

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

Nilda Martins

**MISTURAS FÍSICAS DE POLIPROPILENO COM ADITIVOS  
CONDUTORES: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

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 Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Florianópolis

2012

**Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da  
Universidade Federal de Santa Catarina**

**A ficha catalográfica é confeccionada pela Biblioteca  
Central.**

Tamanho: 7cm x 12 cm

**Fonte: Times New Roman 9,5**

**Maiores informações em:**

**<http://www.bu.ufsc.br/design/Catalogacao.html>**

**Nilda Martins**

**MISTURAS FÍSICAS DE POLIPROPILENO COM ADITIVOS  
CONDUTORES: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

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

**Florianópolis, 02 de Março de 2012.**

---

**Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.  
Coordenador – PGMAT/UFSC**

Banca Examinadora:

---

**Prof., Dr. Guilherme M. de Oliveira Barra,  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina**

---

**Prof., Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires,  
Universidade Federal de Santa Catarina**

---

**Prof., Dr. João Batista Rodrigues Neto,  
Universidade Federal de Santa Catarina /Campi/Ararangua**

---

**Prof., Dr. Valderes Drago,  
Universidade Federal de Santa Catarina**



**Aos meus pais, João e Elza,  
e a minha família amada!**



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pela excelente orientação e disponibilidade em ajudar. Sua postura como orientador é um exemplo a ser seguido! Ao Prof. Alosion Nelmo Klein, pela motivação, oportunidades e recepção que me ofereceu no LabMat.

Aos membros da banca, Alfredo Tiburcio Nunes Pires, João Batista Rodrigues Neto e Valderes Drago pela colaboração e pelas contribuições feitas a este trabalho.

Ao LabMat, funcionários e colegas, pelo incentivo, oportunidades e ajuda prestada. E aos meus colegas do laboratório de Polímeros e Compósitos pela ajuda rotineira no laboratório.

À empresa Tigre S/A por ter disponibilizado os equipamentos para a preparação dos compósitos, e ao funcionário Cristiano Dias pela disponibilidade em ajudar.

Ao Prof. Valderes Drago, e ao aluno e amigo André Teixeira, pelo auxílio e disponibilidade em ajudar com a realização das análises térmicas.

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

Ao prof. Gean Salmória, por gentilmente ter cedido o equipamento para a realização das análises termo mecânicas; e a colega de laboratório Sílvia Ramoa pela execução dos ensaios.

À Fernanda Coutinho Soares, pela amizade e discussões valiosas durante todo o período do mestrado.

À minha família, e as minhas amigas de sempre, Angela M. M. dos Santos e Ana Maria Basei, que mais uma vez fizeram-se presentes de forma significativa na minha vida.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, coordenadores, professores, funcionários e colaboradores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.





## RESUMO

Misturas poliméricas condutoras de eletricidade, à base de polipropileno (PP) aditivado com negro de carbono condutor (NC), negro de carbono modificado com polipirrol (PPy.NC), ou polipirrol (PPy), foram preparadas por mistura mecânica em um reômetro de torque e caracterizadas. Caracterizações dos materiais foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises térmicas (termogravimétrica (TG); calorimetria diferencial de varredura (DSC)), propriedades termodinâmicas (DMA), medidas de condutividade elétrica pelo método padrão quatro pontas e método do eletrômetro. Foi analisada a utilização dessas misturas como materiais capazes de blindar a radiação eletromagnética na faixa de frequência da banda X de microondas (8,2 a 12,4 GHz) através do uso de um guia de ondas retangular e um analisador de rede. Os aditivos influenciaram na estabilidade térmica, nos valores de condutividade e nos limiares de percolação das misturas preparadas. Os resultados mostram que as misturas atingem valores de condutividade elétrica próximos aos dos aditivos condutores, exceto as misturas preparadas com PP e PPy. Os compósitos obtidos com a adição de NC e PPy.NC apresentam menor limiar de percolação, (3,2 e 3 % em massa, respectivamente) quando comparados com as misturas preparadas com PPy (acima de 15% em massa). Em geral, as propriedades dielétricas e a eficiência de blindagem (EB) aumentaram com o aumento da concentração do aditivo condutor para a maioria das misturas. Entre os aditivos utilizados, o NC apresentou melhores resultados de EB, atingindo valores de - 27 dB, os quais viabilizam o uso como material atenuador de radiação eletromagnética.

**Palavras-chave:** Misturas poliméricas condutoras, polímeros intrinsecamente condutores, limiar de percolação, negro de carbono, polipirrol, polipropileno, materiais atenuadores de radiação eletromagnética e eficiência de blindagem.



## ABSTRACT

Electrically conducting polymer mixtures based on polypropylene (PP) and carbon black (CB), carbon black composite with polypyrrole (PPy.CB) and polypyrrole (PPy) fillers, were prepared by melt mixing process in a torque rheometer Brabender. The composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and dynamic mechanical analysis (DMA). The electrical conductive measurements were performed by both four-point and two-point probe methods. The electromagnetic properties in the microwave frequency range (8.2-12.4 GHz) were analyzed by using a rectangular waveguide and a network analyzer. The thermal stability, electrical conductivity and percolation thresholds were influenced by the fillers. The results show that all composites reached electrical conductivity values close to the conductive fillers, except the PP/PPy blends. The composites prepared with NC and PPy.NC have shown lower percolation thresholds (3.2 e 3 wt. % , respectively) than PPy blends (percolation thresholds higher than 15 wt. %). In general, for all composites and blends, the dielectric properties and shielding effectiveness (SE) increased with conductive component loading and decreased with frequency. The composite containing 15 wt% CB exhibits higher SE value ( -27 dB) , this result indicates that this composite can be used as effective electromagnetic interference shielding materials.

**Keywords:** Electrical conducting polymer composites, intrinsically conducting polymers, and percolation thresholds, carbon black, polypyrrole, polypropylene, electromagnetic interference shielding, shielding effectiveness



## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Variação da condutividade elétrica do compósito em função da % de aditivo condutor. Adaptado de MAMUNYA, 2002. ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2: Ilustração da matriz polimérica isolante com os aditivos condutores dispersos e a formação da rede condutora de eletricidade. a) Antes do limiar de percolação. b) Depois do limiar de percolação (MAMUNYA, DAVYDENKO, et al., 2002) .....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3: Diagrama mostrando a condutividade elétrica (<math>S.cm^{-1}</math>) de diferentes materiais e em qual classe se inserem: condutores, semicondutores e isolantes. Adaptado de (FROMMER, 1986).....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 4: Condutividade elétrica dos compósitos em função da quantidade de negro de carbono usada (MIYASAKA, WATANABE, et al., 1982) .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 5: Estrutura química da unidade de repetição do polipropileno. ....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 6: Espectro eletromagnético com frequências em Hz. (FAEZ e REZENDE, 2000) .....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 7: Atenuação da onda eletromagnética pela blindagem. Adaptado de (GEETHA e SATHEESH, 2009).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 8: Estrutura eletrônica do (a) polipirrol neutro, (b) polipirrol parcialmente dopado (c) e polipirrol totalmente dopado (SKOTHEIM A., 1998) .....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 9: Estrutura dos agregados de negro de carbono constituído de partículas primárias e a estrutura do grafite cristalino. Mark 2003, apud (SILVA, 2009). ....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 10: Estrutura química da unidade de repetição do PPy. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 11: Reator utilizado na síntese do polipirrol. (ECCO, 2011) .....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 12: Esquema utilizado nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas (ECCO, 2011). ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 13: (a) esquema de guia de ondas retangular e da amostra utilizados. (b) Esquema do posicionamento da amostra e as possíveis trajetórias da onda Onde <math>E_i</math>= energia incidente, <math>E_r</math>= energia refletida e <math>E_t</math>=energia transmitida ((SCHETTINI, A. R. A., 2011). ....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 14: Curvas de perda de massa em função da temperatura para os aditivos condutores: NC, PPy, NC e PPy. ....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 15: Curvas de perda de massa em função da temperatura para o PP puro e para misturas contendo 15% e 40% em massa de aditivos condutores. ....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 16: Derivada da Curva de decomposição térmica (DTG) do PP e das misturas. ....</i>	<i>55</i>

