

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Scheyla Kuester

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  
POLI(ESTIRENO-B-ETILENO-RAN-BUTILENO-B-ESTIRENO)  
COM GRAFITE EXPANDIDO: ESTUDO COMPARATIVO COM  
COMPÓSITOS CONTENDO NEGRO DE FUMO CONDUTOR**

Florianópolis  
2013



Scheyla Kuester

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI(ESTIRENO-B-ETILENO-RAN-BUTILENO-B-ESTIRENO) COM GRAFITE EXPANDIDO: ESTUDO COMPARATIVO COM COMPÓSITOS CONTENDO NEGRO DE FUMO CONDUTOR**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Kuester, Scheyla

Preparação e caracterização de compósitos de poli(estireno-  
b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido:  
estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo  
condutor / Scheyla Kuester ; orientador, Guilherme Mariz  
de Oliveira Barra - Florianópolis, SC, 2013.

95 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos  
poliméricos. 3. Propriedades elétricas. 4. Grafite  
expandido. 5. Negro de fumo condutor. I. Mariz de  
Oliveira Barra, Guilherme . II. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais. III. Título.

Scheyla Kuester

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI(ESTIRENO-B-ETILENO-RAN-BUTILENO-B-ESTIRENO) COM GRAFITE EXPANDIDO: ESTUDO COMPARATIVO COM COMPÓSITOS CONTENDO NEGRO DE FUMO CONDUTOR**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestra, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 01 de julho de 2013.

---

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.  
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Rogério Gomes Araújo, Dr.  
Sociedade Educacional de Santa Catarina



Aos meus pais, Ilse Maria e Arnildo, à  
minha irmã, Sandra, e ao meu noivo  
Marcel.



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pela orientação, amizade, apoio, disponibilidade, e principalmente por ter me aceitado, aconselhado e ajudado quando mais precisei.

À Prof.<sup>a</sup> Alessandra de Almeida Lucas, UFSCar e Dr.<sup>a</sup> Ana Cristina Souza pelo auxílio na realização das análises reológicas.

À Professora, Bluma Soares, UFRJ, pelo auxílio na realização das análises de blindagem eletromagnética.

Aos membros da banca, Carlos Henrique Ahrens, João Batista Rodrigues Neto e Rogério Gomes Araújo.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Sílvia Ramôa, Claudia Merlini, Bruna Rosa, Adriana Silveira, Mylena Carrijo, Susana Palmeira, Giseli Contri, Rafael Arenhart e Daliana Müller pela amizade, discussões valiosas, colaborações na execução experimental e apoio sempre que foi necessário.

À minha amiga Daphiny Pottmaier, que também é, de alguma forma, responsável por esta realização.

Ao meu noivo e amigo, Marcel Machado, pelo amor, amizade, paciência e compreensão.

Aos meus pais, Ilse Maria e Arnildo Kuester, e irmã, Sandra Kuester, que mesmo distantes fisicamente, sempre me apoiam e incentivam em todas as etapas da minha vida.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.



A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos.

(Marcel Proust)



## RESUMO

Compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) têm recebido especial atenção devido à possibilidade de utilização em várias aplicações tecnológicas. A incorporação de aditivos condutores, tais como, grafite expandido (GE) e negro de fumo condutor (NFC), em matrizes de elastômeros termoplásticos é uma alternativa bastante interessante para a produção de CPCEs, com propriedades mecânicas semelhantes às de uma borracha vulcanizada, sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização. Neste trabalho, foram preparados compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) com GE ou NFC, a partir de um reômetro de torque. Primeiramente, foram realizados estudos com frações previamente determinadas e fixadas de aditivos condutores, e definidos os parâmetros de processamento dos compósitos através de dados obtidos pelo reômetro de torque e de valores de condutividade elétrica obtidos pelo método padrão quatro pontas. Posteriormente, compósitos com diferentes frações em massa de SEBS e aditivos condutores foram obtidos e caracterizados a partir das técnicas i) condutividade elétrica método padrão duas e quatro pontas e ii) reometria de placas paralelas. A morfologia dos aditivos e compósitos foi avaliada a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi, também, estudada a viabilidade da utilização dos compósitos de SEBS/GE para blindagem eletromagnética, e comparada a eficiência de blindagem desses materiais com a dos compósitos de SEBS/NFC.

**Palavras-chave:** Grafite expandido, Negro de fumo condutor, Compósitos poliméricos, Propriedades elétricas.



## ABSTRACT

Electrically conductive polymer composites (CPCEs) have received special attention due to the possibility of use in various technological applications. The addition of conductive additives, such as expanded graphite (EG) and conductive carbon black (NFC) in thermoplastic elastomer matrix is a very interesting alternative for the production of CPCEs with mechanical properties similar to those of a vulcanized rubber without the need for the use of vulcanising agents. In this work, composites of poly (styrene-*b*-ethylene-*ran*-butylene-*b*-styrene) (SEBS) with GE or NFC were prepared in a torque rheometer. First, studies were performed with predetermined and fixed fractions of conductive additives, and set the parameters of composites processing through data obtained by a torque rheometer and electrical conductivity values obtained by four-point probe method. Subsequently, composites with different mass fractions of SEBS and conductive additives were obtained and characterized from the techniques i) electrical conductivity by four-point probe method and ii) parallel plate rheometry. The morphology of additives and composites was evaluated from images obtained by scanning electron microscopy (SEM). It was also studied the feasibility of using the SEBS/GE composite for electromagnetic shielding, and its shielding efficiency was compared with the shielding efficiency of the SEBS/NFC composite.

Keywords: Expanded graphite, Conductive carbon black, Polymeric composites, Electrical properties.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de percolação: variação da condutividade elétrica em função do aumento da adição de material condutor em uma matriz de polímero isolante. ....	29
Figura 2 - Viscosidade complexa (a) e módulo de armazenamento (b) para diferentes frações mássicas de aditivo condutor em misturas de PP/PEBD/NFC. ....	32
Figura 3 - Modelo esquemático das distâncias necessárias entre os aditivos de NF para a percolação elétrica (a) e reológica (b). ....	33
Figura 4 - Representação da estrutura da unidade de repetição do SEBS. ....	35
Figura 5 - Representação esquemática da morfologia do copolímero em bloco SBS, onde a fase rígida encontra-se dispersa na fase contínua elastomérica. ....	36
Figura 6 - Curvas de $G'$ , $G''$ e $\eta^*$ do copolímero em bloco SEBS (a), e de nanocompósitos de SEBS com argila em diferentes frações mássicas. ....	37
Figura 7 - Modelo da estrutura atômica do negro de fumo. ....	39
Figura 8 - (a) Partícula primária, 30 nm, corte do modelo mostrando uma orientação concêntrica dos microcristalitos grafíticos, (b) agregado primário, 150 a 500 nm e (c) aglomeração de agregados. ....	40
Figura 9 - Categorias das formas dos agregados de negro de fumo. ....	40
Figura 10 - Estrutura cristalográfica do grafite. ....	42
Figura 11 - Processo de (a) intercalação do grafite e (b) expansão do agente intercalante. ....	44
Figura 12 - Ilustração esquemática de blindagem em um material condutor. ....	47
Figura 13 - Ilustração do método do eletrômetro para a medição da condutividade elétrica. ....	54
Figura 14 - Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas. ....	55
Figura 15 - Curvas de torque em função do tempo para compósitos de SEBS/GE com 15% em massa de GE, (a) para 7 min de mistura e (b) para 15 min de mistura, com variação de temperatura entre 230 e 260 °C e velocidade de rotação entre 50 e 150 rpm. ....	58
Figura 16 - Curvas de torque em função do tempo para compósitos de SEBS/NFC com 7% em massa de NFC, (a) para 7 min de mistura e (b) para 15 min de mistura, com variação de temperatura entre 230 e 260 °C e velocidade de rotação entre 50 e 150 rpm. ....	59

Figura 17 - Efeito da adição de GE na condutividade dos compósitos de SEBS/GE. ....	67
Figura 18 - Efeito da adição de NFC na condutividade dos compósitos de SEBS/NFC. ....	67
Figura 19 - Logaritmo da condutividade elétrica em função do logaritmo de (f-fp) para os compósitos de SEBS/GE. ....	68
Figura 20 - Logaritmo da condutividade elétrica em função do logaritmo de (f-fp) para os compósitos de SEBS/NFC. ....	69
Figura 21 - Imagens obtidas por MEV do GE (a1, a2 e a3) e do NFC (b1, b2 e b3). ....	70
Figura 22 - Morfologia dos compósitos de SEBS/GE obtidos em diferentes temperaturas, velocidades de rotação e tempos de mistura: (a1) e (a2) - 230 °C, 50 rpm, 7 min; (b1) e (b2) 230 °C, 50 rpm, 15 min; (c1) e (c2) 230 °C, 150 rpm, 15 min; e (d1) e (d2) 260 °C, 50 rpm, durante 15 min. ....	71
Figura 23 - Imagens dos compósitos de SEBS/NFC misturados em diferentes temperaturas, velocidades de rotação e tempos de mistura: (a) 230 °C, 50 rpm, 7 min; (b) 230 °C, 50 rpm, durante 15 min; (c) 230 °C, 150 rpm, 15 min; e (d) 260 °C, 50 rpm, durante 15 min. ....	73
Figura 24 - Curvas de $G'$ (a) e $\eta^*$ (b) em função da frequência para os compósitos de SEBS/GE. ....	74
Figura 25 - Curvas de $G'$ (a) e $\eta^*$ (b) em função da frequência para os compósitos de SEBS/NFC. ....	75
Figura 26 - Curvas de $G'$ e $G''$ para os compósitos de (a) SEBS/GE e (b) SEBS/NFC em função da frequência. ....	76
Figura 27 - Logaritmo de $G'$ em função do logaritmo de (m - m <sub>c</sub> ) para os compósitos de SEBS/GE. ....	78
Figura 28 - Logaritmo de $G'$ em função do logaritmo de (m - m <sub>c</sub> ) para os compósitos de SEBS/NFC. ....	78
Figura 29 - Eficiência de blindagem em função da frequência para os compósitos de SEBS com 15 e 20% em massa de GE e SEBS com 5, 10, e 15% em massa de NFC. ....	79
Figura 30 - Eficiência de blindagem média e contribuição das frações de perdas por reflexão e por absorção para os compósitos de SEBS/GE com 15 e 20 (% m/m) de GE e SEBS/NFC nas frações de 5, 10 e 15 (% m/m) de NFC. ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do SEBS.....	49
Tabela 2 - Características do NFC. ....	49
Tabela 3 - Características do GE.....	50
Tabela 4 - Combinações entre as variações nos parâmetros de processamento dos compósitos de SEBS/GE com 15% em massa de GE e SEBS/NFC com 7% em massa de NFC. ....	51
Tabela 5 - Composições dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC...	52
Tabela 6 - Valores de $E_s$ para os diferentes parâmetros de processamento dos compósitos de SEBS com GE 15% ou NFC 7% (m/m). ....	61
Tabela 7 - Variação dos valores de condutividade elétrica dos compósitos de GE 15% ou NFC 7% correspondentes a diferentes parâmetros de processamento.....	62
Tabela 8 – Fração mássica de aditivo e condutividade elétrica de compósitos de SEBS/GE.....	66
Tabela 9 - Fração mássica de aditivo e condutividade elétrica de compósitos de SEBS/NFC. ....	66
Tabela 10 - Dados experimentais do limiar de percolação para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC.....	69
Tabela 11 - Dados experimentais dos limiares de percolação reológico para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC. ....	79
Tabela 12 – Valor médio de eficiência de blindagem, valor médio de energia atenuada e respectivas condutividades para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC.....	81
Tabela 13 - Comparação de eficiência de blindagem, valor médio de energia atenuada e condutividade elétrica entre o compósito de SEBS/NFC/GE com os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC, com as mesmas quantidades totais de aditivos (15% m/m).....	82



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CGI - Composto de grafite intercalado  
COC - Copolímero Cicloolefínico  
CPCE - Compósito polimérico condutor de eletricidade  
dB - decibel  
DMA - Análise dinâmico-mecânica  
DBP - *Dybutyl phthalate absorption* (absorção de ftalato de dibutilo)  
EB - Eficiência de blindagem  
EB<sub>A</sub> - Eficiência de blindagem por absorção  
EB<sub>R</sub> - Eficiência de blindagem por reflexão  
EMI - *Electromagnetic Interference* (interferência eletromagnética)  
EPDM - Terpolímero de etileno-propileno-dieno  
E<sub>s</sub> - Energia específica de mistura  
EVA - Copolímero de etileno-acetato de vinila  
*f* - Fração mássica de aditivo condutor  
*f<sub>p</sub>* - Fração mássica de aditivo condutor correspondente ao limiar de percolação  
FC - Fibra de carbono  
G - Grafite  
GE - Grafite expandido  
G' - Módulo de armazenamento  
G'' - Módulo de perda  
HClO<sub>4</sub> - Ácido perclórico  
HNO<sub>3</sub> - Ácido nítrico  
H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> - Ácido selênico  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Ácido sulfúrico  
IMA - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano  
*m* - Fração mássica de aditivo condutor  
*m<sub>c</sub>* - Fração mássica de aditivo condutor correspondente ao limiar de percolação reológico  
MET - Microscopia eletrônica de transmissão  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
NF - Negro de fumo  
NFC - Negro de fumo condutor  
NTC - Nanotubo de carbono  
NTCPM - Nanotubo de carbono com paredes múltiplas  
PA6 - Poliamida 6  
PA66 - Poliamida 66  
Policom - Laboratório de Polímeros e Compósitos  
PS - Poliestireno

rad – Radiano  
rpm – Rotações por minuto  
s - Segundo  
S - Siemens  
SBS- Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno)  
SEBS - poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno)  
t - Tempo  
 $t$  - Expoente crítico  
T – Temperatura  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea  
TPE - Elastômeros termoplásticos  
TPE-S - Elastômeros termoplásticos formados por copolímeros em bloco de estireno  
UV - Ultravioleta  
 $\eta^*$  - Viscosidade complexa  
 $\rho$  - Resistividade elétrica  
 $\sigma$  - Condutividade elétrica do compósito  
 $\sigma_c$  - Condutividade elétrica da fase condutora  
 $\tau$  - Torque  
 $\omega$  - Frequência

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
1.1	OBJETIVOS.....	25
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>25</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>25</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
2.1	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE (CPCES).....	27
2.2	TEORIA DA PERCOLAÇÃO .....	28
2.2.1	<b>Limiar de percolação elétrico</b> .....	<b>28</b>
2.2.2	<b>Limiar de Percolação Reológico</b> .....	<b>31</b>
2.3	ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS .....	33
2.4	NEGRO DE FUMO CONDUTOR (NFC) E GRAFITE EXPANDIDO (GE).....	38
2.5	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE CPCE'S .....	45
2.6	BLINDAGEM DE INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA .....	46
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>49</b>
3.1	MATERIAIS .....	49
3.1.1	<b>Poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS)</b> <b>49</b>	
3.1.2	<b>Negro de fumo condutor (NFC)</b> .....	<b>49</b>
3.1.3	<b>Grafite expandido (GE)</b> .....	<b>50</b>
3.2	MÉTODOS.....	50
3.2.1	<b>Preparação dos compósitos</b> .....	<b>50</b>
3.2.2	<b>Moldagem por compressão</b> .....	<b>52</b>
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	53
3.3.1	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>53</b>
3.3.2	<b>Condutividade elétrica</b> .....	<b>53</b>
3.3.2.1	Método Padrão Duas Pontas – Método do Eletrômetro .....	53
3.3.2.2	Método Padrão Quatro Pontas.....	55

<b>3.3.3</b>	<b>Análise Reológica .....</b>	<b>55</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Blindagem de Interferência Eletromagnética .....</b>	<b>56</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
4.1	DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO.....	57
4.2	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	65
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	70
4.4	ANÁLISES REOLÓGICAS .....	73
4.5	BLINDAGEM DE INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA.....	79
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE A – Análise Reológica.....</b>	<b>95</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de materiais poliméricos com propriedades elétricas e magnéticas semelhantes aos materiais condutores tem impulsionado avanços tecnológicos e industriais nas últimas décadas, sobretudo no setor eletro e eletrônico (DAS; CHAKI; KHASTGIR, 2002) (PRAMA'NIK; KHASTGIR; SAHA, 1992). Neste contexto, compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) constituídos por uma matriz polimérica isolante e um material condutor, tais como partículas de níquel, alumínio, prata, negro de fumo condutor (NFC), fibras de carbono, grafite (G), entre outros, têm sido intensamente pesquisados por associar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros com as propriedades elétricas e magnéticas de um sólido condutor. Estes materiais têm encontrado diversas aplicações como em dispositivos eletrônicos, dissipação de carga estática, blindagem eletromagnética, sensores químicos, térmicos, mecânicos e biológicos, entre outros (DAS; CHAKI; KHASTGIR, 2002) (PRAMA'NIK; KHASTGIR; SAHA, 1992) (THONGRUANG; SPONTAK; BALIK, 2002) (LEE et al.; 2012) (MORENO et al., 2009) (SAU; CHAKI; KHASTGIR, 1998) (SACHDEV et al., 2011) (CHUNG, 2001) (BOEHLE et al., 2010) (ZHANG et al., 2008) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012).

A incorporação de aditivos condutores em matrizes poliméricas tem como principal desafio o desenvolvimento de misturas condutoras contendo a menor proporção possível do aditivo para preservar as propriedades mecânicas da matriz, minimizar problemas de processamento e diminuir custos (PRAMA'NIK; KHASTGIR; SAHA, 1992). A quantidade crítica de aditivos condutores em misturas com polímeros isolantes, na qual a condutividade do sistema muda de forma abrupta, é conhecida como limiar de percolação. O limiar de percolação depende fundamentalmente da fração mássica do aditivo, da viscosidade do meio e da interação entre matriz e a fase condutora. Além disso, os polímeros isolantes e os aditivos condutores devem apresentar um determinado grau de compatibilidade para produzir filmes flexíveis com baixo limiar de percolação e propriedades elétricas próximas ao aditivo condutor (MORENO et al., 2009) (PRAMA'NIK; KHASTGIR; SAHA, 1992).

Existem várias estratégias visando à redução do limiar de percolação em compósitos condutores de eletricidade. Uma delas consiste em encontrar as condições de processamento mais adequadas.

