG/PEG/LiClO₄ systems in the 100–1600 cm⁻¹ range. Salt composition (*n*) is indicated in the figure.

copolymer electrolytes with concentration higher than *n* = 11, showing the inability of these systems to organize themselves in a crystalline phase, when cooled during DSC experiment. The salt-rich samples, *n* = 4, exhibit endothermic large peaks at about 80°C and 120°C for PTMG and PTMG/PEG, respectively. These peaks can be attributed to the melting of crystalline polymer/salt complex of defined stoichiometry. The appearance of this new crystalline phase produces a drop in the ionic conductivity, as observed (Fig. 1).

Raman study

Figure 5 displays the Raman spectra of the PTMG/PEG/LiClO₄ system, for five different salt concentrations, compared with the spectra of the host polymer in the 100–1600 cm⁻¹ range. Frequencies and assignments of the principal poly-

Table 1. Frequencies and assignments for the copolymer (PTMG/PEG) Raman bands at room temperature

Frequency/cm ⁻¹	Assignment
235	D-LAM
839	τ(CH ₂) _a
893	ν(CH ₂) _s , ν(COC) _s
1052	ν(COC) _s , τ(CH ₂) _s
1123	ν(CC), w(CH ₂) _s
1140	ν(CC), ν(COC) _a
1294	ι(CH ₂) _a
1432	δ(CH ₂) _a
1451	δ(CH ₂) _a
1481	δ(CH ₂) _s

τ = rocking, ν = stretching, δ = bending, τ = torsion, w = wagging, ι = twisting, a = asymmetric, s = symmetric. D-LAM = longitudinal acoustic mode

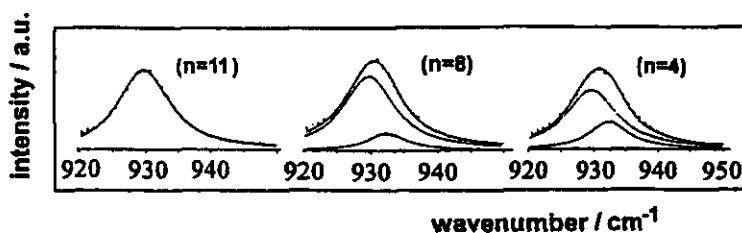


Fig. 6. The Raman peak associated to the anion symmetric stretching mode for different salt compositions of PTMG/PEG/LiClO₄ system fitted by the sum of Lorentzian lines. Salt composition (n) is indicated in the figure.

mer host bands at room temperature, established using Raman studies of PEG as references [10], are presented in Table 1.

Characteristic vibrational frequencies for free perchlorate anions in PEG have been reported [11]. Figure 5 shows an increase in the intensity of $\nu_1(A_1)$ at 930 cm^{-1} , $\nu_2(E)$ at 459 cm^{-1} and $\nu_4(T_2)$ at 625 cm^{-1} internal modes with an increase in salt concentration.

To study the ion-ion interaction, it is usual [12] to investigate the ν_1 symmetric stretching mode of the anion. Figure 6 shows the corresponding band profile for the PTMG/PEG/LiClO₄ systems at different concentrations. The band is fitted with a single Lorentzian at 930 cm^{-1} (line width = 9 cm^{-1}) for concentrations up to $n = 9$, which is attributed to "free" ions. For more concentrated systems the ν_1 band could not be fitted by a single Lorentzian line with the same parameters used to fit the low concentration electrolyte band. A second Lorentzian line was introduced at 933 cm^{-1} (line width = 4 cm^{-1}) and was attributed to the presence of contact ion pairs.

For the PTMG electrolytes a second Lorentzian line was introduced for samples more concentrated than $n = 12$ and a third Lorentzian line was necessary at samples more concentrated than $n = 8$. This third Lorentzian is ascribed to the precipitation of salt aggregates, in accordance with previous results discussed in reference [12]. This behavior characterized a polymer host with lower solvation ability than the copolymer, as expected.

CONCLUSIONS

The polymer electrolytes PTMG/LiClO₄ and PTMG/PEG/LiClO₄ were studied and the highest room temperature conductivity ($2.2 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$) was measured for the copolymer at $n = 6$. This conductivity level is characteristic of liquid systems with OH-capped polyethers. For the ensemble of concentrations prepared with the PTMG/PEG/LiClO₄, it could be asserted that we found the lowest crystallization tendency. The appearance of a

new crystalline polymer/salt complex at the highest concentrations ($n = 4$) of both systems certainly contributes to the observed drop in conductivity. The ion-associations formation in the copolymer systems was observed by Raman spectroscopy for samples with concentration higher than $n = 9$ and for the homopolymer for samples more concentrated than $n = 12$.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Brazilian agencies PADCT, CNPq, FINEP and FAPEMIG for financial support.

REFERENCES

1. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, VCH, Cambridge (1991).
2. M. Armand, J. Y. Sanchez, M. Gauthier and Y. Choquette, in *Electrochemistry of Novel Materials*, (Edited by J. Lipkowski and P. N. Ross) 65, UCH, New York (1994).
3. M. S. Mendolia and G. C. Farrington, in *Advances in Chemistry Series/Materials Chemistry—An Emerging Discipline*, (Edited by L. V. Interrante, L. A. Caspar and A. B. Ellis) 107, ACS, Washington DC (1995).
4. M. B. Armand, J. M. Chabagno and J. M. Duclot, in *Fast Ion Transport in Solids*, (Edited by P. Vashista, J. N. Mundy and G. K. Shenoy) 131, Elsevier, New York (1979).
5. M. Alamgir, R. D. Moulton and K. M. Abraham, *Electrochim. Acta* 36(No. 5/6), 773 (1991).
6. M. S. Mendolia and G. C. Farrington, *Electrochim. Acta* 37/9, 1695 (1992).
7. S. Chintapalli and R. Frech, *Electrochim. Acta* 40(No. 13/14), 2093 (1995).
8. A. Vallée, S. Besner and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta* 37/9, 1579 (1992).
9. J. F. LeNest, A. Gandini and H. Cheradame, *Br. Polym. J.* 20, 253 (1988).
10. B. L. Papke, M. A. Ratner and D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sc. and Tech.* 129/7, 1434 (1982).
11. L. M. Torrel and S. Schantz, in *Polymer Electrolyte Reviews—2*, (Edited by J. MacCallum and C. A. Vincent) 1, Elsevier, New York (1989).
12. R. A. Silva, G. Goulart Silva and M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* 67/22, 3352 (1995).