<i>Figura 17: Curvas de DSC para o PP puro e misturas de PP com 15 e 40% em massa de aditivos condutores .....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 18: Variação da <math>\tan \delta</math> em função da temperatura para o PP puro e as misturas preparadas. (a) PP/NC (b) PP/PPy.NC (c) PP/PPy .....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 19: Módulo de armazenamento em função da Temperatura para o PP puro e misturas preparadas. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 20: Imagem de MEV para os aditivos usados. a1) e a2) Negro de carbono, b1) e b2) negro de carbono/polipirrol, e c1) e c2) polipirrol .....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 21: Imagens de MEV para os compósitos de PP/NC. a) 3 % de NC. b) 6% de NC. c) 15 % de NC.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 22: Imagens de MEV para os compósitos de PP/PPy.NC. a) 3 % de PPy.NC b) 6% de PPy.NC c) 15 % de PPy.NC .....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 23: Imagens de MEV para a blenda de PP/PPy a) 10 % de PPy b) 25 % de PPy c) 40 % de PPy .....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 24: Imagens de MEV para a blenda de PP/PPy a) 30 % de PPy b) 40 % de PPy mostrando fases de PPy e de PP. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 25: Variação da condutividade em função da quantidade de aditivos .....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 26: Regressão linear da Equação 1, para as diferentes misturas preparadas. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 27: Variação da EB com a concentração de aditivos e com a frequência. (a) Misturas de PP/NC. (b) Misturas de PP/PPy.NC. (c) Misturas de PP/PPy .....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 28: Variação da constante dielétrica de armazenamento (<math>\epsilon'</math>) com a concentração de aditivos e com a frequência. (a) Misturas de PP/NC. (b) Misturas de PP/PPy.NC. (c) Misturas de PP/PPy. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 29: Variação da perda dielétrica (<math>\epsilon''</math>) com a concentração de aditivos e com a frequência. (a) Misturas de PP/NC. (b) Misturas de PP/PPy.NC. (c) Misturas de PP/PPy .....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 30 : Rede condutora formada: (a) no limiar de percolação, (b) logo acima do limiar de percolação, (c) acima do limiar de percolação, (d) bem acima do limiar de percolação (RAHAMA e KHASTGIR, 2011). ....</i>	<i>76</i>

## LISTA DE QUADROS

<i>Quadro 1: Propriedades do polipropileno. (FRIED, 1995) .....</i>	<i>32</i>
<i>Quadro 2: Possíveis mecanismos de polarização encontrados em materiais dielétricos. Fonte: (FOLGUERAS, 2005) e (SCHETTINI, A. R. A., 2011) .....</i>	<i>37</i>
<i>Quadro 3: Propriedades típicas do Polipropileno em estudo .....</i>	<i>45</i>
<i>Quadro 4: Parâmetros utilizados na preparação dos compósitos .....</i>	<i>47</i>
<i>Quadro 5: Composições utilizadas ( % em massa e em volume) das misturas realizadas .....</i>	<i>48</i>





## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1:Relação entre atenuação da radiação (EB) e a porcentagem de energia atenuada (FAEZ e REZENDE, 2000). .....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 2: Valores de Temperatura de fusão, entalpia de fusão e % de cristalinidade do PP e misturas poliméricas .....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 3: Valores da condutividade elétrica máxima alcançada com as misturas poliméricas. ....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 4: Valores encontrados para a concentração crítica (<math>f_p</math>) e o expoente crítico (<math>t</math>). ....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 5:Variação da <math>\tan \delta</math> com o aumento da quantidade de aditivos na matriz de PP. ....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 6: Composições, percentuais de potências transmitida, refletida e absorvida em relação à potência incidente (PI), na frequência de 10 GHz. ....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 7:Condutividade e % de Radiação eletromagnética atenuada para as misturas preparadas.....</i>	<i>75</i>



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A - absorção  
BPE - Polietileno ramificado  
d - Espessura da amostra  
DBSA - Ácido dodecil benzeno sulfônico  
DTG - Derivada da Curva de decomposição térmica  
EB - Eficiência de blindagem  
E<sub>i</sub> - Energia do campo elétrico incidente  
E<sub>T</sub> - Energia do campo elétrico transmitido  
I - Corrente elétrica  
EMI - Interferência eletromagnética  
K - Constante dielétrica do material  
LPE - Polietileno linear  
NC - Negro de carbono  
PPy.NC - Negro de carbono modificado com polipirrol  
NR - Borracha Natural  
P<sub>A</sub> - Potência absorvida  
PAni - Polianilina  
PIC - Polímero intrinsecamente condutor  
PMMA- Polimetilmetacrilato  
PP - Polipropileno  
PPt - Politiófenos  
PPy - Polipirrol  
P<sub>R</sub> - Potência refletida  
PS - Poliestireno  
P<sub>T</sub> - Potência transmitida  
R - Reflexão  
R<sub>M</sub> - Reflexão múltipla/interna  
S - Parâmetro S  
SBR - Borracha de Estireno-butadieno  
t - Expoente crítico  
tan δ - tangente delta  
T<sub>f</sub> - Temperatura de fusão  
TG - Análise Termogravimétrica  
T<sub>g</sub> - Temperatura de Transição vítrea  
TPU - Elastômero de poliuretano termoplástico  
V - Voltagem  
Z<sub>0</sub> - Impedância da onda do espaço livre  
 $\vec{b}$  - Vetor densidade de campo magnético

$\vec{d}$  - Vetor densidade de campo elétrico  
 $\mu'$  - Constante magnética de armazenamento  
 $\mu''$  - Constante magnética de perda  
 $\vec{B}$  - Campo magnético  
 $\vec{E}$  - Campo elétrico  
 $f_p$  - Fração de massa no limiar de percolação  
 $\mu$  - Permeabilidade magnética  
 $\epsilon''$  - Constante dielétrica de perda  
 $\epsilon'$  - Constante dielétrica de armazenamento  
 $\epsilon_0$  - Permissividade no espaço livre  
 $\epsilon_r$  - Permissividade relativa  
 $\epsilon$  - Permissividade elétrica  
 $E'$  - Módulo de armazenamento  
 $E''$  - Módulo de perda  
 $\rho$  - Resistividade Elétrica  
 $\sigma$  - Condutividade elétrica  
 $\sigma_0$  - Condutividade do aditivo/PIC  
 $\sigma_p$  - Condutividade da matriz polimérica  
 $\Omega$  - Ohm  
 $\Delta H$  - Variação da entalpia de fusão do PP 100% cristalino  
 $\Delta H_f$  - Variação da entalpia de fusão  
 $f$  - Fração mássica de aditivo