Parâmetros como temperatura, velocidade e tempo de mistura tendem a influenciar o valor de condutividade elétrica final dos compósitos (KRAUSE; PÖTSCHKE; HÄUBLER, 2009) (DAS; CHAKI; KHASTGIR, 2002). Deste modo, a partir do estudo das condições de processamento é possível verificar quais parâmetros exercem influência significativa na modificação da morfologia dos compósitos e, conseqüentemente, na condutividade elétrica e no limiar de percolação dos sistemas em questão.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos nos quais é discutido a utilização de CPCEs como materiais para dissipação de cargas eletrostáticas e blindagem eletromagnética. Entre os aditivos carbonáceos mais utilizados para este fim estão os nanotubos de carbono (NTC), negro de fumo condutor (NFC), fibras de carbono (FC), e grafite (G) (SACHDEV et al., 2011) (CHUNG, 2001) (BOEHLE et al., 2010) (ZHANG et al., 2008) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012). Devido principalmente ao custo do NTC e da dificuldade de dispersão da FC e do G, o aditivo mais empregado para este fim, conforme disposto na literatura, é o NFC (WANG et al., 2013) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012). Nos últimos anos, aditivos como composto de grafite intercalado (CGI) e grafite expandido ou esfoliado (GE) vêm sendo intensamente estudados para serem incorporados em matrizes poliméricas devido à possibilidade de obtenção de CPCEs com baixo limiar de percolação e propriedades físico-químicas adequadas em dissipação de cargas eletrostáticas e blindagem eletromagnética (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012) (ZHENG; WONG, 2003) (KIM ; MACOSKO, 2008) (BOEHLE et al., 2010) (CHUNG, 2001) (CHEN et al. 2003). Chen et al. (2003) demonstraram que compósitos de poliestireno/grafite expandido (PS/GE) apresentam menor limiar de percolação (1% em massa) quando comparado à misturas de PS com grafite convencional (PS/G) (7% em massa). Segundo os autores, a diferença entre o limiar de percolação do PS/GE e PS/G pode ser atribuída à maior razão de aspecto, melhor dispersão e distribuição do GE na matriz polimérica quando comparado ao G. Chung (2002) observou que o grafite expandido tem potencial para ser utilizado em materiais para blindagem de interferência eletromagnética (EMI) devido a sua elevada condutividade elétrica e área superficial (tipicamente de 10 a 15 m<sup>2</sup>/g) (CHUNG, 2002). Os grafites expandidos e intercalados podem ser encontrados no mercado ou podem ser obtidos a partir de tratamentos descritos na literatura (ZHENG; WONG, 2003) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012) (WENG et al., 2004) (CHEN et al., 2001).

Por outro lado, o uso de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) como matriz é uma alternativa bastante interessante para produção de misturas condutoras de eletricidade por apresentar as propriedades mecânicas de um elastômero termoplástico, ser facilmente processável, e possuir características que permitem sua aplicação em revestimentos capazes de dissipar cargas de natureza eletrostática, revestimentos anti-corrosivos, adesivos condutores, blindagem eletromagnética, entre outras. O SEBS é um elastômero termoplástico que apresenta propriedades semelhantes a uma borracha vulcanizada sem a necessidade do processo de vulcanização (MORENO et al.; 2009) (PAVLOVSKY; SIEGMANN, 2009).

Baseado neste contexto, o foco deste trabalho é a preparação e caracterização de compósitos de SEBS/GE. Foi realizado um estudo para verificar a influência dos parâmetros de processamento das misturas preparadas por fusão em um reômetro de torque na condutividade elétrica dos compósitos obtidos. A condutividade elétrica, limiar de percolação, morfologia, propriedades reológicas e eficiência de blindagem eletromagnética das misturas físicas de SEBS/GE foram avaliadas e comparadas com o compósito de SEBS com NFC, que é o aditivo condutor tradicionalmente estudado na literatura para ser usado em dissipação de cargas eletrostáticas e blindagem eletromagnética.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar compósitos constituídos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) e grafite expandido (GE).

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar estudo dos parâmetros de processamento e sua influência na condutividade elétrica dos compósitos de SEBS/GE.
- Investigar a influência do teor de GE na morfologia, condutividade elétrica e propriedades reológicas dos compósitos de SEBS/GE.

- Realizar um estudo comparativo da morfologia e propriedades físicas dos compósitos de GE com os compósitos contendo NFC.
- Avaliar a viabilidade de utilização dos compósitos de SEBS/GE para blindagem eletromagnética e comparar a eficiência de blindagem desses materiais com os compósitos de SEBS/NFC.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE (CPCES)

Compósitos podem ser definidos como sistemas multifásicos, constituídos por dois ou mais materiais, imiscíveis entre si, combinados para formar um material com propriedades diferentes dos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicas ou polímeros. Para compósitos poliméricos a matriz é constituída de um material polimérico e a fase dispersa é formada por um componente que pode ser um agente de reforço ou um aditivo modificador de propriedades (MATHEW, 2009).

A combinação de propriedades físico-químicas dos polímeros propiciou a expansão de sua utilização como matriz para a produção de compósitos em vários segmentos da indústria naval, automobilística, eletro e eletrônica, na medicina, entre outras. Neste contexto, o desenvolvimento de compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCES) com propriedades elétricas e magnéticas semelhantes aos materiais condutores tem impulsionado avanços tecnológicos e industriais nas últimas décadas (DAS; CHAKI; KHASTGIR, 2002) (PRAMA'NIK; KHASTGIR; SAHA, 1992) (THONGRUANG; SPONTAK; BALIK, 2002) (MORENO et al., 2009). Estes materiais são formados por uma fase dispersa de um aditivo condutor, como negro de fumo (NFC), nanotubos de carbono, fibras de carbono, grafite (G), fibras ou pós metálicos, entre outros, e uma matriz de um polímero isolante (RAMÔA, 2011) (BROUERS, 1996) (SACHDEV et al., 2011) (ZHANG et al., 2008) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012) (WANG et al., 2013). Aditivos metálicos em comparação aos carbonáceos possuem maior condutividade elétrica, porém apresentam maior tendência a oxidação. Desta forma, os aditivos carbonáceos ganham destaque por apresentarem condutividade na ordem de  $10^{-1}$  a  $10^5$  S/cm, maior resistência a corrosão, baixa densidade e abrasividade, facilidade de processamento e custos mais baixos quando comparados aos aditivos metálicos (RAMÔA, 2011) (BARTON; KEITH; KING, 2007). Para aplicações eletrônicas, pode-se utilizar como matriz uma variedade de polímeros como resina epóxi, silicone, poliamida, poliuretano, elastômeros termoplásticos, entre outros (STRÜMLER; REICHENBACH, 1999).

Dentre as principais aplicações dos CPCEs destacam-se a absorção da radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, dissipação de carga eletrostática, adesivos condutores, sensores químicos, sensores mecânicos e biosensores, etc. (DAS; CHAKI; KHASTGIR, 2002) (THONGRUANG; SPONTAK; BALIK, 2002) (MORENO et al., 2009) (SAU; CHAKI; KHASTGIR, 1998) (PAVLOVSKY; SIEGMANN, 2009) (RAMÔA, 2011) (STRÜMPLER; REICHENBACH, 1999). Em compósitos condutores a variação da condutividade elétrica em função da fração mássica do aditivo condutor pode ser explicada pela teoria da percolação.

## 2.2 TEORIA DA PERCOLAÇÃO

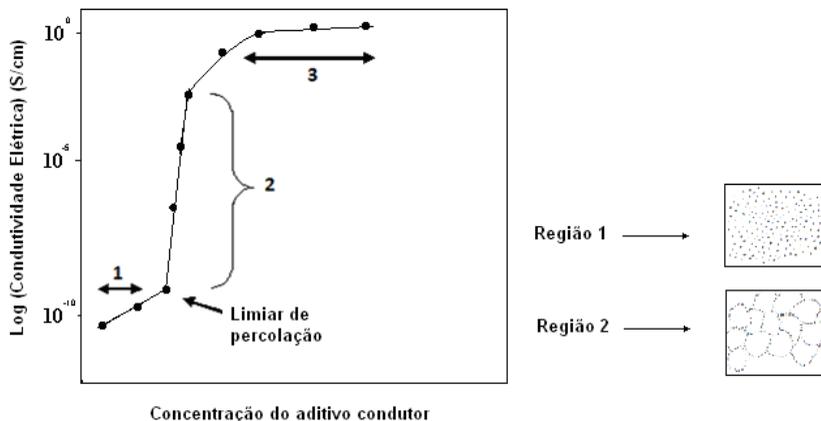
### 2.2.1 Limiar de percolação elétrico

A Teoria da Percolação foi proposta pelos matemáticos Broadbent e Hammersly em 1957 para estudar a propagação de fluidos em meios geometricamente complexos e desordenados. Nestes meios, a propagação dos fluidos ocorre de forma não linear (STRÜMPLER; REICHENBACH 1999) (STAUFFER; AHARONY, 1994). Esta teoria foi desenvolvida considerando uma distribuição homogênea de partículas idênticas, caracterizando um sistema ideal, deste modo, para ser utilizada em um sistema heterogêneo, desvios sempre devem ser considerados. A teoria da percolação é, portanto, uma ferramenta matemática baseada em considerações, nas quais as partículas do aditivo estão distribuídas estatisticamente e as suas interações interfaciais com a matriz não são significativas (RAMÔA, 2011).

O mecanismo de condução elétrica em CPCEs pode ser estudado através da teoria da percolação. Segundo esta teoria, o sistema polimérico passa a conduzir corrente elétrica a partir da adição de determinada quantidade de material condutor, denominada limiar de percolação, conforme pode ser observado na Figura 1. Para baixas frações mássicas do aditivo condutor, a condutividade do compósito é essencialmente igual ao da matriz isolante, e a região pode ser chamada de *não percolativa* (região 1). Acima do limiar de percolação ocorre uma mudança abrupta da condutividade elétrica do compósito em função da fração mássica do aditivo condutor. O acréscimo contínuo da quantidade de carga condutora no compósito induz ao aumento gradativo da condutividade elétrica denominada *região percolativa* (região 2), podendo ser atingido a condutividade elétrica intrínseca do

aditivo condutor (região 3) (MORENO et al., 2009) (SOARES; FERREIRA; CAMARGO JR., 1998) (MARTINS, 2008).

Figura 1 - Curva de percolação: variação da condutividade elétrica em função do aumento da adição de material condutor em uma matriz de polímero isolante.



Fonte: Adaptado de (MARTINS, 2008).

A teoria da percolação explica que a condutividade elétrica e as propriedades destes materiais podem ser controladas pela quantidade e composição química das fases presentes, tamanho, forma, distribuição e dispersão do aditivo condutor, bem como o método e condições de processamento (SACHDEV et al., 2011) (HADDADI-ASL; MOHAMMADI, 1996) (RAMÔA, 2011) (KALYON; BIRINCI, [200-?]). Estes parâmetros são importantes para ajustar a estrutura e propriedades finais dos compósitos de acordo com a aplicação exigida.

O limiar de percolação dos CPCEs pode ser determinado a partir da Equação 1, onde,  $\sigma$  representa a condutividade elétrica do compósito,  $\sigma_c$  a condutividade elétrica da fase condutora,  $f$  e  $f_p$  são respectivamente a fração mássica de aditivo condutor na matriz isolante e a fração mássica de aditivo condutor no limiar de percolação, e  $t$  é o expoente crítico (RAMÔA, 2011) (MARTINS, 2008) (LEVON; MARGOLINA; PATASHINSKY, 1993).

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad (1)$$

A fração mássica do aditivo condutor correspondente ao limiar de percolação ( $f_p$ ) e o expoente crítico ( $t$ ) da mistura podem ser

determinados experimentalmente a partir da curva do  $\log \sigma$  versus  $\log(f - f_b)$  (RAMÔA, 2011) (MARTINS, 2008).

Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico ( $t$ ) representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação. O valor esperado para  $t$  está entre 1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e 1,6 a 2 para sistemas tridimensionais (RAMÔA, 2011) (LEVON; MARGOLINA; PATASHINSKY, 1993). Embora o valor de  $t$  mais amplamente aceito para sistemas tridimensionais seja 2, alguns estudos dispostos na literatura apresentam e discutem sistemas em que os valores de  $t$  apresentam-se mais elevados (LU; LIN; CHEN, 2006) (RUBIN; SUNSHINE; HEANEY, 1999). Considerando  $t$  um expoente crítico que relaciona o número médio de contatos por partícula ou lamelas na fração mássica crítica, supõe-se que quanto maior o valor de  $t$ , mais complexa ou emaranhada é a rede condutora formada. Os resultados experimentais encontrados nem sempre estão de acordo com os previstos pela teoria clássica da percolação, uma vez que a mesma não considera particularidades dos sistemas, tais como a forma das partículas, interações entre polímeros e aditivos, o fenômeno de contato entre as partículas e a influência das condições de processamento sobre a dispersão e distribuição dos aditivos na matriz polimérica (MARTINS, 2012). Assim, valores de  $t$  maiores que 2 podem ser encontrados e estarem relacionados ao mecanismo de percolação múltipla ou tunelamento (MARTINS, 2012).

O limiar de percolação e o expoente crítico são influenciados por vários fatores: i) interação entre as partículas do aditivo condutor, ii) interação entre as moléculas do polímero e iii) interação entre polímero e aditivo condutor (HUANG, 2002). Se as interações entre as partículas do aditivo condutor ou entre as moléculas do polímero forem fortes, as partículas do aditivo tenderão a formar aglomerados, que por sua vez são difíceis de dispersar. Caso as interações entre polímero e aditivo prevalecerem, o material condutor será disperso e distribuído na matriz polimérica, e o aumento da condutividade elétrica do compósito será observado para frações mássicas de aditivo maior que o limiar de percolação (RAMÔA, 2011). Objetivando preservar as propriedades mecânicas da matriz, minimizar problemas de processamento e diminuir custos, a fração mássica de aditivos condutores em matrizes poliméricas deve ser a menor possível (PRAMA'NIK; KHASTGIR; SAHA, 1992). Por este motivo, um grande esforço tem sido direcionado a fim de reduzir o limiar de percolação.

Uma maneira de diminuir o limiar de percolação é a escolha adequada dos componentes da mistura. Esta diminuição é normalmente alcançada a partir da utilização de materiais que tenham afinidade química entre si, resultando em compósitos nos quais a fase condutora está bem distribuída e dispersa na matriz (PRAMA'NIK; KHASTGIR; SAHA, 1992) (MARKOV; FIEDLER; SCHULTE, 2006). O uso de elastômeros termoplásticos como matriz polimérica e aditivos condutores a base de carbono é uma estratégia interessante para a obtenção de compósitos elastoméricos condutores de eletricidade. Várias formas de aditivos carbonáceos como negro de fumo, nanotubos de carbono, fibras de carbono e grafite têm sido utilizadas como aditivos condutores em CPCEs (RAMÔA, 2011) (BROUERS et al., 1996) (SACHDEV et al., 2011) (BOEHLE et al., 2010) (ZHANG et al., 2008) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012) (ARAÚJO, 2010). Embora compósitos poliméricos de nanotubos de carbono apresentem elevados valores de condutividade elétrica com pequenas quantidades de aditivo (RAMÔA, 2011), problemas com dificuldade de dispersão e distribuição e custos elevados, apresentam-se como desvantagens relevantes para sua utilização. Por outro lado, o grafite, disponível em grande quantidade e com baixo custo, mostra-se como uma alternativa interessante para produção em massa de CPCEs de alto desempenho (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012) (BOEHLE et al., 2010). Entretanto, devido a sua configuração estrutural, a dispersão do grafite em matrizes poliméricas nem sempre é fácil, exigindo assim que uma grande quantidade de aditivo seja utilizada para que valores desejáveis de condutividade elétrica sejam alcançados. Uma opção para a melhoria da dispersão do grafite na matriz polimérica e redução do limiar de percolação é a utilização de um grafite que tenha sofrido processo de expansão, grafite expandido (GE) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012). Favorecendo, deste modo, o alcance de valores de condutividade elétrica adequados com quantidades reduzidas de grafite.

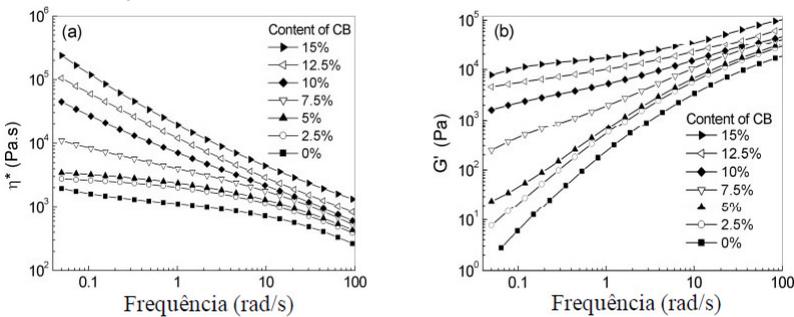
### **2.2.2 Limiar de Percolação Reológico**

Existe grande interesse científico e tecnológico na avaliação das propriedades reológicas de CPCEs visando verificar as condições de processamento destes materiais, e também fornecer informações relevantes relacionadas à estrutura da rede percolada, dispersão e distribuição das partículas da fase condutora e interações entre o aditivo e a matriz polimérica (ZHANG et al., 2008) (RAMÔA, 2011) (WANG

et al., 2013) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012). O limiar de percolação reológico pode ser observado em curvas de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência, que podem ser obtidas através de um reômetro de placas paralelas (ZHANG et al., 2008) (RAMÔA, 2011) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012).

A Figura 2 apresenta curvas de viscosidade complexa e módulo de armazenamento em função da frequência. Observa-se, para baixas frequências, uma mudança significativa do comportamento reológico da mistura ( $G'$  ou  $\eta^*$ ) com o aumento da fração mássica de aditivo condutor na matriz polimérica, sinalizando que existe uma restrição do fluxo devido à formação de uma rede interconectada (ZHANG et al., 2008).

Figura 2 - Viscosidade complexa (a) e módulo de armazenamento (b) para diferentes frações mássicas de aditivo condutor em misturas de PP/PEBD/NFC.



Fonte: (ZHANG et al., 2008).

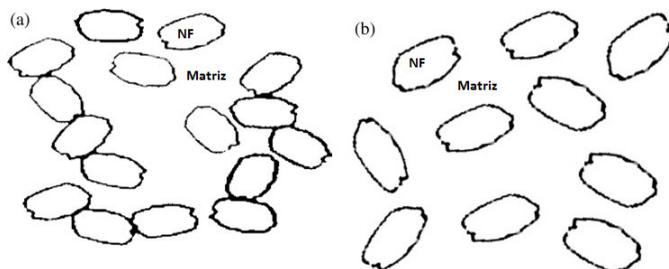
O limiar de percolação reológico pode ser calculado, a uma frequência de cisalhamento fixa, através da Equação 2, onde  $G'$  corresponde ao módulo de armazenamento,  $m$  a fração mássica de aditivo condutor,  $m_c$  a fração mássica de aditivo condutor correspondente ao limiar de percolação reológico e  $t$  ao expoente crítico (RAMÔA, 2011) (ZHANG et al., 2008) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012) (KIM; MACOSKO, 2008):

$$G' = (m - m_c)^t \quad (2)$$

De forma análoga ao limiar de percolação elétrico, o limiar de percolação reológico pode ser determinado experimentalmente a partir da curva de  $\log G'$  versus  $\log (m-m_c)$  (RAMÔA, 2011) (ZHANG et al., 2008) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012).

Estudos dispostos na literatura apontam que o limiar de percolação reológico é menor que o elétrico. Fato explicado devido à distância entre as partículas do aditivo condutor na matriz polimérica isolante, necessária para a formação de uma rede percolativa elétrica, ser menor que a necessária para atingir a formação da rede percolativa reológica (ZHANG et al., 2008). Segundo Zhang et al. (2008), para que o limiar de percolação elétrico seja alcançado é necessário que as partículas de aditivo condutor estejam suficientemente próximas, ou até mesmo toquem umas as outras, para formar o caminho condutor. No caso da percolação reológica, o limiar é alcançado a partir de uma quantidade crítica de aditivo que restringe a movimentação das cadeias poliméricas da matriz. Neste caso, as partículas do aditivo condutor não estão necessariamente em contato umas com as outras (RAMÔA, 2011) (ZHANG et al., 2008). A Figura 3 representa de forma esquemática a distância necessária para que os limiares elétrico e reológico sejam alcançados.

Figura 3 - Modelo esquemático das distâncias necessárias entre os aditivos de NF para a percolação elétrica (a) e reológica (b).



Fonte: (ZHANG et al., 2008).

### 2.3 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

A norma ASTM D 1566 define os elastômeros termoplásticos (TPEs) como uma família de materiais semelhantes à borracha, mas que, ao contrário da borracha vulcanizada, podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos (SENGERS et al., 2004)

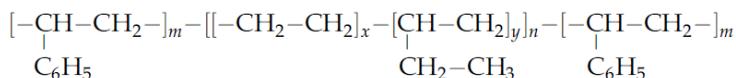
(ABREU; FORTE, 2006) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2006). As principais diferenças entre os elastômeros vulcanizados e os elastômeros termoplásticos estão relacionadas à formulação e ao tipo de processamento. Elastômeros vulcanizados sofrem reação química de reticulação durante a moldagem, enquanto que os TPEs são copolímeros em bloco constituídos por domínios rígidos nas extremidades e um bloco central elastomérico. Os domínios rígidos ficam dispersos na matriz elastomérica, ou seja, na fase contínua, e atuam como pontos de reticulação formando, à temperatura ambiente, uma cadeia elastomérica reticulada similar àquela de uma borracha vulcanizada. Entretanto, os pontos de reticulação são apenas de origem física. Sob aquecimento, os domínios rígidos amolecem, deixando de atuar como pontos de reticulação e então, o polímero pode fluir e ser processado como um termoplástico. Quando o copolímero aquecido é resfriado, os domínios tornam-se novamente rígidos e as propriedades originais são recuperadas (SPERLING, 2006) (CARVALHO, 2000) (HOLDEN; KRICHELDORF; QUIRK, 2004) (HOLDEN, 2000).

As vantagens econômicas de se eliminar as etapas de preparação do composto com cargas, plastificantes, agentes de reticulação, e a etapa de reticulação, são as principais responsáveis pela utilização dos TPEs. Outras propriedades interessantes dos TPEs são elevada flexibilidade, resiliência, e baixa densidade (HOLDEN; KRICHELDORF; QUIRK, 2004).

Existem diferentes classes de TPEs e suas aplicações dependem de suas propriedades, as quais são determinadas pela composição, estrutura das fases constituintes e estrutura molecular (ABREU; FORTE, 2006) (HOLDEN; KRICHELDORF; QUIRK, 2004). Neste trabalho será dedicada especial atenção aos elastômeros termoplásticos formados por copolímeros em bloco de estireno (TPE-S). Os TPE-S são os elastômeros termoplásticos mais utilizados, representando cerca de 45% do consumo total. Sua estrutura molecular é constituída de blocos terminais termoplásticos rígidos de poliestireno (PS) e bloco central elastomérico flexível (polibutadieno, poliisopreno, por exemplo), que proporciona características borrachosas ao material. Entre eles pode-se citar o poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) que é um elastômero termoplástico obtido através da hidrogenação do poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) (HOLDEN; KRICHELDORF; QUIRK, 2004).

Os copolímeros em bloco estirênicos, podem ser representados pela fórmula geral S-E-S, onde *S* representa os segmentos rígidos de poliestireno e *E*, o segmento elastomérico. No caso copolímeros em bloco S-B-S e S-EB-S, os segmentos centrais são compostos respectivamente por blocos de polibutadieno e poli(etileno-butileno) (HOLDEN, 2000). A estrutura química da unidade de repetição do SEBS está representada na Figura 4.

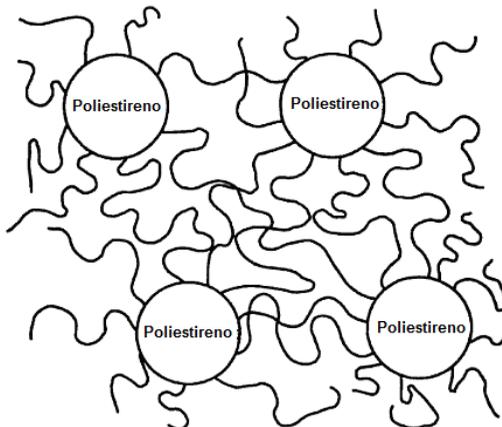
Figura 4 - Representação da estrutura da unidade de repetição do SEBS.



Fonte: (MARK, 1999).

O copolímero em bloco SEBS apresenta duas fases, onde blocos rígidos de poliestireno das extremidades da cadeia são separados por um bloco central de copolímero etileno-butileno, porém diferentemente das blendas imiscíveis, as duas fases do SEBS são ligadas covalentemente (PAVLOVSKY; SIEGMANN, 2009). Os valores de  $T_g$  dos blocos de estireno, fase dispersa, situam-se em torno de  $100^\circ\text{C}$  e a  $T_g$  dos blocos etileno-butileno (EB), fase elastomérica contínua, por volta de  $-60^\circ\text{C}$  (HOLDEN, 2000). Uma vez que os blocos de estireno (S) e de etileno/butileno (EB) não são compatíveis, domínios de S são formados bloqueando ambas as extremidades do bloco de EB dentro de uma estrutura de rede fisicamente reticulada (PAVLOVSKY; SIEGMANN, 2009) (CARVALHO, 2000). A morfologia do copolímero em bloco SBS está representada de forma esquemática na Figura 5 (HOLDEN; KRICHELDORF; QUIRK, 2004).

Figura 5 - Representação esquemática da morfologia do copolímero em bloco SBS, onde a fase rígida encontra-se dispersa na fase contínua elastomérica.



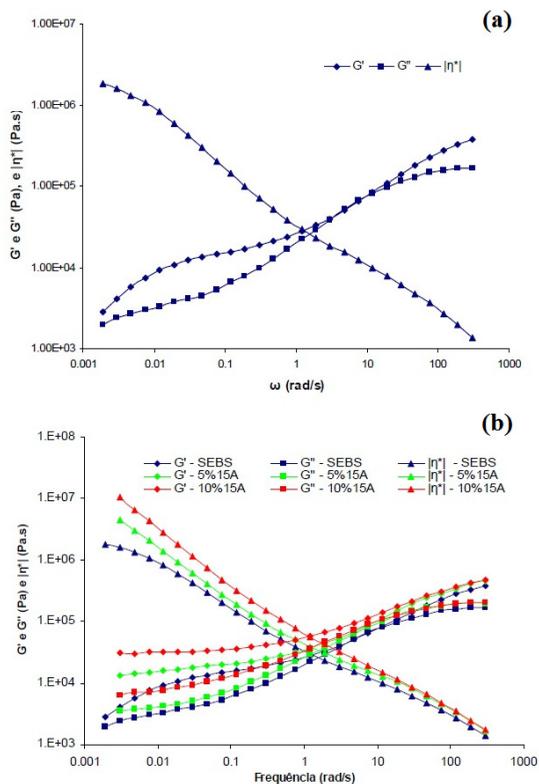
Fonte: (HOLDEN; KRICHELDORF; QUIRK, 2004).

Devido à hidrogenação e a consequente ausência de insaturações, o SEBS apresenta comparativamente ao SBS, melhor resistência à radiação ultravioleta (UV), melhores propriedades à altas temperaturas, e melhor resistência química, porém, como desvantagem apresenta maior custo (HOLDEN, 2000).

No que se refere à reologia, o comportamento do SEBS e seus compósitos são diferentes da maioria dos polímeros e compósitos apresentados na literatura, isto ocorre porque o comportamento deste copolímero é diferente de um homopolímero ou copolímero desordenado. O comportamento reológico do SEBS, observado através das inclinações das curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência em ensaios reológicos realizados a 200 °C, indicam que o copolímero está em um estado parcialmente ordenado (CARASTAN, 2007).

Carastan (2007) estudou a reologia de nanocompósitos de polímeros estirênicos e apresenta curvas de  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$  para o copolímero de SEBS puro e para compósitos de SEBS com argila. A Figura 6 (a) mostra o comportamento característico do copolímero em bloco SEBS em ensaios reológicos e (b) apresenta curvas de ensaios reológicos de SEBS e nanocompósitos de SEBS com argila preparados por solução com diferentes frações mássicas. Ambos os ensaios foram conduzidos a 200 °C.

Figura 6 - Curvas de  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$  do copolímero em bloco SEBS (a), e de nanocompósitos de SEBS com argila em diferentes frações mássicas.



Fonte: (CARASTAN, 2007).

Conforme pode ser observado na Figura 6, a baixas frequências ocorre um aumento progressivo nos valores de  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$  à medida que a fração mássica de argila aumenta. Assim, quanto maior a fração mássica de aditivo, maior a interação interparticular, formando um reticulado que torna os compósitos de SEBS mais elásticos e menos viscosos (CARASTAN, 2007).

## 2.4 NEGRO DE FUMO CONDUTOR (NFC) E GRAFITE EXPANDIDO (GE)

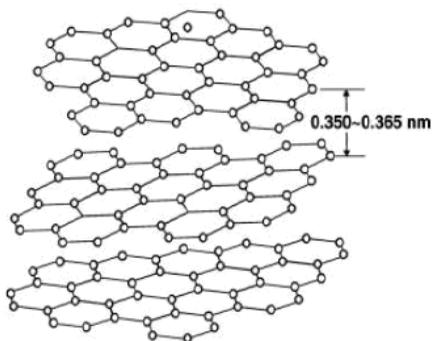
A produção de negro de fumo (NF) data de milhares de anos, porém, até o século XIX sua utilização estava restrita apenas a produção de tintas e sua obtenção era somente através da combustão incompleta de óleos e materiais vegetais (lampblack). Após a revolução industrial, o NF passou a ser utilizado também na produção de novos materiais (RAMÔA, 2011).

Negro de fumo é a denominação genérica dada a uma ampla gama de materiais carbonáceos em forma de partículas esféricas com tamanhos na faixa de 10-100 nm, finamente divididas, que são produzidas pela decomposição térmica controlada de várias substâncias orgânicas (sólida, líquida ou gasosa) (RAMÔA, 2011) (FABRY; FLAMANT; FULCHERI, 2000). Negros de fumo comerciais contêm uma concentração do elemento carbono acima de 90% e propriedades físicas bem estabelecidas, diferentemente da cinza clássica ou fuligem, a qual apresenta uma parte considerável de contaminantes inorgânicos e resíduos orgânicos (FABRY; FLAMANT; FULCHERI, 2000).

Na produção de NF, a decomposição térmica controlada de hidrocarbonetos aromáticos resulta nas suas dissociações através da ruptura de ligações C-H, onde, posteriormente, os átomos de carbono e radicais aromáticos reagem para formar estruturas em camadas (folhas de grafeno) compostas por anéis hexagonais de carbono, formando estruturas cristalinas. Os cristalitos que formam partículas primárias fundem-se, e transformam-se em agregados primários que são unidos por forças de Van der Waals (RAMÔA, 2011).

O negro de fumo é uma forma amorfa do carbono, pois sua estrutura não possui uma ordenação cristalina de longo alcance. São observadas ordenações cristalinas de curto alcance arranjadas de forma aleatórias e com desvios nos ângulos e nas distâncias interatômicas, deste modo, sua estrutura se assemelha à grafite desordenada, como ilustra a Figura 7 (RAMÔA, 2011) (FITZER et al., 1995).

Figura 7 - Modelo da estrutura atômica do negro de fumo.

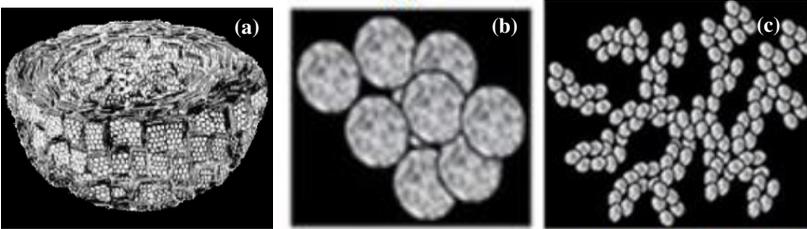


Fonte: (RAMÔA, 2011).

Baseado em dados de microscopia, o negro de fumo foi classificado de acordo com sua morfologia em três níveis de arranjos (RAMÔA, 2011):

- partícula, é uma quantidade de átomos de carbono mais ou menos organizados formando uma pequena esfera, como mostrado no modelo da Figura 8 (a), onde a maior parte das ligações químicas são do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$ ;
- agregado, é formado por um conjunto de partículas unidas por algumas ligações químicas e atrações físicas. O tamanho e forma destes agregados é que definem a estrutura do negro de fumo, Figura 8 (b);
- aglomerado, é uma mistura de agregados que são unidos apenas por ligações fracas, deste modo, podem ser facilmente destruídos pela aplicação de técnicas de dispersão de energia, como o ultrassom, Figura 8 (c).

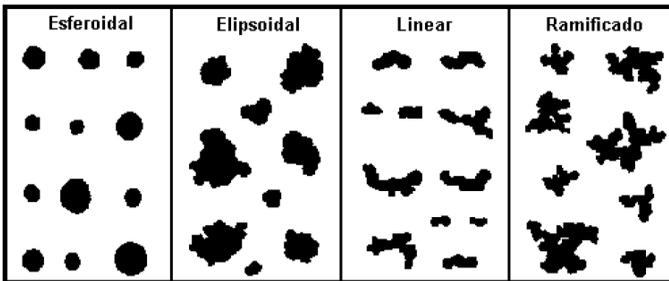
Figura 8 - (a) Partícula primária, 30 nm, corte do modelo mostrando uma orientação concêntrica dos microcristalitos grafíticos, (b) agregado primário, 150 a 500 nm e (c) aglomeração de agregados.



Fonte: Adaptado de (RAMÔA, 2011) (WISSELER, 2006).

A estrutura do NF pode ser classificada de acordo com a forma do agregado em quatro tipos: esferoidal, elipsoidal, linear e ramificado, como mostra a Figura 9 (HERD; MCDONALD; HESS, 1993). Nesta sequência, a condutividade elétrica do NF aumenta e sua densidade diminui (WISSELER, 2006).

Figura 9 - Categorias das formas dos agregados de negro de fumo.



Fonte: (HERD; MCDONALD; HESS, 1993).

O negro de fumo possui especificações bem definidas, como tamanho das partículas, forma, estrutura, área superficial, porosidade, funcionalidade, entre outras, que podem ser reproduzidas com regularidade pelo ajuste dos parâmetros no processo de produção. A modificação das condições e do tipo de equipamento utilizado tem permitido o desenvolvimento contínuo de uma grande variedade de negros de fumo, com características ajustadas de forma crescente às

necessidades específicas de cada aplicação (SAU; CHAKI; KHASTGIR, 1998) (HERD; MCDONALD; HESS, 1993).

A estrutura do NF também pode ser classificada em: a) alta estrutura, onde os agregados são compostos por muitas partículas primárias, com ramificações e encadeamentos consideráveis e; b) baixa estrutura, onde os agregados primários são constituídos por relativamente poucas partículas primárias (RAMÔA, 2011).

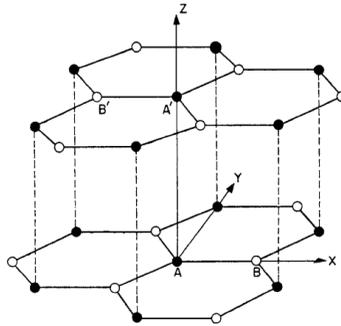
A condutividade elétrica do NFC depende da sua área superficial, estrutura, composição da superfície e da presença de grupos funcionais. Portanto, o negro de fumo condutor (NFC) deve possuir elevada área superficial, alta estrutura e baixo conteúdo de volátil (baixa porcentagem de complexos de oxigênio adsorvido) (RAMÔA, 2011).

O NFC tem sido intensivamente empregado como aditivo condutor para a produção de CPCEs, com o objetivo de melhorar as propriedades elétricas de polímeros isolantes, devido principalmente ao seu baixo custo quando comparado a outros aditivos como nanotubos de carbono, fibras metálicas, etc. (BROUERS et al., 1996) (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2008).