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
1.1	OBJETIVOS .....	24
1.1.1	Objetivo Geral .....	24
1.1.2	Objetivos específicos.....	24
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1	MISTURAS POLIMÉRICAS - BLENDA E COMPÓSITOS - CONDUTORAS DE ELETRICIDADE .....	25
2.1.1	Aditivos condutores de eletricidade .....	28
2.1.2	Matrizes poliméricas .....	30
2.1.2.1	Polipropileno (PP) .....	32
2.2	INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA (EMI) .....	33
2.2.1	Ondas eletromagnéticas e propriedades dielétricas .....	33
2.3	MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	39
2.3.1	Materiais dielétricos usados como MARE .....	40
2.3.1.1	Polímero intrinsecamente condutor: Polipirrol (PPy) .....	40
2.3.1.2	Carbono: Negro de Carbono .....	42
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
3.1	MATERIAIS.....	45
3.1.1	Polipropileno (PP).....	45
3.1.2	Aditivos condutores.....	45
3.2	MÉTODOS.....	46
3.2.1	Síntese do polipirrol .....	46
3.2.2	Preparação das Misturas .....	47
3.2.3	Caracterização microestrutural.....	48
3.2.4	Propriedades dinâmico-mecânicas (DMA). .....	49
3.2.5	Análises Térmicas: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	49
3.2.6	Medidas de condutividade elétrica .....	49

3.2.7	Propriedades eletromagnéticas.....	50
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>53</b>
4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) .....	53
4.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	55
4.3	PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS (DMA).....	57
4.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	60
4.5	ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DAS MISTURAS POLIMÉRICAS.....	64
4.5.1	Medidas de condutividade elétrica.....	64
4.5.2	Eficiência da blindagem eletromagnética .....	68
4.5.2.1	Medidas de EB versus Condutividade versus tipo de aditivo condutor.....	75
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em decorrência dos avanços tecnológicos há a necessidade do desenvolvimento de materiais que atendam adequadamente as propriedades exigidas para cada aplicação, que sejam fácil de processar e que tenham um baixo custo. Nesse contexto, os compósitos e blendas poliméricas vêm ganhando espaço para serem utilizados em diversas aplicações devido a possibilidade de ajustar as propriedades de um determinado polímero com a incorporação de materiais metálicos, cerâmicos e/ou outros polímeros de acordo com as condições de uso.

Na área de eletrônica, telecomunicações, telefonia celular, antenas de transmissão, entre outros, existe um grande interesse em desenvolver materiais com densidades menores do que materiais metálicos, baixo custo e capazes de absorver radiação eletromagnética para atenuar/evitar interferências eletromagnéticas que venham a causar defeitos em equipamentos usados nas áreas médica e radares de controle de tráfego aéreo. Para atender essa demanda, misturas físicas constituídas por uma matriz de um polímero isolante, em maior fração mássica, e uma fase dispersa formada por aditivos metálicos, cerâmicos e/ou polímeros intrinsecamente condutores, tem sido intensamente pesquisadas por associar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros isolantes com as propriedades elétricas e magnéticas do aditivo condutor.

Os aditivos condutores de eletricidade comumente utilizados na preparação de misturas poliméricas para aplicações de blindagem eletromagnética são: os metais (cobre, níquel, alumínio, ferrita), grafite (PANWAR e MEHRA, 2008), negro de carbono (RAHAMA e KHASTGIR, 2011), nanotubos de carbono (RAMÔA, 2011) e polímeros intrinsecamente condutores, como polipirrol (PPy)(WANG e JING, 2005), polianilina(MATHEW, KALAPPURA, *et al.*, 2010), etc.

Os metais e as ferritas ainda são largamente utilizados como materiais atenuadores de radiação eletromagnética devido à elevada condutividade e constantes dielétricas, as quais contribuem para alta eficiência de blindagem. No entanto, estes materiais tem se tornado um problema com a miniaturização dos aparelhos, principalmente devido à baixa resistência à corrosão e maior densidade quando comparados aos polímeros. Para suprir essas dificuldades estudos relacionados à incorporação de aditivos condutores, tais como: polímeros intrinsecamente condutores, fibras de carbono, nanotubos de carbono e

negro de carbono em matrizes poliméricas têm sido feitos. Alguns trabalhos reportados na literatura demonstraram que estes materiais tem um excelente potencial para utilização em blindagem eletromagnética (CHUNG, 2000), (GIBSON, 2010). (WANG, LI e YANG, 2001)

Dentro deste contexto, este trabalho visa a obtenção de misturas físicas de um polímero de uso geral, o polipropileno (PP), amplamente utilizado em aplicações na área da eletrônica e ou telecomunicações, com diferentes tipos e concentrações de aditivos condutores a partir da mistura mecânica em um reômetro de torque. Será também investigado o efeito da concentração dos aditivos condutores na condutividade elétrica, morfologia, propriedades dinâmico-mecânicas e eficiência de blindagem eletromagnética.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é obter e caracterizar misturas físicas de polipropileno (PP) com diferentes concentrações de aditivos condutores, tais como: negro de carbono condutor (NC), polipirrol (PPy) e negro de carbono modificado com polipirrol (PPy.NC) através de mistura mecânica em um reômetro de torque.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Investigar o efeito da concentração e tipo de aditivo incorporado na matriz de polipropileno na condutividade elétrica, limiar de percolação, propriedades viscoelásticas e microestrutura das misturas condutoras de eletricidade.

Avaliar a viabilidade de utilização dos compósitos de PP/NC, PP/PPy.NC e da blenda de PP/PPy para blindagem eletromagnética.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MISTURAS POLIMÉRICAS - BLENIDAS E COMPÓSITOS - CONDUTORAS DE ELETRICIDADE

Compósitos são definidos como uma mistura física de dois ou mais materiais, imiscíveis entre si, combinados para formar um novo material com propriedades diferentes dos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicas ou polímeros. Estes materiais são constituídos por duas ou mais fases as quais são separadas por uma interface distinta. Por outro lado, as blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros com diferentes estruturas químicas. As blendas podem ser miscíveis, quando formam uma única fase, ou imiscíveis quando apresentam duas ou mais fases distintas.

As blendas e compósitos poliméricos condutores de eletricidade são formados por uma matriz polimérica isolante, a fase contínua em maior quantidade, e uma segunda fase condutora dispersa na matriz. Quando a fase dispersa é um aditivo condutor como negro de carbono, nanotubo de carbono, níquel, grafite, etc., têm-se um compósito; quando a fase dispersa é um polímero intrinsecamente condutor (PIC), tal como a polianilina (PAni), polipirrol (PPy), politiofeno (PPT), entre outros; têm-se uma blenda polimérica.

A incorporação de aditivos condutores de eletricidade em um polímero isolante permite modificar a condutividade da matriz polimérica (MAZUMDAR, 2002), (HARPER, 2000). Essa classe de material tem aplicações em diversas áreas, como atenuadores de radiação eletromagnética (CHUNG, 2000) em componentes eletrônicos (RYBAK, BOITEUX, *et al.*, 2010), sensores (KONCAR, COCHRANE, *et al.*, 2009), (LI, THOSTENSON e CHOU, 2008), dissipadores de cargas, adesivos condutores (NOVÁK, KRUPA e CHODÁK, 2002), etc.

A obtenção de blendas e compósitos poliméricos condutores de eletricidade é comumente feita através da mistura do polímero isolante com aditivos condutores em um reômetro de torque ou extrusora. As propriedades das blendas e compósitos dependem de vários fatores, como a composição química e concentração de cada constituinte, a interação interfacial entre matriz e aditivo, e a morfologia da mistura (MÓCZÓ e PUKÁNSZKY, 2008).