O grafite (G) também tem sido amplamente utilizado para a produção de CPCEs. Entretanto, estudos na literatura apontam que CPCEs contendo NFC apresentam maiores valores de condutividade elétrica e menores limiares de percolação do que compósitos poliméricos contendo grafite. Uma estratégia para reduzir o limiar de percolação de CPCEs contendo grafite e aumentar a condutividade elétrica destes materiais é a utilização de um grafite o qual tenha sofrido processo de expansão, denominado de grafite expandido (GE) (CHEN et al., 2003).

O grafite é cristalino e formado por camadas de carbono constituídas por átomos dispostos num padrão hexagonal. Cada átomo no cristal de grafite é hibridizado trigonalmente, possuindo hibridização  $sp^2$  e sendo, deste modo, um carbono insaturado com uma dupla ligação e três ligações simples, ou seja, três ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$  (CHUNG, 2002) (CHEN et al., 2001). Estas camadas, conhecidas como camadas de grafeno, estão empilhadas em uma sequência AB e ligadas por forças de van der Waals. Conforme ilustrado na Figura 10, existem quatro átomos por célula unitária identificados como A, A', B e B' (CHUNG, 2002).

Figura 10 - Estrutura cristalográfica do grafite.



Fonte: Adaptado de (CHUNG, 2002).

O grafite é anisotrópico, sendo um bom condutor elétrico e térmico no interior das camadas e, isolante elétrico e térmico perpendicularmente as camadas, devido a ligação fraca de van der Waals entre as camadas (CHUNG, 2002).

Um grande esforço tem sido realizado para reduzir o limiar de percolação e aumentar a condutividade elétrica de compósitos condutores contendo grafite. Uma das alternativas é modificar a estrutura e propriedades do grafite a partir de reações químicas, utilizando-se agentes intercalantes que possibilitam a formação de grafite intercalado (CHUNG, 2002) (CHEN et al., 2003) (ASBURY CARBONS, [20--?]). A intercalação do grafite resulta na modificação da estrutura cristalográfica, área superficial, densidade, reatividade química e, dependendo do agente intercalante utilizado, a condutividade elétrica do grafite intercalado pode ser maior do que o grafite convencional (CHUNG, 2002) (ASBURY CARBONS, [20--?]).

Os compostos, denominados de grafite intercalado (CGI), contêm agentes intercalantes que são incorporados no interstício interplanar do cristal de grafite, de modo que a estrutura de camadas do grafite seja mantida (CHUNG, 2002) (CHEN et al., 2001). No grafite, os átomos de carbono das camadas estão fortemente ligados através de ligações eletrônicas do tipo  $\sigma$  e fracamente ligados através de ligações eletrônicas do tipo  $\pi$ . Como resultado, o agente intercalante ocupa e, deste modo, expande o espaço interplanar do cristal de grafite sem romper as camadas de carbono. O processo de intercalação no grafite é de natureza química e física. O tipo de interação ou ligação entre os átomos de carbono e o agente intercalante depende particularmente da

estrutura química do agente intercalante (CHUNG, 2002). De acordo com a característica de ligação, os CGI podem ser classificados em dois grupos.

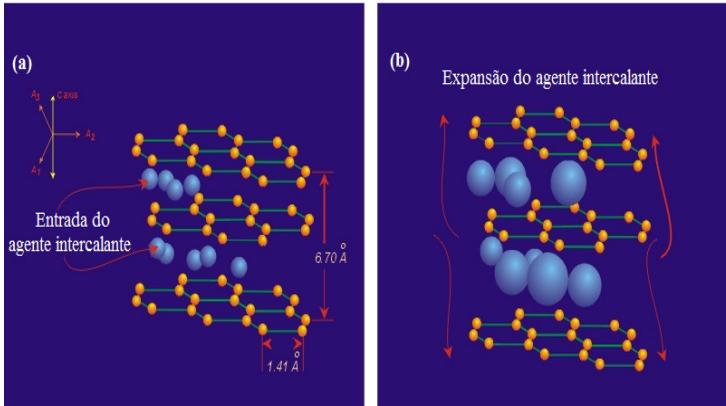
O primeiro grupo, conhecido como compostos de intercalação covalente, no qual a ligação é covalente ou homopolar, inclui o uso de agentes intercalantes, tais como: óxidos de grafite, monofluoreto de carbono e monofluoreto de tetracarbono. Neste grupo as ligações de carbono mudam da forma trigonal plana  $sp^2$  para a tetraédrica  $sp^3$ . Desta forma, estes compostos são isolantes elétricos.

No segundo grupo, denominados de compostos de intercalação iônica, a ligação é parcialmente iônica ou polar, e inclui sais de grafite, compostos alcalino metálicos de grafite, compostos halogênicos de grafite, compostos cloreto metálicos de grafite, etc (CHUNG, 2002) (ASBURY CARBONS, [20--?]). Neste grupo, através de ligações iônicas, o agente intercalante pode atuar como doador ou receptor de elétrons, ou seja, as ligações  $\pi$  do grafite podem ganhar ou perder elétrons para o agente intercalante, e assim a condutividade elétrica destes compostos pode ser favorecida. Os CGIs, pertencentes aos compostos de intercalação iônica, que formam sais de grafite através de reações com ácidos, têm recebido especial atenção devido ao alto valor de condutividade elétrica. Os ácidos intercalantes incluem ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido perclórico ( $HClO_4$ ), ácido selênico ( $H_2SeO_4$ ), etc (CHUNG, 2002).

Os CGIs podem sofrer esfoliação quando expostos ao aquecimento. A esfoliação envolve uma expansão, de até várias centenas de vezes, a distância entre as camadas de grafeno (ZHENG; WONG, 2003) (CHUNG, 2002) (CHEN et al., 2003) (ASBURY CARBONS, [20--?]) (CHEN et al., 2001), e resulta em uma diminuição da densidade e um aumento de até aproximadamente dez vezes o tamanho da área superficial (CHEN et al., 2003) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012) (ASBURY CARBONS, [20--?]).

A Figura 11 esboça de forma esquemática o que ocorre durante a expansão do grafite. A Figura 11 (a) mostra um *flake* de grafite, o qual foi intercalado (o agente intercalante está representado pelas esferas azuis), mas não expandido. A Figura 11 (b) ilustra o espaçamento entre as camadas de grafeno depois de o grafite ter sido exposto a uma temperatura alta o suficiente para ocorrer a expansão. Neste processo, o tratamento térmico induz a expansão do grafite através da gaseificação do agente intercalante, produzindo a pressão necessária para empurrar e separar as camadas de grafeno (ASBURY CARBONS, [20--?]).

Figura 11 - Processo de (a) intercalação do grafite e (b) expansão do agente intercalante.



Fonte: (ASBURY CARBONS, [20--?]).

Chen et al. (2003) estudaram compósitos de poliestireno com grafite convencional e com grafite expandido e observaram que para os compósitos de poliestireno com grafite expandido o limiar de percolação é aproximadamente 1% em massa, enquanto que em compósitos de poliestireno com grafite convencional o limiar é em torno de 7% em massa. De acordo com o estudo, a utilização de GE pode apresentar-se mais vantajosa se comparada ao uso do grafite convencional em CPCs por possuir maior razão de aspecto. Segundo os pesquisadores, a elevada razão de aspecto do GE favorece a redução do limiar de percolação, pois é necessária uma menor quantidade de aditivo para que sejam formados caminhos condutores.

Em estudos realizados por Kasgoz, Akin e Durmus (2012), compósitos de copolímeros cicloolefínicos (COC) com grafite convencional apresentam limiar de percolação no valor de 17,7% em massa, enquanto que em compósitos de mesma matriz com grafite expandido o limiar é de 3,67% em massa.

Chung (2001) observou, ainda, que o grafite expandido pode ser utilizado em materiais para blindagem de interferência eletromagnética (EMI) devido a sua condutividade elétrica e alta área superficial (tipicamente de 10 a 15 m<sup>2</sup>/g) aumentarem a atenuação de radiação eletromagnética.

## 2.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE CPCE'S

Em CPCEs produzidos através de mistura por fusão, as condições de processamento, tais como temperatura, velocidade de rotação e tempo de mistura, podem alterar o valor de condutividade elétrica dos compósitos (KRAUSE; PÖTSCHKE; HÄUßLER, 2009) (KALYON; BIRINCI, [200-?]) (FELLER; PETITJEAN, 2003) (HADDADI-ASL; MOHAMMADI, 1996) (DAS; CHAKI; KHASTGIR, 2002). Das *et. al.* (2002) estudaram compósitos de copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e suas blendas com NF e fibras curtas de carbono (FC), e observaram que para os sistemas de EVA a condutividade elétrica dos compósitos é fortemente dependente dos parâmetros de processamento empregados. Em estudos realizados por Krause *et al.* (2009), os pesquisadores observaram que para compósitos de poliamida 6 (PA6) e poliamida 66 (PA66) com nanotubos de carbono com paredes múltiplas (NTCPMs), a utilização de alta temperatura, baixa velocidade de rotação e prolongado tempo de mistura resultaram em limiares de percolação elétrico mais baixos.

CPCEs também podem ser produzidos pelo método de polimerização in-situ, caracterizado pela polimerização do monômero na presença dos aditivos condutores, ou ainda mistura com o polímero em solução (RAMÔA, 2011). Porém, em termos de produção industrial, o método mais amplamente utilizado é o de mistura por fusão (KRAUSE; PÖTSCHKE; HÄUßLER, 2009), por permitir a produção em larga escala, menor custo e eliminação do uso de solventes (RAMÔA, 2011). Todavia, independentemente do método de mistura empregado, as propriedades dos CPCEs são influenciados pelo grau de cristalinidade, viscosidade e tensão superficial da matriz polimérica, pela área superficial, química de superfície e razão de aspecto do aditivo condutor, e pela dispersão e distribuição do aditivo condutor e a interação do aditivo-polímero (RAMÔA, 2011) (DAS; CHAKI; KHASTGIR, 2002) (KRAUSE; PÖTSCHKE; HÄUßLER, 2009) (KALYON; BIRINCI, [200-?]) (FELLER; PETITJEAN, 2003).

Estudos reportados na literatura mostram que os CPCEs produzidos através de mistura por fusão apresentam menores valores de limiar de percolação, o que pode ser explicado devido à aplicação de uma maior taxa de cisalhamento durante as misturas, fato que favorece a formação de uma rede condutora na matriz polimérica (RAMÔA, 2011). Ramôa (2011), estudou compósitos de poliuretano termoplástico com

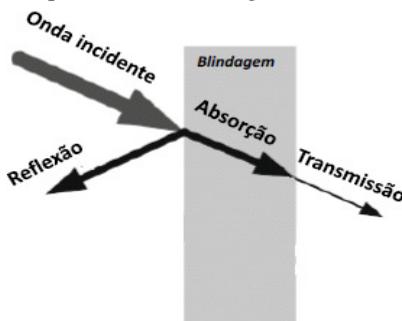
NFC e NTC pelos métodos de mistura por solução e fusão, e observou que ambos os métodos de mistura se mostraram apropriados, porém os compósitos obtidos por fusão apresentaram menores limiares de percolação elétrico.

O método de mistura por fusão é empregado por meio de equipamentos com taxas de cisalhamento intensas, como extrusoras e reômetros de torque. Neste caso, as propriedades elétricas dos materiais obtidos serão dependentes da reologia da mistura, interação entre os componentes e das condições de processamentos já citadas anteriormente (RAMÔA, 2011) (ZHANG et al., 2008) (FELLER; PETITJEAN, 2003) (HADDADI-ASL; MOHAMMADI, 1996). Segundo a literatura, a dispersão do GE e do NFC é adequadamente conseguida através da mistura por fusão (RAMÔA, 2011) (HUANG, 2002) (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012).

## 2.6 BLINDAGEM DE INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA

O termo blindagem de interferência eletromagnética (do inglês *Electromagnetic Interference (EMI) Shielding*) se refere à reflexão e/ou absorção de radiação eletromagnética, atuando como barreira contra a transmissão da radiação através do material (RAMÔA, 2013) (CHUNG, 2001). A blindagem eletromagnética pode ser medida e quantificada através da eficiência de blindagem (EB), dada em decibéis (dB), e representa a quantidade de radiação eletromagnética atenuada no material através dos fenômenos de reflexão e/ou absorção (RAMÔA, 2011) (BOEHLE et al., 2010) (SACHDEV et al., 2011) (MARTINS, 2012). Parâmetros como propriedades e espessura do material, condutividade elétrica e frequência de micro-ondas, podem influenciar a blindagem eletromagnética (RAMÔA, 2011) (MARTINS, 2012). A Figura 12 apresenta os mecanismos de atenuação da radiação eletromagnética.

Figura 12 - Ilustração esquemática de blindagem em um material condutor.



Fonte: Adaptado de (Ramôa, 2013).

Dependendo do material atenuador, o mecanismo de blindagem pode ser predominantemente de reflexão ou absorção. Considerando a eficiência de blindagem, que, em outras palavras, representa a redução da intensidade do campo electromagnético em um ponto no espaço após uma barreira condutora ser inserida entre esse ponto e a fonte, a EB total pode ser determinada através da soma do mecanismo de atenuação por reflexão ( $EB_R$ ) e absorção ( $EB_A$ ) (RAMÔA, 2013) (SACHDEV et al., 2011) (CHUNG, 2001) (MARTINS, 2012). Onde,  $EB_R$  é a soma das perdas por reflexão (em dB), e  $EB_A$  é a perda por absorção (em dB) no interior do material (RAMÔA, 2013).

Outro fator fortemente relacionado com a atenuação da radiação electromagnética é a condutividade eléctrica, de modo que, à medida que a condutividade eléctrica do material aumenta a eficiência de blindagem também é melhorada (RAMÔA, 2011) (BOEHLE et al., 2010) (CHUNG, 2001).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS)

Neste trabalho foi utilizado o elastômero termoplástico de Poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS), gentilmente doado pela Kraton Polymers do Brasil Ind. Com. Prod. Petr. Ltda. (Kraton G-1650). As propriedades fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do SEBS.

Características	Valores
Conteúdo de Poliestireno (% m)	28,8 a 31,6
Dureza Shore A	72
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,91
Resistência à tração (N/mm <sup>2</sup> )	≈ 34
Alongamento (%)	500
Módulo a 300 % (N/mm <sup>2</sup> )	≈ 5
Condutividade (S/cm)*	10 <sup>-16</sup>

\* Valor determinado em laboratório.

Fonte: Kraton Polymers.

##### 3.1.2 Negro de fumo condutor (NFC)

O Negro de fumo condutor (NFC) utilizado neste trabalho foi fornecido pela Degussa-Brasil (Printex XE2 B), e as propriedades disponibilizadas pelo fabricante estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Características do NFC.

Características	Valores
pH	6,3-9,3
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	1000
DBP (mL/100g)	380-460
Tamanho da partícula (nm)	30
Condutividade (S/cm)*	2,1

\* Valor determinado em laboratório.

Fonte: Degussa-Brasil.

### 3.1.3 Grafite expandido (GE)

O grafite expandido (GE) utilizado neste trabalho foi fornecido pela Nacional de Grafite Ltda. (Micrograf HC 30), e as propriedades fornecidas pelo fabricante estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Características do GE.

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,61
<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	26
<b>Carbono (%)</b>	≥ 99,5
<b>Tamanho da partícula (µm)</b>	27,5

Fonte: Nacional de Grafite Ltda.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Preparação dos compósitos

Os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC foram obtidos em um reômetro de torque (Haake Rheocord), o qual é acoplado a uma câmara de mistura (Rheomix 600p), utilizando rotores *roller*. Primeiramente, foram realizados estudos com frações mássicas previamente determinadas de aditivos condutores, 15% para o GE e 7% para o NFC de modo a garantir que os compósitos estariam condutores conforme valores encontrados na literatura, e com variados parâmetros de processamento como temperatura entre 230 e 260 °C, velocidade de rotação entre 50 e 150 rpm e tempo de mistura entre 7 e 15 minutos. As combinações entre as variações nos parâmetros de processamentos estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 - Combinações entre as variações nos parâmetros de processamento dos compósitos de SEBS/GE com 15% em massa de GE e SEBS/NFC com 7% em massa de NFC.

Aditivo (%)	T (°C)	Rpm	t (min)
GE 15 ou NFC 7	230	50	7
	230	50	15
	230	150	7
	230	150	15
	260	50	7
	260	50	15
	260	150	7
	260	150	15

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Depois de preparados os compósitos conforme condições apresentadas na Tabela 4 foram definidos os parâmetros de processamento que se mostraram mais adequados através de dados experimentais e valores de condutividade elétrica dos compósitos obtidos.

Um dos dados experimentais utilizados para a definição dos parâmetros de processamento foi a Energia Específica de Mistura ( $E_s$ ). A  $E_s$  envolvida no processo, para cada composição, foi calculada de acordo com a equação 3 (KALYON; BIRINCI, [200-?]) (KRAUSE; PÖTSCHKE; HÄUBLER, 2009).

$$E_s = 2\pi \frac{N}{M} \int \tau dt \quad (3)$$

Onde:

M = massa de material no misturador (Kg)

N = velocidade de rotação (rpm)

$\tau$  = torque (N.m)

t = tempo (min.)

Os parâmetros de processamento foram fixados em temperatura de 230 °C, velocidade de rotação de 50 rpm e tempo total de mistura de 15 minutos, e então as frações mássicas de aditivos condutores nos compósitos foram variadas. As composições dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC estão de acordo com o descrito na Tabela 5.

Tabela 5 - Composições dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC.

<b>Sistema</b>	<b>Amostra</b>	<b>SEBS (% m)</b>	<b>GE (% m)</b>	<b>NFC (% m)</b>
SEBS	SEBS	100	---	---
SEBS/GE	2,5 % GE	97,5	2,5	---
	5 % GE	95	5	---
	7 % GE	93	7	---
	8 % GE	92	8	---
	9 % GE	91	9	---
	10 % GE	90	10	---
	11 % GE	89	11	---
	13 % GE	87	13	---
	15 % GE	85	15	---
	20 % GE	80	20	---
SEBS/NFC	2,5 % NFC	97,5	---	2,5
	3 % NFC	97	---	3
	4 % NFC	96	---	4
	5 % NFC	95	---	5
	6 % NFC	94	---	6
	7 % NFC	93	---	7
	10 % NFC	90	---	10
	15 % NFC	85	---	15

Fonte: Desenvolvido pela autora.