Entre estes fatores, a fração em volume ou em massa dos constituintes presentes na mistura deve ser levada em consideração, pois

é somente a partir de uma concentração específica do aditivo condutor que a mistura apresentará um aumento de sua condutividade elétrica. Essa concentração crítica é chamada de limiar de percolação e é explicada pela teoria da percolação (STRÜMLER e GLATZ-REICHENBACH, 1999). Conforme exemplificado na Figura 1, para concentrações abaixo do limiar de percolação, a condutividade da mistura é igual à condutividade da matriz polimérica ( $\sigma_p$ ), da ordem de  $10^{-15}$  -  $10^{-17}$  S.cm<sup>-1</sup> para os polímeros isolantes (RAM, 1997). A partir de uma quantidade crítica específica ( $f_p$ ) do aditivo condutor ocorre um aumento significativo da condutividade elétrica da mistura. Nesta região, conhecida como região de percolação, as partículas do aditivo condutor ficam cada vez mais próximas ou em contato, formando uma rede tridimensional condutora na matriz polimérica, a qual é responsável pelo aumento substancial da condutividade elétrica do material (Figura 2) (MÓCZÓ e PUKÁNSZKY, 2008), (STRÜMLER e GLATZ-REICHENBACH, 1999), (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002).

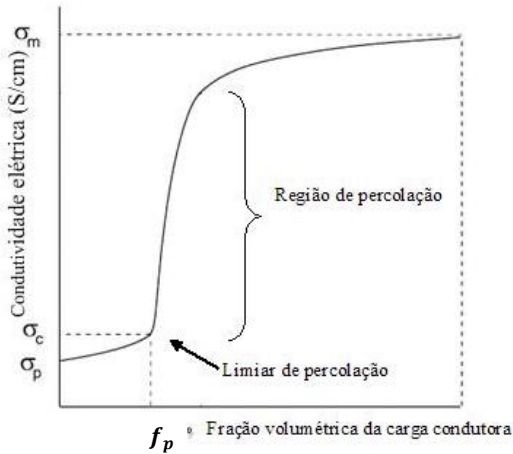


Figura 1: Variação da condutividade elétrica do compósito em função da % de aditivo condutor. Adaptado de MAMUNYA, 2002.

A Figura 2 exemplifica a formação da rede condutora dentro da matriz isolante. A Figura 2 a) mostra a microestrutura antes do limiar de percolação, ou seja, a matriz isolante com alguns aditivos dispersos na matriz. A Figura 2 b) apresenta a mistura após o limiar de percolação, mostrando a formação da rede condutora com a diminuição da distância entre os aditivos condutores.

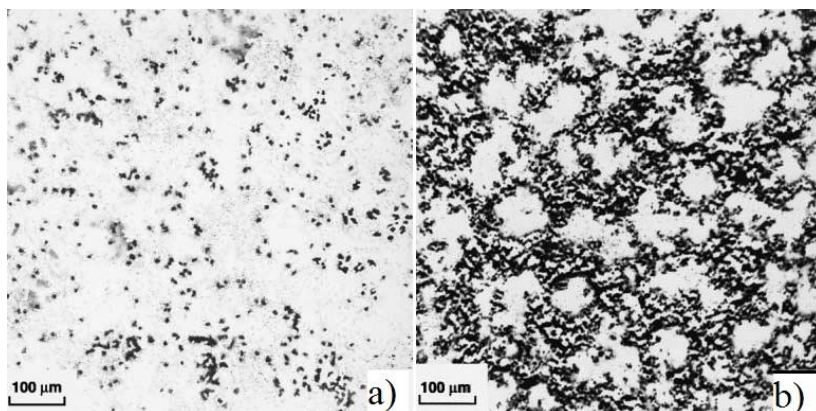


Figura 2: Ilustração da matriz polimérica isolante com os aditivos condutores dispersos e a formação da rede condutora de eletricidade. a) Antes do limiar de percolação. b) Depois do limiar de percolação (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002)

Existem diferentes modelos teóricos para calcular o limiar de percolação das misturas poliméricas (BABINEC S.J., 2000), (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002), (HUANG, 2002). Entre os modelos encontrados na literatura, os mais citados são o modelo clássico de percolação e o sistema de percolação dupla ou múltipla.

A percolação dupla ou múltipla ocorre em sistemas envolvendo dois polímeros imiscíveis entre si e um aditivo condutor. Nestes sistemas, o aditivo condutor tende a se localizar na interface dos polímeros ou preferencialmente em um dos polímeros (SUMITA e SAKATA, 1992), (BABINEC S.J., 2000), (FOULGER, 1999), (RAVATI, 2010) e (LEVON, MARGOLINA e PATASHINSKY, 1993).

Os sistemas que apresentam única percolação são normalmente formados por dois componentes, isto é, uma fase condutora que está continuamente distribuída em outra fase isolante. Para esse caso é usada a teoria clássica de percolação para calcular matematicamente o limiar de percolação.

Segundo a teoria clássica da percolação (LEVON, MARGOLINA e PATASHINSKY, 1993), a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) da mistura física do aditivo condutor e polímero é relacionada com a fração em massa ( $f$ ) dos aditivos ou PIC, conforme descrito na Equação 1.

Equação 1 
$$\sigma = c(f - f_p)^t$$

Onde,  $\sigma$  é a condutividade do compósito/blenda,  $c$  é uma constante ajustável pra cada sistema,  $f$  é a fração mássica de aditivo,  $f_p$  é a concentração crítica ( fração de massa no limiar de percolação), e  $t$  é um expoente crítico de condutividade que relaciona o número médio de contatos por partícula na concentração crítica.

Segundo literatura esse modelo matemático apresenta algumas limitações, pois não considera fatores importantes, como o formato do aditivo condutor, interação entre polímero/aditivo e interação entre aditivo/aditivo, no cálculo de  $f_p$  e de  $t$ . Sendo esses fatores desconsiderados no cálculo matemático, alguns trabalhos encontraram experimentalmente valores de  $f_p$  e  $t$  diferentes dos calculados matematicamente. (DAI, XU e LI, 2007),(BABINEC S.J., 2000), (LEVON, MARGOLINA e PATASHINSKY, 1993), (HUANG, 2002).

O limiar de percolação deve ser o menor possível para preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, não prejudicar o processamento e não aumentar o custo do material final. Esse objetivo pode ser alcançado através da escolha adequada dos componentes presentes, da fabricação e condições de processamento do compósito(SOARES e FERREIRA, 1998).

### 2.1.1 Aditivos condutores de eletricidade

As propriedades finais dos compósitos condutores de eletricidade são influenciadas pelo tamanho, formato, propriedades e a área superficial do aditivo condutor, da dispersão e distribuição das partículas da fase dispersa, e principalmente da concentração e compatibilidade entre as fases presentes (SILVA, 2009),(ROSNER, 2001), (STRÜMLER e GLATZ-REICHENBACH, 1999).