### 3.2.2 Moldagem por compressão

Os compósitos obtidos foram moldados por compressão, em uma prensa hidráulica da BOVENAU, modelo P15 ST, à temperatura de 230 °C por 10 minutos a uma pressão de aproximadamente 20 MPa. Foram obtidos filmes com diferentes geometrias (circular e quadrangular) e espessuras (1 e 5 mm), dependendo do tipo de caracterização a ser realizada.

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos aditivos condutores e dos compósitos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, em um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6390LV, com uma aceleração de voltagem de 15 kV. As amostras dos aditivos sob forma de pó, GE e NFC, foram colocadas em um porta amostras de alumínio contendo uma fita de carbono dupla-face e recobertas por ouro. As amostras dos compósitos de SEBS com frações de 15% de GE (m/m) e 7% de NFC (m/m), foram fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido e, também, colocadas em um porta amostras de alumínio contendo uma fita de carbono dupla-face e recobertas com ouro para a análise transversal das mesmas.

#### 3.3.2 Condutividade elétrica

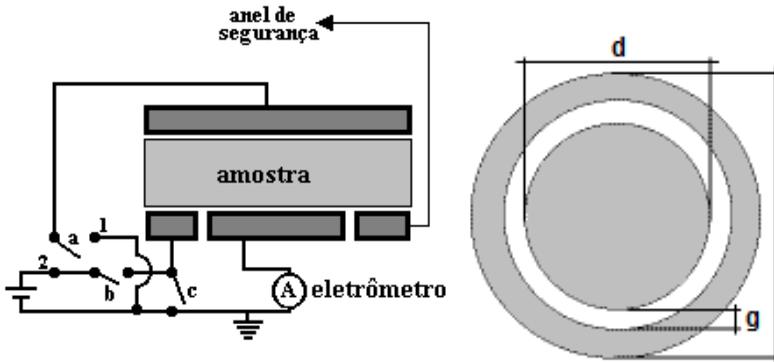
A condutividade elétrica foi avaliada em função do efeito da fração mássica dos aditivos condutores nos compósitos. Os valores de condutividade do SEBS e dos compósitos com diferentes frações mássicas de aditivos condutores foram determinados pelos métodos de duas e quatro pontas.

As medidas de condutividade elétrica foram obtidas, à temperatura ambiente, através do método padrão duas pontas (método do eletrômetro) para amostras com condutividade até  $10^{-8}$  S/cm, e método padrão quatro pontas para amostras com condutividade acima de  $10^{-8}$  S/cm, a fim de avaliar o efeito dos diferentes tipos e quantidades de aditivos.

##### 3.3.2.1 Método Padrão Duas Pontas – Método do Eletrômetro

A condutividade elétrica das amostras resistivas (condutividade inferior a  $10^{-8}$  S/cm) foi obtida pelo método do eletrômetro, utilizando um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, e um sistema de medida da Keithley modelo 8009. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas de condutividade.

Figura 13 - Ilustração do método do eletroímetro para a medição da condutividade elétrica.



Fonte: (Giroto; Santos, 2002).

A resistividade foi calculada de acordo com a equação:

$$\rho = \frac{(d + g)^2 \pi}{4w} \frac{V}{I} \quad (4)$$

onde:

$\rho$  = Resistividade elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$w$  = Espessura da amostra (cm)

$V$  = Diferença de Potencial (V)

$I$  = Corrente elétrica (A)

A condutividade elétrica pode ser obtida pelo inverso da resistividade elétrica, de acordo com a equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

onde:

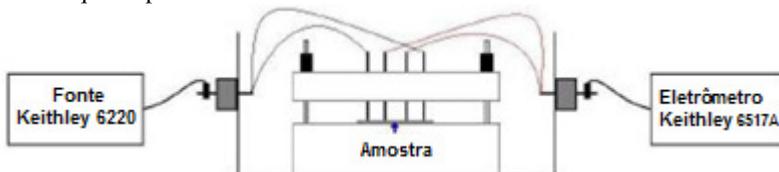
$\sigma$  = Condutividade elétrica do material (S/cm)

$\rho$  = Resistividade elétrica do material ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

### 3.3.2.2 Método Padrão Quatro Pontas

Neste método a corrente é aplicada entre os terminais externos, com uma fonte de tensão dc Keithley modelo 6220, e a diferença de potencial é medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da Keithley Instruments Model 6517A. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas de condutividade.

Figura 14 - Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.



Fonte: (RAMÔA, 2011).

A condutividade elétrica das amostras com condutividade superior à  $10^{-8}$  S/cm foi calculada a partir da equação:

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (6)$$

onde:

$\sigma$  = Condutividade elétrica (S/cm)

$I$  = Corrente elétrica (A)

$d$  = Espessura da amostra (cm)

$V$  = Diferença de Potencial (V)

### 3.3.3 Análise Reológica

O comportamento reológico do SEBS e dos materiais compósitos foram analisados em um reômetro rotacional ARES da marca Rheometrics, equipado com placas paralelas de 25 mm de diâmetro, na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As medidas foram conduzidas a 230 °C utilizando varredura de frequência (0,1 a 100 rad/s). Os corpos de prova com 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro foram obtidos a partir de moldagem por compressão. Foram realizadas análises em 3 amostras do polímero puro, dos compósitos de

SEBS/GE com frações de 2,5; 5; 7; 8; 10 e 13 (% m/m) de GE, e dos compósitos de SEBS/NFC com frações de 2,5; 3; 4 e 5 (% m/m) de NFC.

### **3.3.4 Blindagem de Interferência Eletromagnética**

A atenuação da energia da onda eletromagnética incidente foi avaliada em amostras de SEBS/GE com frações de 15 e 20 (% m/m) de GE, e de SEBS/NFC com frações de 5; 10 e 15 (% m/m) de NFC. Foi utilizado um guia de ondas, acoplado a um analisador de redes modelo N5230C/PNA-L, da Agilent Co. As amostras foram submetidas à radiação na faixa de frequências de 8,2 – 12,4 GHz (faixa de frequência das micro-ondas). O equipamento encontra-se no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

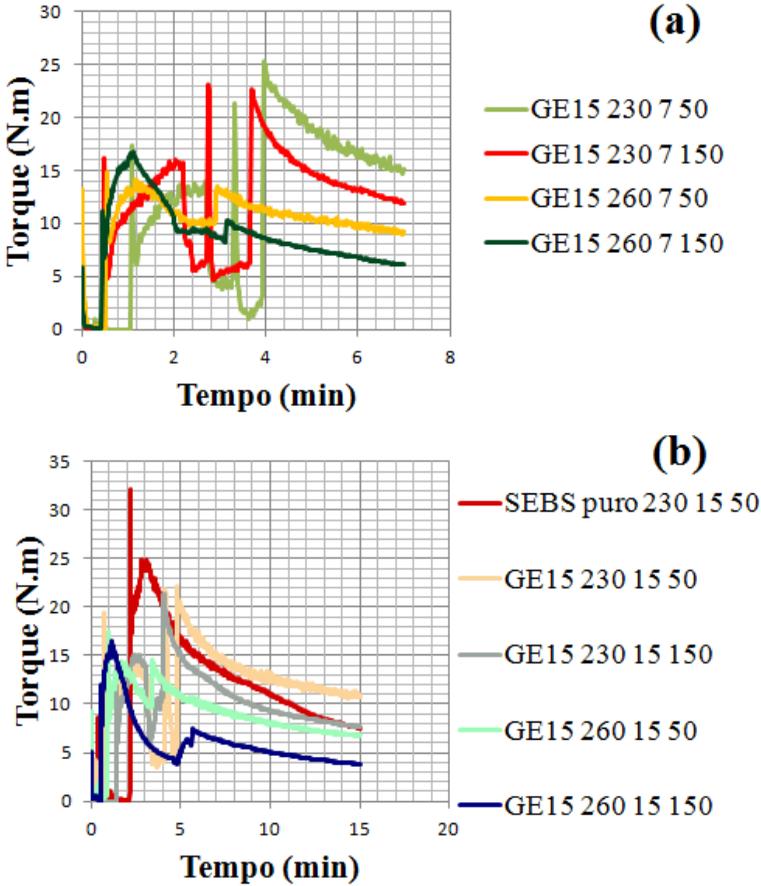
## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO**

Com a finalidade de averiguar as alterações na distribuição e dispersão dos aditivos condutores na matriz polimérica e, conseqüentemente, na condutividade elétrica dos compósitos decorrentes das diferentes condições de processamento, primeiramente, fixou-se as frações mássicas dos aditivos condutores em 15% para o GE e 7% para o NFC, conforme valores encontrados na literatura (PAVLOVSKY, S.; SIEGMANN, 2009) (MORENO et al., 2009). As amostras foram, então, preparadas no reômetro de torque variando-se a temperatura em 230 e 260 °C, a velocidade de rotação em 50 e 150 rpm e o tempo de mistura em 7 e 15 minutos.

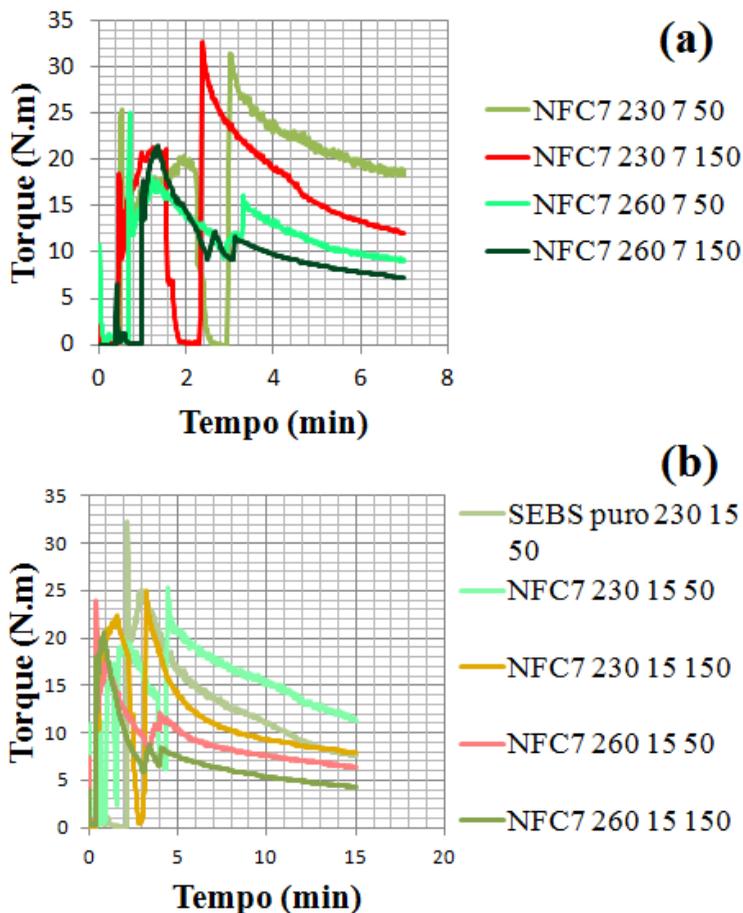
A partir dos valores de cada mistura registrados no reômetro de torque, e considerando torque e viscosidade grandezas diretamente proporcionais, foi possível estimar a viscosidade indiretamente a partir da variação do torque necessário para manter a velocidade de rotação constante em função do tempo, a uma determinada temperatura (PADILHA JR.; ZARD, 2010). As Figuras 15 e 16 apresentam as curvas de torque em função do tempo para os compósitos de SEBS/GE com 15% em massa de GE e de SEBS/NFC com 7% em massa de NFC, respectivamente.

Figura 15 - Curvas de torque em função do tempo para compósitos de SEBS/GE com 15% em massa de GE, (a) para 7 min de mistura e (b) para 15 min de mistura, com variação de temperatura entre 230 e 260 °C e velocidade de rotação entre 50 e 150 rpm.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 16 - Curvas de torque em função do tempo para compósitos de SEBS/NFC com 7% em massa de NFC, (a) para 7 min de mistura e (b) para 15 min de mistura, com variação de temperatura entre 230 e 260 °C e velocidade de rotação entre 50 e 150 rpm.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Nota-se nas Figuras 15 e 16 que, para todas as curvas, o torque inicialmente aumenta em função do tempo nos primeiros minutos, e depois é observada uma redução abrupta devido à abertura da câmara de mistura para a adição do aditivo condutor. Após este período, o torque volta a aumentar devido à incorporação do aditivo na matriz polimérica e, então, começa a reduzir gradualmente tendendo a se estabilizar com o

tempo. Este comportamento indica que a viscosidade da mistura inicialmente é alta, e após a plastificação e homogeneização, reduz com o tempo até atingir um valor constante devido à dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz polimérica. O torque das misturas processadas em temperaturas de 230 °C é maior que o das processadas a 260 °C. Neste caso, quanto menor a temperatura de processamento, maior será a viscosidade do sistema polimérico e, portanto, o torque necessário para misturar os componentes do compósito será maior. O aumento da velocidade de rotação dos rotores induz maior taxa de cisalhamento, reduzindo a viscosidade da mistura devido à pseudoplasticidade do SEBS. Este fato pode ser observado a partir das curvas de torque em função do tempo para as misturas processadas à 150 e 50 rpm. Nota-se, também, que a viscosidade do sistema ao final do processamento é menor para maiores tempos de mistura. Isso era esperado, pois maior tempo de residência favorece a transferência de calor para a matriz polimérica induzindo uma redução na viscosidade do material, além de melhorar a dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz polimérica.

Em compósitos poliméricos, a energia específica de mistura ( $E_s$ ) depende da reologia do compósito e das condições de processamento. Uma vez que a dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz polimérica é sensível a  $E_s$ , medições desse parâmetro podem fornecer informações à respeito da mistura para um processo específico (ROTHON, 2003). Estudos reportados na literatura apontam que acima de um determinado valor de  $E_s$  a formação de caminhos condutores em CPCEs é prejudicada, indicando assim a existência de uma faixa de valores de  $E_s$  considerados adequados para cada compósito em específico (KRAUSE; PÖTSCHKE; HÄUßLER, 2009) (KALYON; BIRINCI, [200-?]). A formação de caminhos condutores é favorecida em uma determinada faixa de valores de  $E_s$  provavelmente porque, nesta condição, a taxa de cisalhamento e/ou o tempo de mistura mostram-se apropriados para dispersar e distribuir a fase condutora na matriz polimérica. Os valores de  $E_s$  foram calculados através de dados obtidos experimentalmente no reômetro de torque a partir da equação (3), descrita na seção 3.2.1. Os valores de  $E_s$  estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de  $E_s$  para os diferentes parâmetros de processamento dos compósitos de SEBS com GE 15% ou NFC 7% (m/m).

Sistema	Amostra	Parâmetros de processamento			Energia de mistura J/g
		Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rotação (rpm)	
SEBS	100%	230	15	50	1200
SEBS/GE	GE 15%	230	7	50	412
SEBS/GE	GE 15%	230	15	50	1241
SEBS/GE	GE 15%	230	7	150	1700
SEBS/GE	GE 15%	230	15	150	3068
SEBS/GE	GE 15%	260	7	50	498
SEBS/GE	GE 15%	260	15	50	922
SEBS/GE	GE 15%	260	7	150	1283
SEBS/GE	GE 15%	260	15	150	1870
SEBS/NFC	NFC 7%	230	7	50	844
SEBS/NFC	NFC 7%	230	15	50	1529
SEBS/NFC	NFC 7%	230	7	150	2187
SEBS/NFC	NFC 7%	230	15	150	3560
SEBS/NFC	NFC 7%	260	7	50	546
SEBS/NFC	NFC 7%	260	15	50	928
SEBS/NFC	NFC 7%	260	7	150	1358
SEBS/NFC	NFC 7%	260	15	150	2165

Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Tabela 7 apresenta os valores de condutividade elétrica dos compósitos de SEBS com GE 15% ou NFC 7% (m/m) obtidos variando-se as condições de processamento.

Tabela 7 - Variação dos valores de condutividade elétrica dos compósitos de GE 15% ou NFC 7% correspondentes a diferentes parâmetros de processamento.

Temperatura °C	GE 15 %		NFC 7 %		Tempo min.
	50 rpm	150 rpm	50 rpm	150 rpm	
230	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(4,6 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	7
	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(5,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	15
260	$(4,1 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(5,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	7
	$(4,9 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(5,1 \pm 0,7) \times 10^{-2}$	15

Fonte: Desenvolvido pela autora.

- Variação da velocidade de rotação de mistura

A fim de observar a influência relativa à variação da velocidade de rotação de mistura nos valores de condutividade elétrica dos compósitos, foram fixados os tempos de mistura de 7 e 15 minutos e as temperaturas de 230 e 260 °C, e variadas as velocidades de rotações em 50 e 150 rpm. Para os compósitos contendo GE 15% ou NFC 7% (m/m) não houve mudança significativa nos valores de condutividade elétrica ao variar-se a velocidade de rotação, exceto para o compósito de GE 15% (m/m) processado durante 15 minutos a temperatura de 230 °C e rotação de 150 rpm. Nota-se que para este caso específico, há uma diminuição na condutividade elétrica de aproximadamente uma ordem de grandeza quando a velocidade de rotação da mistura é elevada de 50 para 150 rpm.

- Variação da temperatura de mistura

Foi observado que a condutividade elétrica dos compósitos de NFC 7% (m/m) aumenta em torno de uma ordem de grandeza com o aumento da temperatura de 230 para 260 °C com os parâmetros de rotação e tempo de mistura fixados em 50 ou 150 rpm e 7 minutos, respectivamente. Entretanto, para tempo de mistura de 15 minutos, com velocidade de rotação de 50 ou 150 rpm, o aumento da temperatura não causou mudança significativa de condutividade elétrica para o NFC.

Para os compósitos com GE 15%, não houve mudança significativa nos valores de condutividade elétrica com o aumento da temperatura.

- Variação de tempo de mistura

Nos compósitos de NFC 7% (m/m) processados a 230 °C, o aumento no tempo de mistura de 7 para 15 minutos aumentou a condutividade elétrica em uma ordem de grandeza tanto para os compósitos misturados a 50 quanto a 150 rpm. Porém, para temperaturas de 260 °C, a condutividade elétrica dos compósitos contendo NFC 7% (m/m) é independente do tempo de mistura. Nota-se que para os compósitos contendo GE 15% (m/m), o tempo de mistura não exerce influência significativa na condutividade elétrica, exceto para o compósito processado a 230 °C e 150 rpm por 15 minutos, na qual ocorre uma redução na condutividade elétrica de aproximadamente uma ordem de grandeza quando comparada ao compósito processado nas mesmas condições, porém com 7 minutos de mistura.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7 pode-se verificar que o comportamento dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC, no que diz respeito à relação entre parâmetros de processamento e condutividade elétrica, é diferente, uma vez que os aditivos estudados possuem estruturas e propriedades distintas. O NFC é formado por aglomerados de partículas esféricas com tamanho médio de 30 nm, enquanto que o GE é lamelar e seu diâmetro é aproximadamente 27 µm. Além disso, o GE apresenta maior grau de cristalinidade que o NFC. Desta forma, o efeito das condições de processamento para cada compósito foi analisado separadamente.

- Compósitos de SEBS/GE

A variação das condições de processamento estudada neste trabalho não exerceu influência significativa nos valores de condutividade elétrica para os compósitos de SEBS contendo 15 % em massa de GE, exceto para a mistura processada à 230 °C, 150 rpm durante 15 minutos. Este fato evidencia que maiores taxas de cisalhamento durante maior tempo de mistura prejudicam a formação de caminhos condutores durante o processamento (HADDADI-ASL; MOHAMMADI, 1996). Para o compósito processado à 230 °C, com velocidade de rotação de 150 rpm, misturado por 15 minutos, a energia

específica de mistura ( $E_s$ ) é maior do que as  $E_s$  de misturas obtidas em outras condições de processamento, conforme observado na Tabela 6. Este resultado está de acordo com os resultados observados nos trabalhos de Krause et al. (2009) e Kalyon et al. ([200-?]). Segundo estes autores, a formação de caminhos condutores é favorecida em determinados valores de  $E_s$ , provavelmente porque, nesta condição, a taxa de cisalhamento/tempo de mistura mostram-se apropriados para dispersar e distribuir a fase condutora na matriz polimérica. Acima de um determinado valor de  $E_s$ , a condutividade elétrica do compósito diminui provavelmente devido à destruição da rede percolativa e quebra dos "flakes" de GE (WENG et al. 2004) (CHEN et al. 2001). Em temperaturas mais elevadas (260 °C), devido à menor viscosidade do sistema, observada a partir de valores de torque e  $E_s$ , prováveis destruições de caminhos condutores e/ou reduções na razão de aspecto do GE são menos acentuadas, e portanto, não é evidenciada a redução da condutividade elétrica dos compósitos (KRAUSE; PÖTSCHKE; HÄUBLER, 2009) (FELLER; PETITJEAN, 2003) (DAS; CHAKI; KHASTGIR, 2002).

- Compósitos de SEBS/NFC

Pode-se afirmar que para as condições de processamento avaliadas neste trabalho, a condutividade elétrica dos compósitos de SEBS contendo 7% em massa de NFC depende da temperatura e tempo de mistura. Todavia, a variação da velocidade de rotação não resultou em alterações substanciais no valor de condutividade elétrica para estas misturas. Estes resultados sugerem que a taxa de cisalhamento não modificou de forma significativa a dispersão e distribuição da fase condutora na matriz polimérica. Entretanto, o aumento da temperatura de mistura reduziu a viscosidade da matriz polimérica, conforme observado indiretamente nas curvas de torque em função do tempo, o que pode favorecer a difusão das cadeias do SEBS entre os aglomerados de NFC, induzindo maior dispersão, distribuição e formação de rede percolativa.

Nota-se também, que a condutividade elétrica dos compósitos de SEBS/NFC processados à 230 °C é influenciada pelo tempo de mistura. Este fato indica que para esta temperatura de processamento, o aumento do tempo de mistura favoreceu a absorção de energia térmica do sistema, contribuindo para a redução da viscosidade, maior difusão do polímero nos aglomerados de NFC e, portanto, formação de

caminhos condutores na matriz polimérica. É importante destacar que para a formulação e condições estudadas, não existe uma correlação direta entre a  $E_s$  com a condutividade elétrica para os compósitos de SEBS/NFC.

A partir dos valores de condutividade elétrica encontrados foram definidos os parâmetros que se apresentaram mais adequados para o processamento de ambos os compósitos de forma comum, de modo a tornar possível o processamento de um compósito ternário. Foram escolhidos os parâmetros que resultaram em melhores valores de condutividade elétrica para os compósitos seguindo a prerrogativa de manter as propriedades mecânicas do material. Deste modo, foram definidas como condições de processamento a temperatura de 230 °C, a velocidade de 50 rpm e o tempo de mistura de 15 minutos. Posteriormente a definição das condições de processamento iniciou-se o estudo da variação das frações mássicas de aditivos nos compósitos e seus correspondentes valores de condutividade elétrica.

#### 4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica dos compósitos foi avaliada em função da fração mássica e tipo de aditivo condutor. Em conformidade com a teoria da percolação, a condutividade elétrica é elevada significativamente à medida que uma maior fração de aditivo condutor é incorporada. As Tabelas 8 e 9 apresentam os valores de condutividade elétrica dos compósitos em função das quantidades e tipos de aditivos incorporados. Conforme pode ser observado, a incorporação dos aditivos condutores na matriz de polímero isolante acarreta em um aumento na condutividade elétrica em até 15 ordens de grandeza. O valor da condutividade elétrica dos compósitos com pequenas frações mássicas de aditivo é o mesmo da matriz de SEBS, cujo valor está na ordem de  $10^{-16}$  S/cm. A partir de frações de 20% e 15% em massa de GE e NFC, respectivamente, a condutividade elétrica se aproxima dos valores de condutividade dos aditivos puros, na ordem de  $10^{-1}$  S/cm.

Tabela 8 – Fração mássica de aditivo e condutividade elétrica de compósitos de SEBS/GE.

<b>SEBS/GE (% m/m)</b>	<b>Condutividade Elétrica (S.cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	$2,5 \pm 0,7 E^{-16}$
<b>2,5</b>	$1,9 \pm 0,7 E^{-16}$
<b>5</b>	$2,4 \pm 0,6 E^{-16}$
<b>7</b>	$2,5 \pm 0,7 E^{-16}$
<b>8</b>	$4,8 \pm 0,6 E^{-9}$
<b>9</b>	$5,3 \pm 0,6 E^{-8}$
<b>10</b>	$8,2 \pm 0,5 E^{-6}$
<b>11</b>	$2,0 \pm 0,5 E^{-5}$
<b>13</b>	$5,7 \pm 0,5 E^{-4}$
<b>15</b>	$2,1 \pm 0,4 10^{-3}$
<b>20</b>	$2,4 \pm 0,2 10^{-1}$

Fonte: Desenvolvido pela autora.

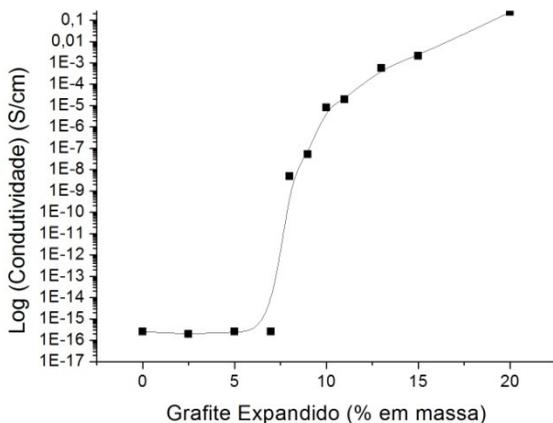
Tabela 9 - Fração mássica de aditivo e condutividade elétrica de compósitos de SEBS/NFC.

<b>SEBS/NFC (% m/m)</b>	<b>Condutividade Elétrica (S.cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	$2,5 \pm 0,7 E^{-16}$
<b>2,5</b>	$1,7 \pm 0,6 E^{-16}$
<b>3</b>	$1,9 \pm 0,5 E^{-12}$
<b>4</b>	$6,5 \pm 0,4 E^{-9}$
<b>5</b>	$3,1 \pm 0,3 E^{-4}$
<b>6</b>	$2,7 \pm 0,2 E^{-3}$
<b>7</b>	$5,1 \pm 0,2 E^{-2}$
<b>10</b>	$6,2 \pm 0,1 E^{-2}$
<b>15</b>	$2,2 \pm 0,1 E^{-1}$

Fonte: Desenvolvido pela autora.

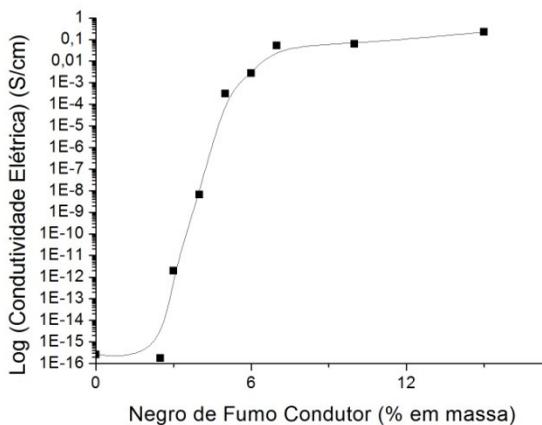
As Figuras 17 e 18 apresentam as curvas do logaritmo da condutividade elétrica dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC, respectivamente.

Figura 17 - Efeito da adição de GE na condutividade dos compósitos de SEBS/GE.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 18 - Efeito da adição de NFC na condutividade dos compósitos de SEBS/NFC.



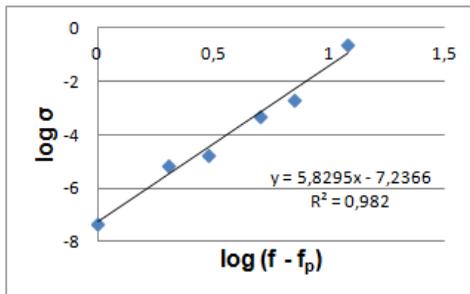
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Conforme observado nas Figuras 17 e 18, o compósito de SEBS/NFC apresenta um aumento acentuado na condutividade elétrica

para frações superiores a 4 % em massa de aditivo condutor, enquanto que para os compósitos de SEBS/GE, este comportamento é observado apenas para frações de GE superiores a 8% em massa. Para frações de 15 e 20 % em massa de NFC e GE, respectivamente, os valores de condutividade elétrica dos compósitos são similares aos aditivos condutores. Considerando que o NFC apresenta aglomerados com partículas em escala nanométrica (tamanho médio de partículas 30 nm) e o GE em escala micrométrica ( $\pm 30 \mu\text{m}$ ), a diferença entre o comportamento percolativo elétrico dos aditivos, pode estar associada à maior facilidade de dispersão e distribuição do NFC frente ao GE devido a sua maior área superficial, o que também pode favorecer a interação aditivo-matriz.

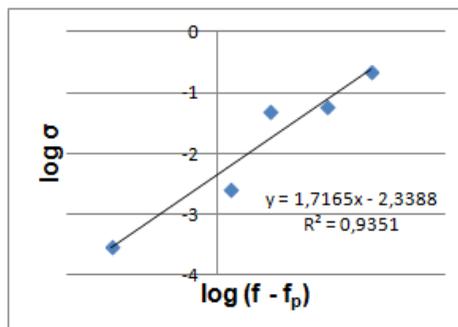
A partir dos resultados experimentais de condutividade elétrica em função da fração mássica dos aditivos condutores foram calculados os limiares de percolação. Para isto, foram traçadas diferentes curvas de  $\log \sigma$  em função de  $\log (f-f_p)$ , estimando-se o valor de  $f_p$ . Para a curva de  $\log \sigma$  em função de  $\log (f-f_p)$  que apresentou melhor correlação linear (próximo a 1), foi determinado o valor de  $f_p$  e  $t$ . As Figuras 19 e 20 apresentam as curvas com melhores correlações lineares para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC, respectivamente.

Figura 19 - Logaritmo da condutividade elétrica em função do logaritmo de  $(f-f_p)$  para os compósitos de SEBS/GE.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 20 - Logaritmo da condutividade elétrica em função do logaritmo de  $(f - f_p)$  para os compósitos de SEBS/NFC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC apresentaram limiares de percolação elétrica de 8 e 4,8 % em massa, respectivamente. A Tabela 10 apresenta os valores dos limiares de percolação e expoentes  $t$  dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC.

Tabela 10 - Dados experimentais do limiar de percolação para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC.

Aditivo	$f_p$ (% massa)	Expoente crítico ( $t$ )	Coefficiente de correlação linear ( $R^2$ )
GE	8	5,83	0,98
NFC	4,8	1,71	0,93

Fonte: Desenvolvido pela autora.

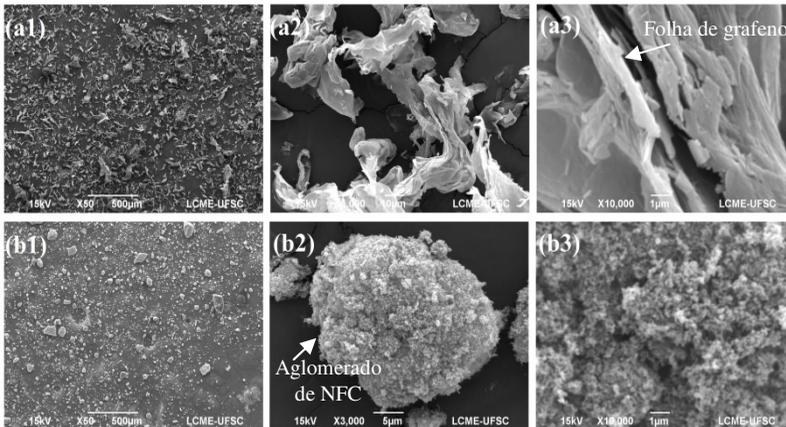
Conforme pode ser observado na Tabela 10, o valor de  $t$  para o compósito com NFC é igual a 1,7 e está de acordo com os valores encontrados na literatura, em que são previstos para sistemas bidimensionais variações de  $t$  entre 1,1 e 1,3 e para sistemas tridimensionais variações entre 1,6 e 2,0 (RAMÔA, 2011) (MARTINS, 2012). Para os compósitos com GE o valor de  $t$  foi de 5,83, apresentando, deste modo, valor maior que o previsto pela teoria clássica de percolação. Os valores experimentais encontrados podem nem sempre estar de acordo com os previstos pela teoria clássica da percolação, uma vez que esta teoria não leva em consideração características específicas dos sistemas, como tamanho, forma das partículas do aditivo condutor, razão de aspecto, entre outras

(MARTINS, 2012). Valores maiores de  $t$  estão relacionados ao mecanismo de condução que se dá por tunelamento de elétrons, conforme discutido na secção 2.2.1 (MARTINS, 2012).

#### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para observar as morfologias dos aditivos de GE e NFC, e dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC. A Figura 21 apresenta as imagens do GE (a1, a2 e a3) e do NFC (b1, b2 e b3). O grafite possui estrutura micrométrica lamelar, “flakes”, com formatos irregulares, enquanto que o NFC é constituído por aglomerados de partículas esféricas nanométricas (Figura 21 (b2 e b3)). Na Figura 21 (a3), pode ser observado que o grafite encontra-se expandido, pois apresenta um determinado grau de espaçamento entre suas camadas.

Figura 21 - Imagens obtidas por MEV do GE (a1, a2 e a3) e do NFC (b1, b2 e b3).

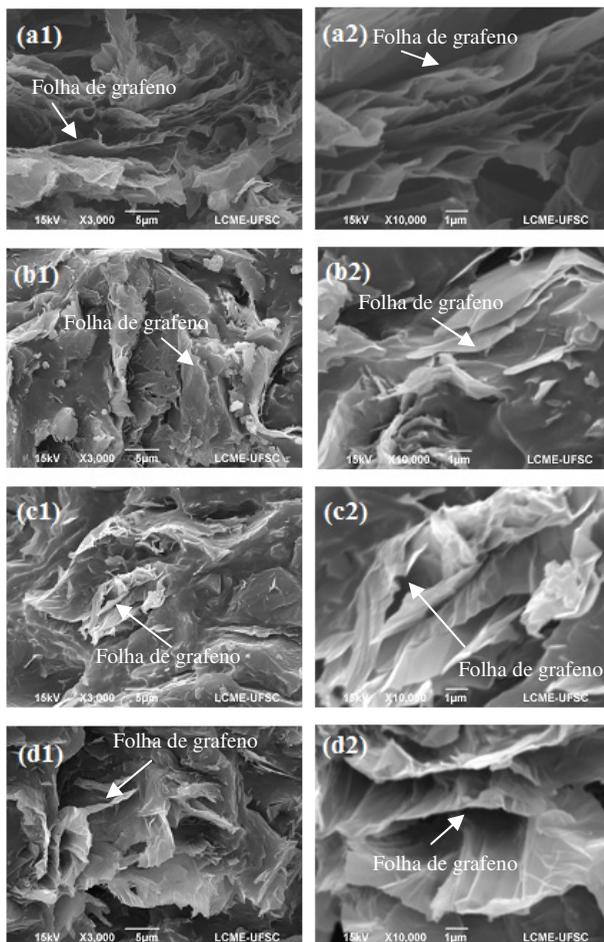


Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Figura 22 apresenta a morfologia dos compósitos de SEBS/GE com 15% de GE (m/m) obtidos com diferentes condições de processamento. Observa-se na Figura 22 (a1) e (a2), a qual exibe imagens dos compósitos de SEBS/GE processados a 230 °C com velocidade de rotação de 50 rpm por 7 minutos, que as folhas de grafeno encontram-se bem distanciadas umas das outras. Acredita-se que

durante o processamento, a difusão das moléculas do polímero entre as camadas de grafeno aumente ainda mais o distanciamento entre as mesmas, colaborando, assim, na esfoliação do GE.

Figura 22 - Morfologia dos compósitos de SEBS/GE obtidos em diferentes temperaturas, velocidades de rotação e tempos de mistura: (a1) e (a2) - 230 °C, 50 rpm, 7 min; (b1) e (b2) 230 °C, 50 rpm, 15 min; (c1) e (c2) 230 °C, 150 rpm, 15 min; e (d1) e (d2) 260 °C, 50 rpm, durante 15 min.