Os aditivos condutores de eletricidade comumente usados são níquel (HEINIG, KHARBANDA, et al., 2008), (MAMUNYA, DAVYDENKO, et al., 2002) (DANG, ZHANG e TJONG, 2004)(LEBEDEV, GEFLE e TKACHENKO, 2010)(PANDA, THAKUR e SRINIVAS, 2010), grafite (BERSHTEIN, EGOROVA, et al., 2002), (SRIVASTAVA, SACHDEV e MEHRA, 2007),(KRUPA e CHODÁK, 2001),(PANWAR, PARK, et al., 2010), cobre (DANG, ZHANG e TJONG, 2004), (MAMUNYA, DAVYDENKO, et al., 2002), negro de carbono (WANG, 2010) (ZHIJUN, XINGXIANG, et al., 2009), fibras e nanotubos de carbono (YAN, GAO, et al., 2009), (BARDASH, BOITEUX, et al., 2008),(ZHANG, DEGHANI-SANIJ e

& BLACKBURN, 2007), (LI, THOSTENSON e CHOU, 2008) entre outros. O uso de polímeros intrinsecamente condutores, como aditivos condutores para serem incorporados em matrizes de polímeros isolantes, vem despertando o interesse de inúmeros pesquisadores devido à suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas semelhantes aos metais associada a baixa densidade dos polímeros. Estes materiais apresentam uma estrutura constituída por ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia e possuem elétrons  $\pi$  que podem ser facilmente retirados (dopagem tipo-P) ou adicionados (dopagem tipo-N). Os polímeros conjugados são geralmente materiais isolantes, porém a partir do processo oxi-redução, que pode ser feito eletroquimicamente ou quimicamente, a condutividade elétrica desses materiais pode aumentar várias ordens de grandeza. Por exemplo, o poliacetileno, primeiro PIC descoberto, pode ter sua condutividade elétrica aumentada em dez ordens de grandeza, quando dopado com iodo (CHIANG, 1977). Outros processos, tais como, fotodopagem, dopagem por injeção de cargas ou por protonação são encontrados na literatura (MACDIARMID, 2001). Entre os polímeros condutores, a polianilina (PAni), o polipirrol (PPy) e o politiofeno (PPt) (LUZ, BROCCENSCHI, *et al.*, 2006) vem sendo largamente utilizados devido a facilidade de síntese, estabilidade ambiental e térmica e propriedades que podem ser controladas através do processo de dopagem (FROMMER, 1986). A Figura 3 ilustra os valores de condutividade elétrica de alguns aditivos condutores, de polímeros isolantes, PIC e a classificação diferentes materiais.

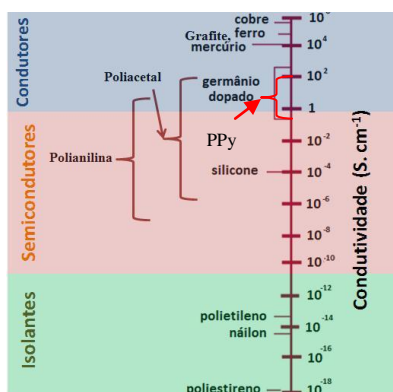


Figura 3: Diagrama mostrando a condutividade elétrica ( $S \cdot cm^{-1}$ ) de diferentes materiais e em qual classe se inserem: condutores, semicondutores e isolantes. Adaptado de (FROMMER, 1986)

O formato do aditivo condutor possui uma importante função no fenômeno de percolação, isto é, quanto maior for a razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) do aditivo condutor menor será a quantidade necessária para atingir o limiar de percolação. Dependendo da matriz, do processo de mistura e do tipo de aditivo condutor usado, o limiar de percolação pode variar de 0,01 a 10 %, 0,25 a 6 % e 5 a 35% em volume para compósitos contendo como aditivos condutores nanotubos de carbono, fibras de carbono e partículas esféricas de negro de carbono, respectivamente (BREUER e SUNDARARAJ, 2004).

A escolha adequada do aditivo condutor e da matriz polimérica exerce influência nas propriedades do compósito.

### 2.1.2 Matrizes poliméricas

Na literatura são encontrados vários estudos de compósitos condutores que utilizam diversas matrizes poliméricas, desde os *commodities*, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC)(MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002); os polímeros de engenharia, como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) até os termofixos, como as resinas epóxi e elastômeros (DAI, XU e LI, 2007), (YUAN e WU, 2010),(HUANG, 2002), (YUAN e WU, 2010), (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002).

O limiar de percolação e a condutividade final das misturas poliméricas são influenciadas pela matriz utilizada, devido a interação entre o aditivo e o polímero, que dependem da viscosidade, polaridade e cristalinidade da matriz. Esses fatores determinam a maneira como o aditivo condutor se dispersa e distribui na matriz polimérica, formando os caminhos de condução (HUANG, 2002)(TABELLOUT, FATYEYEVA, *et al.*, 2005).

Segundo Miyasaka (MIYASAKA, WATANABE, *et al.*, 1982), para compósitos poliméricos contendo negro de carbono condutor, quanto maior a polaridade da matriz polimérica (tensão superficial) maior será o limiar de percolação. A Figura 4 ilustra o efeito da estrutura química da matriz polimérica no limiar de percolação e condutividade elétrica de diferentes compósitos condutores de eletricidade contendo como matriz o Polietileno linear (LPE), Polipropileno (PP), Polietileno ramificado (BPE), Poliestireno (PS),

Náilon 6, Polimetilmetacrilato (PMMA), Borracha Natural (NR) e Borracha de Estireno-butadieno (SBR).

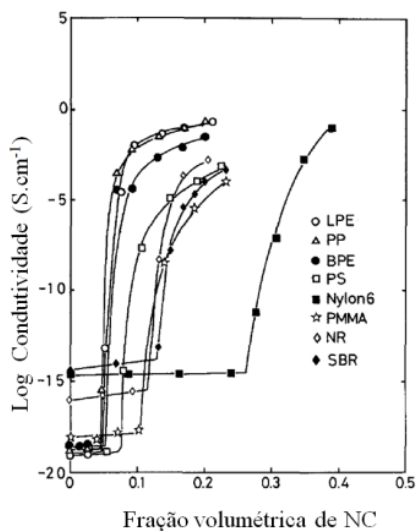


Figura 4: Condutividade elétrica dos compósitos em função da quantidade de negro de carbono usada (MIYASAKA, WATANABE, et al., 1982)

De um modo geral, quanto maior a viscosidade da matriz polimérica maior é a taxa de cisalhamento usada no processo de mistura para que ocorra uma boa distribuição do aditivo. Nesse caso, quando o aditivo condutor for o negro de carbono, maior será o limiar de percolação, pois os aglomerados de negro de carbono acabam se desagregando e conseqüentemente, uma concentração mais alta de aditivo é necessária para a formação de caminhos condutores (ZHANG, DEGHANI-SANIJ e & BLACKBURN, 2007).

Em polímeros amorfos que possuem uma única fase, os aditivos condutores dispersam-se uniformemente na matriz, já nos polímeros semicristalinos os aditivos condutores tendem a se concentrar na região amorfa e um menor limiar de percolação é obtido. Esse fato pode ser exemplificado por Huang, 2002 (HUANG, 2002). Este autor demonstrou que compósito de negro de carbono em matriz de polipropileno com grau de cristalinidade maior que 80% possui menor limiar de percolação (2 % em volume) do que o compósito contendo

negro de carbono e copolímero de etileno octeno (5 % em volume) com grau de cristalinidade de 15%.

### 2.1.2.1 Polipropileno (PP)

O polipropileno isotático é um dos polímeros mais usados no cotidiano, encontrando aplicações desde embalagens e recipientes para alimentos e remédios, equipamentos médicos-cirúrgicos, utilidades domésticas e autopeças (para-choques, lanternas, ventiladores, etc). Essa variedade de aplicação ocorre devido à sua facilidade de processamento, ao baixo custo e as propriedades mecânicas. O PP pertence a mesma família do polietileno, mas devido a presença do grupo lateral metila (CH<sub>3</sub>) (Figura 5) apresenta maiores temperatura de fusão e de transição vítrea, um menor grau de cristalinidade, e maior resistência mecânica, rigidez e fragilidade quando comparado ao polietileno (FRIED, 1995),(RAM, 1997). A condutividade volumétrica do PP é menor que 10-17 S.cm-1. Algumas propriedades do PP estão citadas no Quadro 1.

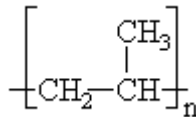


Figura 5: Estrutura química da unidade de repetição do polipropileno.

Propriedades	Valores
Resistência à tração	31- 41 MPa
Módulo de elasticidade	1.10 - 1.55 GPa
Deformação até a ruptura	100 - 600 %
Temperatura de fusão cristalina	165 °C - 170 °C
Temperatura de transição vítrea	- 10 - - 20°C

Quadro 1:Propriedades do polipropileno.(FRIED, 1995)

De acordo com o catalisador utilizado na síntese o PP pode apresentar diferentes taticidade. No caso do PP isotático, os grupos laterais (CH<sub>3</sub>) estão dispostos no mesmo lado da cadeia principal, apresenta cristalinidade na ordem de 50 -80 % e excelentes propriedades físico-químicas(CANEVAROLO JR., 2006).



## 2.2 INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA (EMI)

A interferência eletromagnética ocorre quando ondas eletromagnéticas indesejáveis afetam o sinal, interrompendo ou prejudicando o funcionamento, de um equipamento. Um exemplo simples do cotidiano de EMI é o ruído na imagem de televisores quando há um liquidificador ligado na mesma rede. O crescente e inovador setor industrial dos materiais eletrônicos, principalmente na área de telecomunicações, utiliza atualmente, e em grande escala, equipamentos que emitem radiação na faixa das microondas na vida cotidiana do homem que podem gerar EMI em diversos equipamentos. Essa EMI é indesejada em vários setores, principalmente no aeronáutico e hospitalar, pois prejudica o funcionamento de radares utilizados para prevenir acidentes aéreos e equipamentos que estão monitorando ou dando suporte a vida dos pacientes nos hospitais (CABRAL, 2002), (DIAS, SILVA, *et al.*, 2000). A Figura 6 mostra um espectro com as faixas de frequência e onde são usadas.

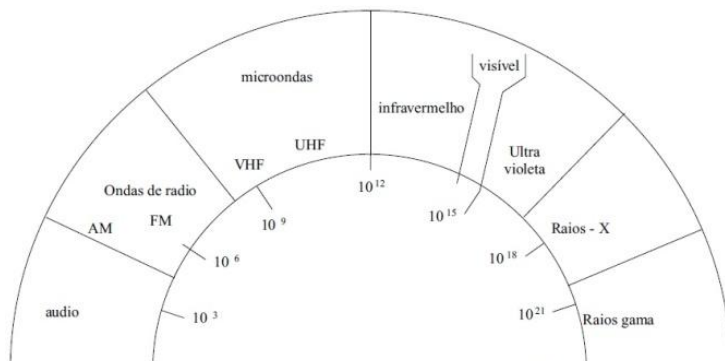


Figura 6:Espectro eletromagnético com frequências em Hz. (FAEZ e REZENDE, 2000)

### 2.2.1 Ondas eletromagnéticas e propriedades dielétricas

Uma onda eletromagnética consiste em um campo magnético ( $\vec{B}$ ) e um campo elétrico ( $\vec{E}$ ), perpendiculares entre si, que se propaga perpendicular a esses campos de uma região para outra no espaço, mesmo quando não existe nenhuma matéria entre essas regiões. Como essas ondas se espalham ou se irradiam para fora da fonte de onde o

sinal é emitido pode-se usar a expressão “radiação eletromagnética” com o mesmo sentido de ondas eletromagnéticas (YOUNG e FREEDMAN, 2004).

Quando uma onda eletromagnética atinge um determinado material, três fenômenos de interação entre a energia da onda e o material podem ocorrer: a reflexão total ou parcial, a absorção, ou transmissão da energia da onda, e o que define esse comportamento são as propriedades do material. Quando ocorre transmissão não há interação entre a onda incidente e o material, e nesse caso toda a radiação é transmitida. As outras interações, absorção e reflexão, atenuam a radiação eletromagnética.

Para eliminar ou atenuar os níveis de radiação eletromagnética é utilizado a blindagem eletromagnética, uma espécie de proteção que impede a livre passagem de ondas eletromagnéticas. A Figura 7 exemplifica a interação/atenuação de uma onda eletromagnética com um material de blindagem.

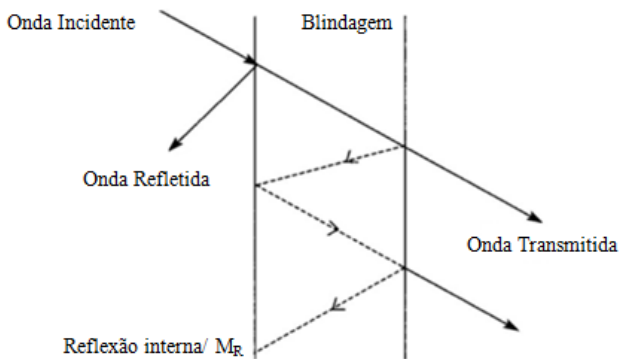


Figura 7: Atenuação da onda eletromagnética pela blindagem. Adaptado de (GEETHA e SATHEESH, 2009)

O mecanismo de blindagem por reflexão ocorre em materiais que apresentam aditivos condutores livres que refletem a maior parte da energia da onda na superfície, são os materiais condutores como os metais. O mecanismo de reflexão múltipla refere-se às reflexões internas nas interfaces dos meios envolvidos que tem impedâncias diferentes; esse efeito é pronunciado para materiais com alta área superficial como materiais porosos, espumas ou um compósito contendo aditivos com alta área superficial.

O terceiro mecanismo de blindagem ocorre quando há absorção da radiação pelo material, nesse caso o material deve apresentar dipolos elétricos ou magnéticos que possibilitam a conversão da energia incidente em energia térmica. Este fenômeno ocorre com materiais dielétricos, foco desse estudo. Para que os materiais dielétricos atuem como absorvedores de radiação eletromagnética é necessário que haja equilíbrio entre as propriedades de condutividade elétrica, fator de perdas dielétricas e a profundidade de penetração da onda no material (CHUNG, 2000) (FOLGUERAS, 2005).

As características das ondas eletromagnéticas são determinadas pelas propriedades dos meios na qual se propagam, sendo as mais importantes a condutividade elétrica, a permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) e permeabilidade magnética ( $\mu$ ). A ( $\epsilon$ ) e ( $\mu$ ) estão relacionadas com os vetores densidade de campo elétrico ( $\vec{d}$ ) e densidade de campo magnético ( $\vec{b}$ ) pela Equação 2 e Equação 3 respectivamente.

$$\text{Equação 2} \quad \vec{d} = \epsilon \vec{E}$$

$$\text{Equação 3} \quad \vec{b} = \mu \vec{H}$$

A permissividade elétrica do material está relacionada com o armazenamento e perda de energia conforme Equação 4.

$$\text{Equação 4} \quad \epsilon = \epsilon' - \epsilon''j$$

A capacidade do material em armazenar energia sob a aplicação de um campo elétrico é representada pela componente real da equação, ( $\epsilon'$ ) e está relacionada com a constante dielétrica ( $K$ ) do material;  $\epsilon'$  é também comumente chamada de constante dielétrica ou constante dielétrica de armazenamento.  $\epsilon'$  é uma medida da facilidade com a qual o material dielétrico (sob um campo elétrico) é capaz de orientar seus dipolos com o campo, armazenando assim a energia elétrica. O ( $\epsilon''$ ), também conhecido como componente complexo, permissividade imaginária ou constante dielétrica de perda, representa as perdas de energias, e é proporcional à quantidade de energia elétrica dissipada pelas moléculas. A constante dielétrica de um material é equivalente a permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ) conforme Equação 5. Onde  $\epsilon_0$  é a permissividade no espaço livre ( $8,854 \times 10^{-12}$  F/m).