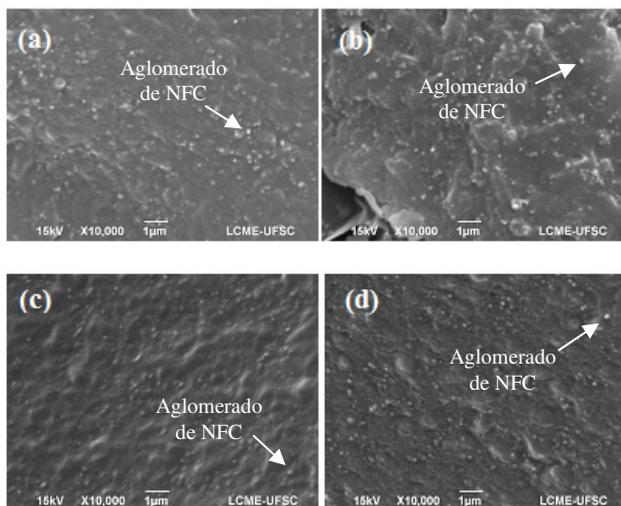


Fonte: Desenvolvido pela autora.

A partir das imagens da Figura 22 de compósitos processados a 230 °C, durante 15 minutos com velocidade de 50 rpm (b1) e (b2) e 150 rpm (c1) e (c2), observa-se que o distanciamento entre as camadas torna-se menos evidente. Este fato sugere que o aumento da taxa de cisalhamento e tempo de mistura favorecem a redução da razão de aspecto das folhas grafeno devido à maior quantidade de quebras das mesmas durante o processamento, prejudicando a formação da rede percolativa (WENG, et al. 2004). Nota-se, a partir da Figura 22 (d1) e (d2) de compósitos processados a 260 °C, durante 15 minutos com velocidade de 50 rpm, que a quebra do GE torna-se menos evidente, provavelmente devido à maior temperatura e consequente redução da viscosidade e diminuição da tensão de cisalhamento. Verifica-se também, para esta condição de processamento, maior distanciamento entre as camadas de grafeno do GE nos compósitos. Segundo Li e Chen (2007), a esfoliação do GE pode ser favorecida pela difusão das cadeias poliméricas entre as camadas de grafeno, e o processo de mistura, assim como as condições de processamento adotadas na preparação dos compósitos, também afetam a morfologia do GE nos compósitos.

A Figura 23 apresenta as imagens dos compósitos de SEBS/NFC com 7% de NFC (m/m) obtidos por diferentes condições de processamento. No caso do NFC não foi possível observar diferença significativa na distribuição e dispersão das partículas do NFC, devido provavelmente ao tamanho nanométrico das partículas, dificultando assim, a visualização dos aditivos nos compósitos de SEBS/NFC por meio de imagens de MEV. Na Figura 23 são visíveis alguns aglomerados de NFC nos compósitos, porém é difícil diferenciá-los quanto ao tamanho, quantificá-los ou relacioná-los com as diferentes condições de processamento nos quais os compósitos foram preparados.

Figura 23 - Imagens dos compósitos de SEBS/NFC misturados em diferentes temperaturas, velocidades de rotação e tempos de mistura: (a) 230 °C, 50 rpm, 7 min; (b) 230 °C, 50 rpm, durante 15 min; (c) 230 °C, 150 rpm, 15 min; e (d) 260 °C, 50 rpm, durante 15 min.

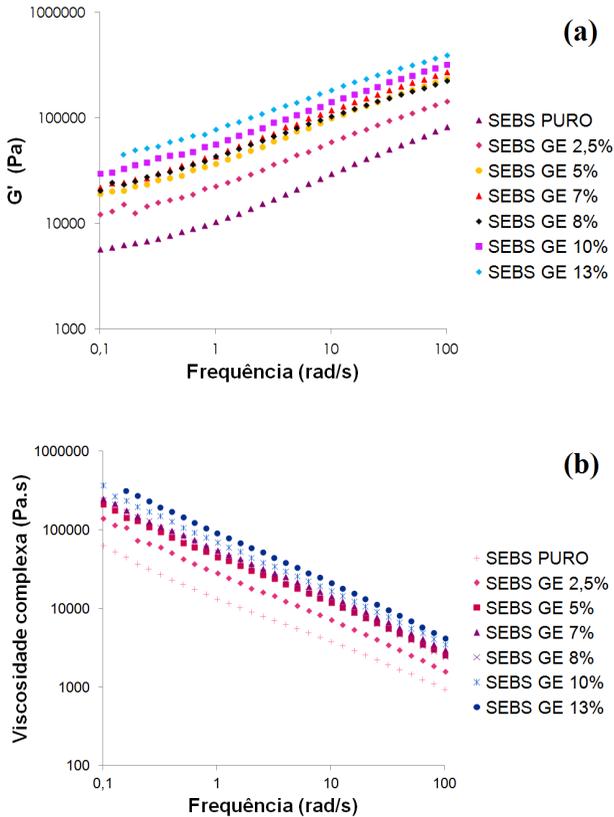


Fonte: Desenvolvido pela autora.

#### 4.4 ANÁLISES REOLÓGICAS

Mudanças estruturais em compósitos poliméricos podem ser identificadas a partir das análises reológicas a baixas frequências. (RAMÔA, 2011) (CARASTAN, 2007). O limiar de percolação reológico pode ser observado através da mudança no módulo de armazenamento ( $G'$ ), onde o material se torna menos dependente da frequência à medida que a fração mássica de aditivo aumenta, e na viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), onde o material se torna dependente da frequência (RAMÔA, 2011). A Figura 24 apresenta as curvas da variação de  $G'$  (a) e  $\eta^*$  (b) em função da frequência para os compósitos de SEBS/GE.

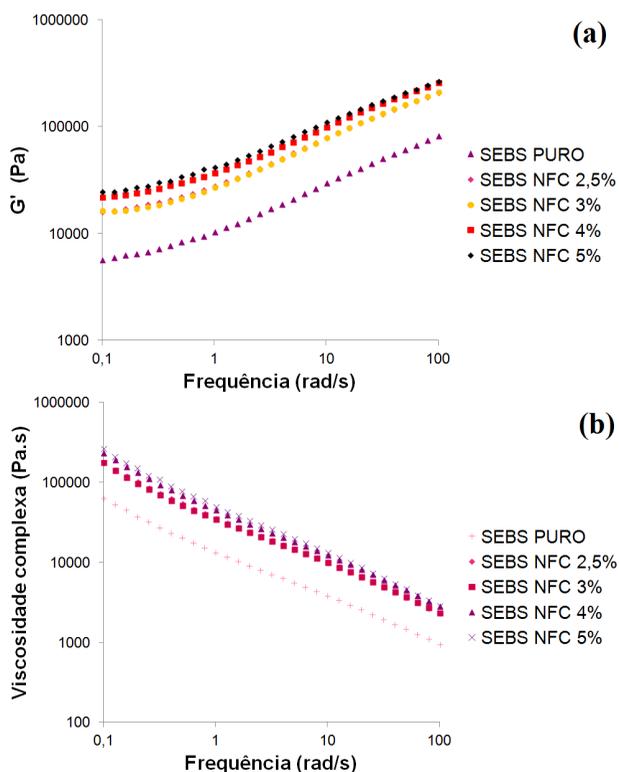
Figura 24 - Curvas de  $G'$  (a) e  $\eta^*$  (b) em função da frequência para os compósitos de SEBS/GE.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Figura 25 apresenta as curvas da variação de  $G'$  (a) e  $\eta^*$  (b) em função da frequência para os compósitos de SEBS/NFC. Nas Figuras 24 e 25 é possível observar que para ambos os compósitos  $G'$  e  $\eta^*$  aumentaram progressivamente com o aumento da fração mássica de aditivos nos compósitos, indicando assim, o início da formação de uma estrutura interligada. O contínuo aumento no valor de  $G'$  indica que, com a incorporação dos aditivos, os compósitos apresentam cada vez mais um comportamento de um sólido elástico do que de um fluido viscoso.

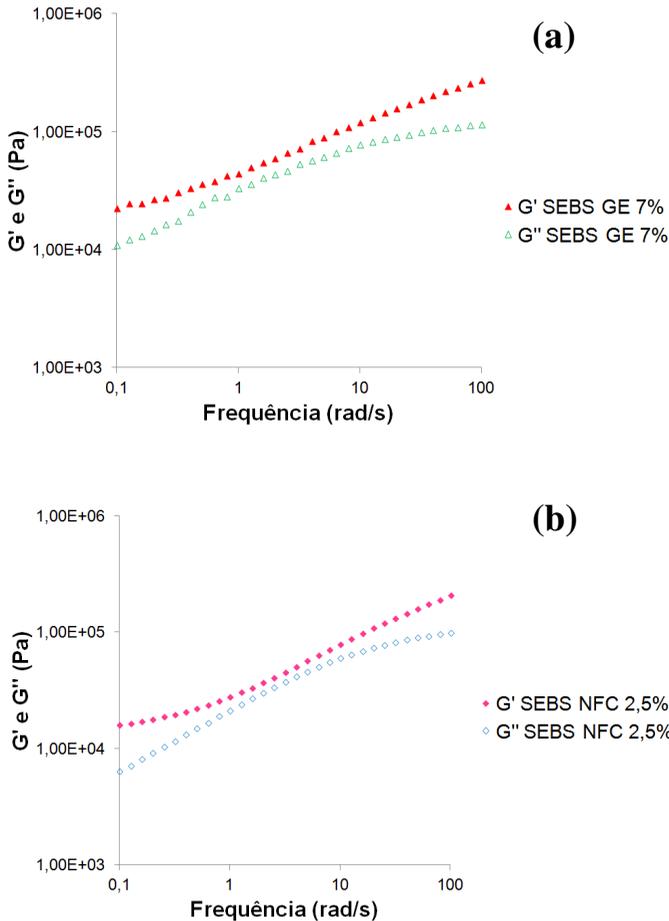
Figura 25 - Curvas de  $G'$  (a) e  $\eta^*$  (b) em função da frequência para os compósitos de SEBS/NFC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Figura 26 (a) e (b) apresenta os valores de  $G''$  e  $G'$  em função da frequência para os compósitos de (a) SEBS/GE e (b) SEBS/NFC com frações mássicas de aditivos próximas de seus respectivos limiares de percolação reológica. A Figura que apresenta todas as frações mássicas de aditivos estudadas encontram-se no Apêndice A.

Figura 26 - Curvas de  $G'$  e  $G''$  para os compósitos de (a) SEBS/GE e (b) SEBS/NFC em função da frequência.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

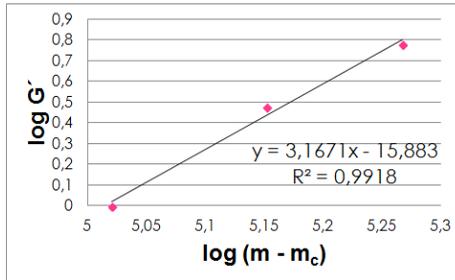
De acordo com estudos reológicos reportados na literatura, a transição do estado de um fluido viscoso (polímero fundido) ( $G'' > G'$ ) para o de um sólido elástico ( $G' > G''$ ), a baixas frequências, pode ser observada quando  $G'$  torna-se praticamente independente da frequência. Este comportamento, também denominado de pseudo-sólido, pode ser atribuído à formação de uma rede condutora, que restringe o movimento de longo alcance das cadeias poliméricas, aumentando  $G'$  (RAMÔA,

2011) (CARASTAN, 2007). O termo “pseudo” é utilizado, pois no caso de um sólido real o valor de  $G'$  é várias ordens de grandeza maior do que o  $G''$ , o que não ocorre para os compósitos apresentados neste trabalho. A formação da rede percolada aumenta o número de interfaces aditivo-aditivo e isto promove um aumento na resposta elástica (comportamento de sólido-elástico) e no comportamento de dissipação de energia ( $G''$ ). Entretanto, conforme pode ser observado na Figura 26 (a) e (b), os valores de  $G'$  apresentaram-se maiores do que o  $G''$  para ambos os compósitos de SEBS/NFC e SEBS/GE. Comportamentos semelhantes já foram observados em copolímeros em bloco ordenados, cristais líquidos e em alguns compósitos convencionais, porém, neste caso, somente para frações mássicas consideravelmente altas de aditivos e/ou quando há grande afinidade entre o polímero e o aditivo (CARASTAN, 2007).

Em compósitos poliméricos, o limiar de percolação reológico é fisicamente definido como a formação de uma rede tridimensional formada pelos aditivos na matriz polimérica. Essa rede estrutural influencia as propriedades macroscópicas do compósito. As propriedades físicas dos aditivos como tamanho, formato e rigidez podem também afetar o limiar de percolação reológico. O limiar está intimamente relacionado com a geometria dos aditivos e também com as interações polímero-polímero, aditivo-aditivo e polímero-aditivo, tipo de polímeros e métodos de preparação dos compósitos (KASGOV; AKIN; DURMUS, 2012). Deste modo, vários parâmetros podem influenciar o limiar de percolação reológico em CPCEs.

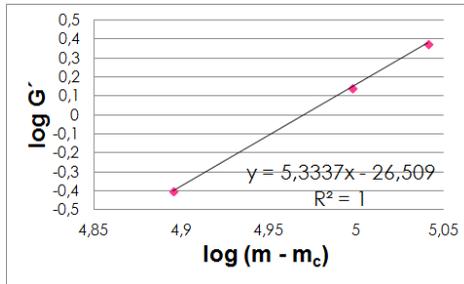
O limiar de percolação reológico pode ser calculado através da Equação 2 apresentada na secção 2.2.2. Assim, foi traçada a curva de log  $G'$  versus log  $(m - m_c)$  para determinar a fração em massa ( $m_c$ ) correspondente ao limiar reológico e o expoente crítico ( $t$ ) para os compósitos, a partir dos dados experimentais para uma frequência fixa de 10 rad/s (1,6Hz). A fração em massa ( $m_c$ ) foi determinada a partir da equação da reta com melhor coeficiente de correlação linear. As curvas de log  $G'$  em função de log  $(m - m_c)$  que apresentaram melhores correlações lineares para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC estão apresentadas nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

Figura 27 - Logaritmo de  $G'$  em função do logaritmo de  $(m - m_c)$  para os compósitos de SEBS/GE.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 28 - Logaritmo de  $G'$  em função do logaritmo de  $(m - m_c)$  para os compósitos de SEBS/NFC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Tabela 11 apresenta os valores dos limiares de percolação reológico e expoentes  $t$  dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC. Os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC apresentaram limiares de percolação reológico de 7 % e 2,6 % em massa, respectivamente. Os valores dos expoentes  $t$  estão de acordo com a literatura, pois teoricamente o valor de  $t$  para redes tridimensionais pode apresentar-se aproximadamente igual ou maior que 3 (KIM; MACOSKO, 2008).

Tabela 11 - Dados experimentais dos limiares de percolação reológico para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC.

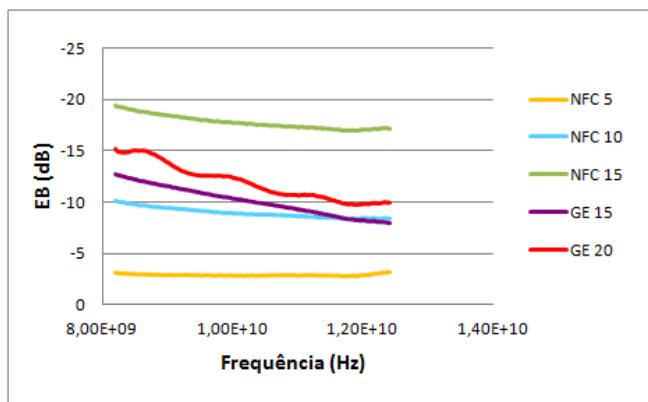
Aditivo	$f_p$ (% massa)	Expoente crítico (t)	Coefficiente de correlação linear ( $R^2$ )
GE	7	3,17	0,99
NFC	2,6	5,33	1

Fonte: Desenvolvido pela autora.

#### 4.5 BLINDAGEM DE INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA

A blindagem eletromagnética de um material pode ser medida e quantificada através da eficiência de blindagem (EB), dada em decibéis (dB), e corresponde a quantidade de radiação eletromagnética atenuada através dos fenômenos de reflexão e/ou absorção (RAMÔA, 2011) (BOEHLE et al., 2010) (SACHDEV et al., 2011) (MARTINS, 2012). A Figura 29 apresenta a eficiência de blindagem dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC em função da frequência.

Figura 29 - Eficiência de blindagem em função da frequência para os compósitos de SEBS com 15 e 20% em massa de GE e SEBS com 5, 10, e 15% em massa de NFC.



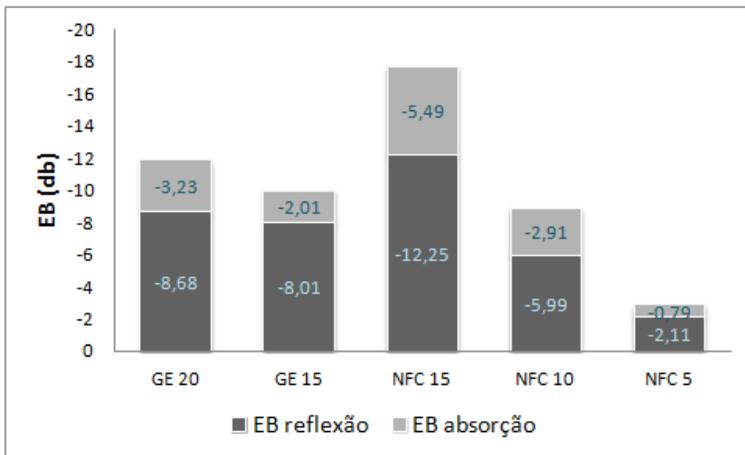
Fonte: Desenvolvido pela autora.

É possível observar na Figura 29 que para os compósitos de SEBS/GE há um decréscimo acentuado na eficiência de blindagem à medida que a frequência é elevada, porém para os compósitos de

SEBS/NFC a eficiência não é tão afetada pela mudança de frequência das micro-ondas. Pode-se observar, também, que mesmo após o limiar de percolação elétrico ter sido ultrapassado e a condutividade elétrica ter se tornado praticamente estável, a eficiência de blindagem melhora ao aumentar-se a fração mássica de aditivo condutor. Isto acontece porque há um aumento no número de interações entre os aditivos e a radiação incidente, em outras palavras, com uma maior fração de aditivos, a probabilidade das ondas eletromagnéticas interagirem com os aditivos será maior, promovendo um aumento na eficiência de blindagem (RAMÔA, 2011) (SACHDEV et al., 2011) (MARTINS, 2012).