Equação 5 
$$k = \varepsilon_r = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}$$


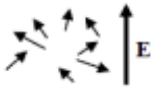

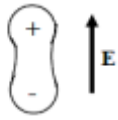

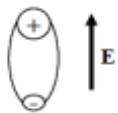
Um fator também utilizado no estudo da permissividade de materiais é a tangente/fator de perda (Equação 6), que determina a razão entre a capacidade de perda dielétrica pela energia estocada pelo material e representa a velocidade com que a energia é dissipada do material como resultado da polarização.

Equação 6 
$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Os materiais dielétricos possuem cargas dominantes positivas e negativas em seus átomos e moléculas que são mantidas na mesma posição, ou seja, são impedidas de mover-se livremente pelo material, devido as forças atômicas e moleculares (BALANIS, 1989). No entanto quando um campo elétrico é aplicado ocorre a formação de vários dipolos elétricos, orientados no mesmo sentido do campo aplicado, que permitem o material armazenar energia elétrica. Nestes materiais, além do armazenamento de energia, deverá ocorrer também a dissipação da energia armazenada (FOLGUERAS, 2005).

A polarização total de um dielétrico pode ocorrer em função de quatro fontes de deslocamento de cargas: Polarização dipolar, Polarização atômica (iônica ou molecular), Polarização eletrônica, e Polarização interfacial. A polarização dipolar, atômica e eletrônica nos materiais dielétricos pode ser produzida pelos mecanismos apresentados no Quadro 2.

Os processos de polarização eletrônica, iônica e de dipolos acontecem devido às cargas ligadas localmente a átomos e moléculas, entretanto pode ocorrer outro tipo de polarização devido as cargas que se movem dentro do material dielétrico. Quando portadores de cargas livres são impedidos de se movimentarem pelo material aprisionando-se nas interfaces têm-se o surgimento da polarização interfacial. A polarização interfacial, ou deslocamento de cargas espaciais como também é conhecida, surgem nas descontinuidades de fase, materiais diferentes, vazios e impurezas, e ocorre devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões (SILVA, 2009). No caso, em estudo devido as diferentes propriedades do aditivo condutor e matriz polimérica.

Mecanismo	Sem campo aplicado	Com a aplicação do campo	Descrição
Polarização dipolar			Na ausência de campos os dipolos permanentes ficam distribuídos aleatoriamente e com a aplicação de um campo elétrico se orientam na mesma direção do campo
Polarização atômica (iônica ou molecular)			A aplicação de um campo elétrico causa o deslocamento dos íons de suas posições de equilíbrio. Mecanismo presente nos materiais que apresentam íons positivos e negativos, por exemplo, cloreto de sódio
Polarização eletrônica			Ocorre na maioria dos materiais e atua no sentido de deslocar o núcleo do átomo em relação ao centro atômico.

Quadro 2: Possíveis mecanismos de polarização encontrados em materiais dielétricos. Fonte: (FOLGUERAS, 2005) e (SCHETTINI, A. R. A., 2011)

Da mesma forma como para a permissividade elétrica, defini-se a permeabilidade magnética (Equação 7) onde os componentes real ( $\mu'$ ) e imaginário ( $\mu''$ ) estão relacionados com as energias armazenadas e as perdas respectivamente.

Equação 7 
$$\mu = \mu' - \mu''j$$

A eficiência de blindagem (EB), em decibéis (dB), representa a quantidade de radiação eletromagnética que é atenuada por um material; e corresponde a soma dos fenômenos de absorção (A), reflexão (R) e reflexão múltipla/interna ( $R_M$ ), portanto  $EB = A + R + R_M$ . Essa relação pode ser expressa como a razão entre a energia do campo elétrico transmitido ( $E_T$ ) e a energia do campo elétrico incidente ( $E_i$ ) dado pela

Equação 8. A Tabela 1 apresenta valores da eficiência de blindagem, e a porcentagem de energia atenuada pelo material.

$$\text{Equação 8} \quad \text{EB} = 20 \log \left( \frac{E_T}{E_I} \right)$$

Tabela 1: Relação entre atenuação da radiação (EB) e a porcentagem de energia atenuada (FAEZ e REZENDE, 2000).

Eficiência de blindagem (EB)	% da Energia Atenuada
0	0
-3	50,00
-5	68,38
-7	80,05
-10	90,00
-13	94,99
-15	96,90
-20	99,00
-25	99,68
-28	99,84
-30	99,90
-40	99,99

A atenuação da radiação depende das propriedades e espessura/geometria do material usado na blindagem, da frequência do sinal e a distância entre a fonte do sinal e o material atenuador (SCHETTINI, A. R. A., 2011), (Dias, 2000 apud (SCHETTINI, A. R. A., 2011)). Eficiências de blindagem na faixa de -20 - -30 dB são consideradas aceitáveis para a maioria das aplicações industriais (SOHI e KHASTGIR, 2011), já para aplicações militares é requerido EB na ordem de -80 - -100 dB (JOO e EPSTEIN, 1994).

A eficiência de blindagem e a condutividade são relacionadas pela Equação 9 segundo COLANERI e SHACKLETTE, 1992; e MOHANRAJ et al., 2006 apud (SCHETTINI, A. R. A., 2011).

Equação 9 
$$EB = 20 \log \left( 1 + \sigma d \frac{Z_0}{2} \right)$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $d$  é a espessura da amostra, e  $Z_0$  é a impedância da onda do espaço livre ( $377 \Omega$ ).

Esta equação demonstra que a EB é proporcional à condutividade do material, no entanto para um material atuar como absorvedor da radiação, ele necessita de valores de condutividades intermediários, pois caso a condutividade do material seja muito alta, o material vai refletir em vez de absorver a energia, como ocorre nos metais. Portanto, a combinação das propriedades dielétricas do material definirá a sua eficiência na blindagem eletromagnética.

### 2.3 MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) (GEETHA e SATHEESH, 2009) vem sendo cada vez mais utilizados para eliminar ou atenuar os níveis de radiação eletromagnética. Estes materiais geralmente absorvem a radiação na faixa de frequência de 10 MHz a 100 GHz.(FAEZ e REZENDE, 2000).

Os materiais absorvedores de radiação são dielétricos e/ou magnéticos e podem converter energia eletromagnética em energia térmica. Os absorvedores dielétricos podem ser obtidos a partir da incorporação de aditivos condutores como o negro de carbono, grafite, PIC ou partículas de metal em uma matriz polimérica; e os absorvedores magnéticos pela adição de aditivos com características magnéticas, por exemplo, ferritas (DIAS, SILVA, *et al.*, 2000), (GEETHA e SATHEESH, 2009).

A escolha dos materiais utilizados ocorre de acordo com a frequência utilizada; geralmente são usados materiais densos compostos por uma única fase, por exemplo materiais magnéticos como ferrita, quando a absorção ocorre em uma larga faixa de frequência. E materiais compostos por pelo menos duas fases, que é o caso dos compósitos poliméricos condutores, na qual cargas com propriedades magnéticas ou dielétricas são dispersas numa fase isolante. Nesse caso a aplicação será utilizada em frequências de acordo com as propriedades dielétricas obtidas (FAEZ e REZENDE, 2000).

Atualmente materiais metálicos e ferritas ainda são os mais utilizados para blindagem eletromagnética devido a alta condutividade dos mesmos. No entanto, estes materiais tem se tornado um problema com a crescente miniaturização dos aparelhos, principalmente pela maior densidade dos metais, quando comparado aos polímeros, e a corrosão dos mesmos. Para suprir essas dificuldades estudos com polímeros intrinsecamente condutores e os compósitos poliméricos aditivados com materiais a base de carbono têm sido feito, apresentando um excelente potencial de aplicação nessa área (CHUNG, 2000), (GIBSON, 2010).