Segundo a literatura, dependendo do material atenuador, o mecanismo de blindagem pode ser predominantemente de reflexão ou absorção (RAMÔA, 2013) (SACHDEV et al., 2011) (CHUNG, 2001) (MARTINS, 2012). A Figura 30 apresenta a EB total média com as frações de EB por reflexão ( $EB_R$ ) e por absorção ( $EB_A$ ) para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC.

Figura 30 - Eficiência de blindagem média e contribuição das frações de perdas por reflexão e por absorção para os compósitos de SEBS/GE com 15 e 20 (% m/m) de GE e SEBS/NFC nas frações de 5, 10 e 15 (% m/m) de NFC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Observa-se que para todos os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC o mecanismo de blindagem por reflexão é predominante. A eficiência de blindagem (em dB) e respectivos valores de energia

atenuada (em %) para os compósitos preparados, podem ser observados através dos dados experimentais apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valor médio de eficiência de blindagem, valor médio de energia atenuada e respectivas condutividades para os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC.

Sistema	Amostra	Valor médio de atenuação (dB)	Valor médio de energia atenuada (%)	$\sigma$ (S/cm)
SEBS/GE	15% GE	-10,02 ± 1,4	90,03	(2,1 ± 0,4) 10 <sup>-3</sup>
SEBS/GE	20% GE	-11,91 ± 1,7	93,18	(2,4 ± 0,2) 10 <sup>-1</sup>
SEBS/NFC	5% NFC	-2,90 ± 0,1	48,33	(3,1 ± 0,3) 10 <sup>-4</sup>
SEBS/NFC	10% NFC	-8,90 ± 0,5	83	(6,2 ± 0,1) 10 <sup>-2</sup>
SEBS/NFC	15% NFC	-17,74 ± 0,7	98,05	(2,2 ± 0,1) 10 <sup>-1</sup>

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Comparando-se os dados da Tabela 12 observa-se que para as mesmas frações mássicas de aditivo condutor, os compósitos de SEBS/NFC apresentam melhores valores de eficiência de blindagem que os compósitos de SEBS/GE, fato que já era esperado, uma vez que os compósitos contendo NFC, para as mesmas frações de aditivo, apresentam maior condutividade elétrica. Assim, avaliando EB quanto ao tipo de aditivo utilizado, observa-se que os compósitos de SEBS com NFC apresentam maior potencial de utilização para blindagem eletromagnética em relação aos compósitos de SEBS com GE.

Com o intuito de verificar a ocorrência de fenômenos de sinergismo, foram preparados compósitos ternários de SEBS/NFC/GE. Desta forma, foi escolhido um compósito ternário que apresentou algum sinergismo relacionado à condutividade elétrica. A Tabela 13 apresenta os resultados de eficiência de blindagem e condutividade elétrica para os compósitos binários e ternários. Observa-se que a condutividade elétrica do compósito ternário é maior do que o compósito de SEBS/GE, porém

os valores de eficiência são semelhantes. Este resultado sugere que para este sistema não é possível observar o efeito de sinergismo entre os aditivos condutores na matriz de SEBS.

Tabela 13 - Comparação de eficiência de blindagem, valor médio de energia atenuada e condutividade elétrica entre o compósito de SEBS/NFC/GE com os compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC, com as mesmas quantidades totais de aditivos (15% m/m).

Sistema	Fração mássica de aditivo (%)	Valor médio de atenuação (dB)	Valor médio de energia atenuada (%)	$\sigma$ (S/cm)
SEBS/GE	15	$-10,02 \pm 1,4$	90,03	$(2,1 \pm 0,4) 10^{-3}$
SEBS/NFC	15	$-17,74 \pm 0,7$	98,05	$(2,2 \pm 0,1) 10^{-1}$
SEBS/NFC/GE	5 NFC 10 GE	$-10,51 \pm 1,3$	90,85	$(1,2 \pm 0,2) 10^{-2}$

Fonte: Desenvolvido pela autora.

## 5 CONCLUSÕES

Os parâmetros de processamento utilizados na preparação dos compósitos de SEBS/GE e SEBS/NFC influenciaram na condutividade elétrica dos compósitos. Conclui-se que o comportamento dos compósitos, no que diz respeito à relação entre os parâmetros de processamento e a condutividade elétrica, é influenciado pela estrutura e propriedades dos aditivos incorporados na matriz de SEBS. Para os compósitos de SEBS contendo 15 % em massa de GE, as condições de processamento estudadas neste trabalho não exerceram influência significativa nos valores de condutividade elétrica dos mesmos, exceto para a mistura processada à 230 °C, 150 rpm por 15 minutos. Este fato evidencia que maiores taxas de cisalhamento, aliadas ao maior tempo de mistura e, conseqüentemente, menor viscosidade da matriz polimérica, aumentam a tensão de cisalhamento entre as camadas de grafeno, prejudicando a formação de caminhos condutores nos compósitos durante o processamento. Já no que diz respeito aos compósitos de SEBS contendo 7% em massa de NFC, a condutividade elétrica, para as condições de processamento avaliadas neste trabalho, é dependente da temperatura e tempo de mistura. Entretanto, a velocidade de rotação não resultou em alterações substanciais no valor de condutividade elétrica para estas misturas. Portanto, os parâmetros que se mostraram mais adequados de forma conjunta para a preparação de ambos os compósitos com maiores valores de condutividade elétrica foram temperatura de 230 °C, velocidade de rotação do misturador de 50 rpm e tempo total de mistura de 15 min.

A incorporação dos aditivos de GE e NFC na matriz de SEBS permitiu a obtenção de compósitos com condutividade elétrica 15 ordens de grandeza maiores do que a do SEBS puro. O aumento da fração mássica de aditivos levou a formação de uma rede condutora responsável pela elevação da condutividade elétrica dos compósitos. Os compósitos de SEBS/GE apresentam maiores limiares de percolação elétrico e reológico que os compósitos de SEBS/NFC.

A eficiência de blindagem eletromagnética aumenta com o acréscimo da fração mássica de aditivos condutores na matriz. Para os compósitos estudados, o mecanismo de atenuação de radiação eletromagnética por reflexão se mostrou predominante frente ao mecanismo de atenuação por absorção. Os compósitos de SEBS/GE apresentaram menor potencialidade para aplicações com finalidade de blindagem eletromagnética que os compósitos de SEBS/NFC.



## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realizar ensaios mecânicos e dinâmico-mecânicos para analisar a influência da incorporação dos aditivos nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos.

Estudar a dispersão dos aditivos de GE e NFC na matriz de SEBS a partir de ensaios de MET.

Realizar estudo de difração de Raios-X para verificar a expansão do GE.

Avaliar a eficiência de blindagem eletromagnética em compósitos com quantidades maiores de aditivos.

Realizar ensaios de blindagem com amostras de espessura maior que a utilizada neste estudo para verificar se o mecanismo de atenuação por absorção seria favorecido.



## REFERÊNCIAS

- ABREU, F. O. M. S.; FORTE. M. M. C. Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPEs. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 71-78, 2006.
- AL-SALEH, M. H.; SUNDARARAJ, U. An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends. **Composites**, v. 39, p. 284-293, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D412 - 06a(2013)**: Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension. 2006, 14 p. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D412.htm>>. Acesso em: 22 abr. 2013.
- ARAÚJO, R. G. **Compósitos PVC / nanotubos de carbono: Preparação e caracterização de propriedades Elétricas, térmicas e mecânicas**. 2010. 103 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.
- ASBURY CARBONS. **Expandable Flake Graphite**, [20--?] Disponível em: <<http://www.asbury.com/Expandable-Flake-Graphite.html>>. Acesso em: 08 jan. 2013.
- BARTON, R. L.; KEITH, J. M.; KING, J. A. Development and Modeling of Electrically Conductive Carbon Filled Liquid Crystal Polymer Composites for Fuel Cell Bipolar Plate Applications. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 10, p. 225-229, 2007.
- BOEHLE, M. et al. Exfoliated Graphite as a Filler to Enhance the Electromagnetic Interference Shielding of Polymers. **Journal of Scientific Conference Proceedings**, v. 2, p. 3-7, 2010.
- BROUERS, F. et al. AC properties of carbon black filled polymer blends. **Mat. Res. Soc. Symp.**, v. 411, 1996.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. 2007. 262 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

CARVALHO, A. J. F. Caracterização de Géis Termorreversíveis de SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2000.

CHEN, G. et al. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. **Letters to the Editor / Carbon**, v. 41, p. 579–625, 2003.

CHEN, G. et al. Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of nanocomposites. **Polymer engineering and science**, v. 41, n. 12, p. 2148- 2154, 2001.

CHUNG, D.D.L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. **Carbon**, v. 39, p. 279–285, 2001.

CHUNG, D.D.L. Review graphite. **Journal of materials science**, v. 37, p. 1475-1489, 2002.

DAS, N.C.; CHAKI, T.K.; KHASTGIR, D. Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites. **Carbon**, v. 40, p. 807–816, 2002.

FABRY, F.; FLAMANT, G.; FULCHERI, L. Carbon black processing by thermal plasma. Analises of the particle formation mechanism. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.2123-2132, 2000.

FELLER, J.-F.; PETITJEAN, E. Conductive polymer composites (CPC): Influence of pressing conditions, shear rate and temperature on electrical properties of poly(butylenes terephthalate)/poly(amide12-b-tetramethyleneglycol) – carbon black. **Macromol. Symp.**, v. 203, p. 309-314, 2003.

FITZER, E. et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. **Pure and Appl. Chem.**, v.67, n.3, p.473-506, 1995.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.

HADDADI-ASL, V.; MOHAMMADI, T. Effect of Processing Methods and Conditions on Properties of Conductive Carbon-Polyolefins Composite. **Iranian Polymer Journal**, v. 5, n. 3, p. 153-164, 1996.

HERD, C. R.; MCDONALD, G. C.; HESS, W. M. The use of skeletonization for the shape classification of carbon-black aggregates. **Rubber Chem. Technol.**, v.66 (4), p.491-509, 1993.

HOLDEN, G.; KRICHELDORF, H.; QUIRK, R. **Thermoplastic Elastomers**. 3 ed. Munich: Hanser, 2004.

HOLDEN, G; **Understanding Thermoplastic Elastomers**. Munich: Hanser, 2000.

HUANG, J. Carbon Black filled conducting polymers and polymer blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p. 299-313, 2002.

KALYON, D. M.; BIRINCI, E. Electrical conductivity of a graphite based composite as affected by the degree of mixedness of graphite in the elastomeric matrix. **Highly Filled Materials Institute**, [200-?]. Disponível em: <<http://www.hfmi.stevens-tech.edu/publications/170.PDF>>. Acesso em: 13 jul. 2012.

KASGOV, A.; AKIN, D.; DURMUS, A. Rheological behavior of cycloolefin copolymer/graphite composites. **Polym. Eng. Sci.**, p. 2645-2653, 2012.

KRAUSE, B; PÖTSCHKE, P; HÄUßLER, L. Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1505–1515, 2009.

KIM, H.; MACOSKO, C. W. Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, p. 3317-3327, 2008.

LEE, D. J. et al. Analysis of effective elastic modulus for multiphased hybrid composites. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 278–283, 2012.

LEVON, K.; MARGOLINA, A.; PATASHINSKY; A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends. **Macromolecules**, v. 26, p. 4061-4063, 1993.

LI, Y.-C.; CHEN, G.-H. HDPE/Expanded Graphite Nanocomposites Prepared Via Masterbatch Process. **Polymer Engineering And Science**, p. 882-888, 2007.

LU, W; LIN, H; CHEN, G. Nonuniversal Transport Behavior in Heterogeneous High-Density Polyethylene/Graphite Nanosheet Composites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 44, p. 1846–1852, 2006.

MARK, J. E. **Oxford Polymer Data Handbook**. USA: Oxford University Press, 1999.

MARKOV, A.; FIEDLER, B.; SCHULTE, K. Electrical conductivity of carbon black/fibres filled glass-fibre-reinforced thermoplastic composites. **Composites**, p. 1390-1396, 2006.

MARTINS, N. **Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética**. 2012. 89 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

MARTINS, R. R. **Blendas de elastômero termoplástico SEBS e polianilina: Preparação e avaliação das propriedades eletromecânicas**. 2008. 61 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

MATHEW, L. **Development of elastomeric hybrid composite based on synthesized nanosilica and short nylon fiber**. 2009. p. 284. Tese (Doutorado) - Department of Polymer Science and Rubber Technology, Cochin University of Science and Technology, Cochin, 2009.

MORENO, I. A. E. et al. Strain effect on the electrical conductivity of CB/SEBS and GP/SEBS composites. **Macromol. Symp.**, p. 361-368, 2009.

PADILHA JR., E. J.; ZARD, C. I. Comportamento mecânico e reológico de compósitos de polipropileno e fibras de bananeira: Influência do teor de fibra. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 5, n. 1, p. 10–16, 2010. Disponível em:<<http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/view/143/134>>. Acesso em: 09 jul. 2012.

PAVLOVSKY, S.; SIEGMANN, A. Chemical sensing materials. I. Electrically conductive SEBS copolymer systems. **Journal of applied polymer science**, v.113, p. 3322-3329, 2009.

PRAMA'NIK, P.K.; KHASTGIR, D.; SAHA, T.N. Conductive nitrile rubber composite containing carbon fillers: studies on mechanical properties and electrical conductivity. **COMPOSITES**, v. 23, n. 3, p. 183-191, 1992.

RAMÔA, S. D. A. S. **Nanocompósitos de montmorilonita/polipirrol: obtenção, caracterização e avaliação da viabilidade na utilização como aditivo condutor para ser incorporado em matriz de poliuretano termoplástico**. Qualificação de Doutorado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 91 p., 2013.

RAMÔA, S. D. A. S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de Carbono**. 2011. 140 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

ROTHON, R. N. **Particulate-Filled Polymer Composites**. 2 ed. UK: Rapra Technology Limited, 2003.

RUBIN, Z.; SUNSHINE, S. A., HEANEY, M. B. Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system. **The American Physical Society Physical Review B**, v. 59, n. 19, p. 12196-12199, 1999.

SACHDEV, V. K. et al. Electromagnetic Interference Shielding of Graphite/Acrylonitrile Butadiene Styrene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 1100–1105, 2011.

SAU, K. P.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR D. Electrical conductivity of carbon black and carbon fibre filled silicone rubber composites. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 258, n. 4496, p.11-17, 1998.

SENGERS, W.G.F. et al. Linear viscoelastic properties of olefinic thermoplastic elastomer blends: melt state properties. **Polymer**, v. 45, p. 8881-8891, 2004.

SOARES, B. G.; FERREIRA, A. J. B.; CAMARGO JR., S. Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 61-66, 1998.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. ed. 4. USA: John Wiley and Sons, 2006.

STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to Percolation Theory**. 2 ed. London: Taylor and Francis, 1994.

STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, v.3, n.4, p. 329-346, 1999.

THONGRUANG, W.; SPONTAK, R. J.; BALIK, C. M. Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber. **Polymer**, v. 43, p. 2279-2286, 2002.

WANG, J. et al. Rheological and electrical properties of carbon black-based poly(vinylidene fluoride) composites. **Polymer Engineering and Science**. DOI: 10.1002/pen.23519, 2013.

WENG, W-G et al. HDPE/expanded graphite electrically conducting composite. **Composite Interfaces**, v. 11, n. 2, p. 131–143, 2004.

WISSLER, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 142–150, 2006.

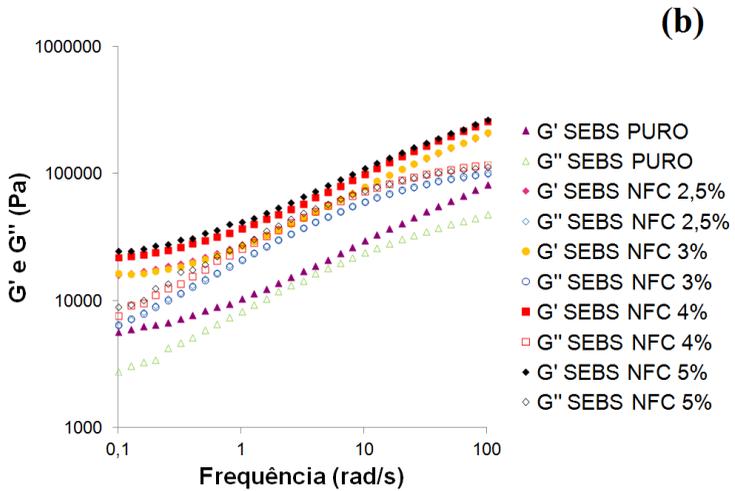
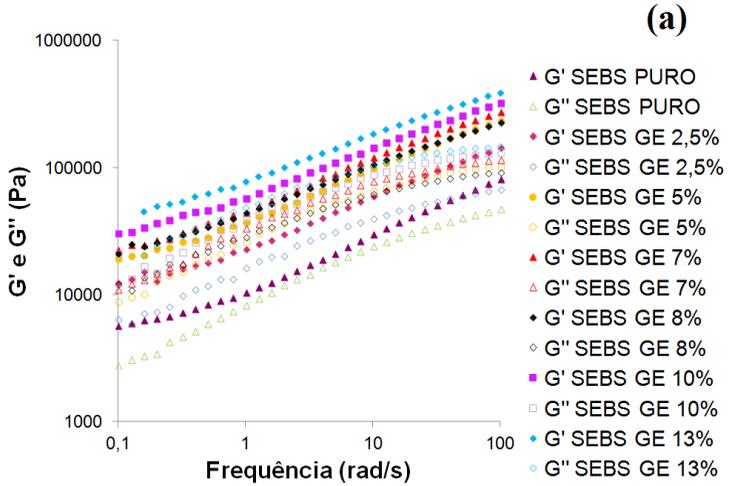
ZHANG, Q. et al. Electrical Conductivity and Rheological Behavior of Multiphase Polymer Composites Containing Conducting Carbon Black. **Polym. Eng. Sci.**, v. 48, p. 2090–2097, 2008.

ZHENG, W; WONG, S.-C. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 225–235, 2003.



## APÊNDICE A – Análise Reológica

Figura A - Curvas de  $G'$  e  $G''$  para os compósitos de (a) SEBS/GE e (b) SEBS/NFC em função da frequência.



Fonte: Desenvolvido pela autora.