### 2.3.1 Materiais dielétricos usados como MARE

#### 2.3.1.1 Polímero intrinsecamente condutor: Polipirrol (PPy)

O PPy é um dos polímeros intrinsecamente condutores mais estudados em função do alto potencial para aplicação em dispositivos elétricos e eletrocromicos devido principalmente as suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas, associadas à facilidade de síntese, alta estabilidade térmica, além de boa estabilidade química em condições ambiente (WANG, LI e YANG, 2001), (GNIADK, 2010). A Figura 8 mostra a estrutura do polímero no estado neutro, parcialmente dopado e dopado.

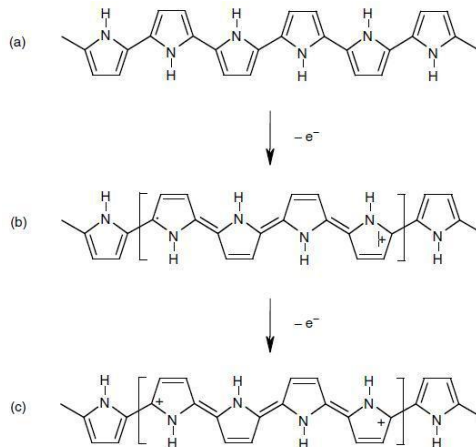


Figura 8: Estrutura eletrônica do (a) polipirrol neutro, (b) polipirrol parcialmente dopado (c) e polipirrol totalmente dopado (SKOTHEIM A., 1998)



A condutividade do PPy depende fortemente do processo de obtenção e agentes oxidantes utilizados, valores típicos encontrados na literatura variam de  $0.57 - 90 \text{ S cm}^{-1}$  (WANG, LI e YANG, 2001), (KANG e GECKELER, 2000). Mas há autores que citam que o PPy dopado pode alcançar valor de condutividade elétrica de  $600 \text{ S.cm}^{-1}$  (FAEZ, REIS, *et al.*, 2000). O processo de dopagem envolve a oxirredução do sistema de elétrons  $\pi$  da cadeia polimérica, passando-se de um estado isolante para um estado condutor.

A condutividade nos PIC é governada pelos transportes intermolecular, intramolecular e interpartículas. O fator limitante no processo de condução está relacionado com a mobilidade dos portadores de cargas, portanto qualquer mudança estrutural afetará as propriedades condutoras (FAEZ e REZENDE, 2000).

Esses materiais apresentam dificuldades de processamento e baixa resistência mecânica, o que restringe o uso comercial. Para contornar essas limitações tem sido feito misturas físicas entre PPy (fase dispersa) e polímeros isolantes (matriz isolante) (WANG, LI e YANG, 2001).

Em algumas misturas de polipirrol com polímero isolantes preparadas em extrusoras ou misturadores internos pode ocorrer o efeito da desdopagem devido a degradação térmica do polímero condutor, reduzindo assim a condutividade elétrica do compósito (AVLYVANOVA, 1999). Algumas alternativas são encontradas para evitar a redução da condutividade elétrica de compósitos poliméricos durante o processamento, entre elas, podem-se citar a utilização de ácidos protônicos funcionalizados e a modificação de um determinado aditivo com o polímero condutor, como por exemplo, negro de carbono condutor modificado superficialmente com polipirrol (MALMONGE e MATTOSO, 2000), (SANTOS, MATTOSO e DEFÁCIO, 2001). Neste último caso, é possível obter compósitos, usando uma matriz polimérica isolante e o negro de carbono/polipirrol como aditivo condutor, com excelentes propriedades mecânicas sem comprometer as propriedades elétricas e processabilidade do compósito obtido.

O PPy, assim como os PIC de modo geral, apresentam potencial para aplicações de EMI, pois é possível variar a formulação do material e obter diferentes propriedades dielétricas inferindo na quantidade de absorção. A primeira aplicação do PPy na blindagem eletromagnética foi feita por Yoshino, 1985, apud (WANG e JING, 2005). Desde então inúmeras pesquisas visam o PPy como atenuador da radiação eletromagnética.

Admiti-se que valores de condutividade na faixa de  $10^{-2}$  e  $10^2$  S.cm<sup>-1</sup> já são suficientes em aplicações para blindagem eletromagnética (CHUNG, 2004),(FAEZ e REZENDE, 2000). No entanto, a condutividade não é o único fator a ser levado em consideração; a eficiência de blindagem eletromagnética depende também da concentração, dispersão, distribuição da fase condutora na matriz polimérica, e a interação do polímero condutor com a radiação de onda eletromagnética incidida na blenda (ECCO, 2011), (RAHAMA e KHASTGIR, 2011).

### 2.3.1.2 Carbono: Negro de Carbono

O carbono está presente na natureza, nas espécies vivas e também nos resíduos fósseis destes. É encontrado em pelo menos sete formas alotrópicas com estrutura cristalina na natureza: grafite (alfa e beta), diamante, lonsdaleíta (diamante hexagonal), caoíta, carbono e os fullerenos. Existem também formas alotrópicas que são amorfas, ou que possuem um baixo grau de cristalinidade; entre estas estão o negro de carbono, o carvão comum (de uso doméstico como combustível em churrasqueiras, na fabricação de filtros etc.) e o coque, usado em siderúrgicas. Cada uma destas formas tem um conjunto específico de propriedades físico-químicas(PEIXOTO, 1997).

O negro de carbono, do inglês carbon black, também é conhecido como negro de fumo. É constituído por partículas extremamente finas, grande área superficial, tamanho das partículas variando entre 10-500 nm que são obtidas por decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de derivados de petróleo e gás natural ou de compostos orgânicos como hidrocarbonetos.

A condutividade elétrica do negro de carbono depende da sua estrutura, área superficial, composição da superfície e da presença de grupos funcionais(PANTEA, DARMSTADT, *et al.*, 2003). A estrutura do negro de carbono condutor é constituída de agregados formados por pequenas esferas conhecidas como partículas primárias que são formadas por minúsculas pilhas de grafite (Figura 9) (SILVA, 2009).O número de partículas por agregado e o formato do agregado afetam o grau de condutividade do negro de carbono e, conseqüentemente, a condutividade do compósito(ZHANG, DEHGHANI-SANIJ e & BLACKBURN, 2007).

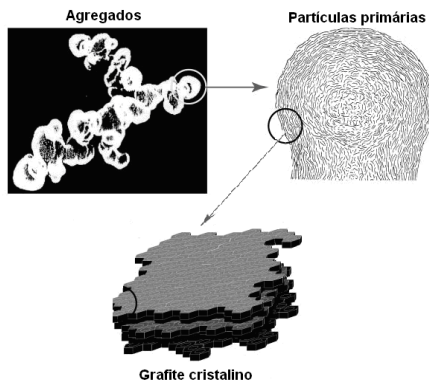


Figura 9: Estrutura dos agregados de negro de carbono constituído de partículas primárias e a estrutura do grafite cristalino. Mark 2003, apud (SILVA, 2009).

O negro de carbono pode ser utilizado como reforço em materiais poliméricos, como pigmento e também pode ser utilizado para melhorar as propriedades elétricas de materiais poliméricos, por possuir condutividade da ordem de  $0,1$  e  $2 \text{ S.cm}^{-1}$  (SILVA, 2009), (MONTENEGRO e PAN, 1998). Além de atualmente ser usado como centro absorvedor dielétrico de radiação eletromagnética devido às suas propriedades físicas, como área superficial e condutividade, e por apresentar altas perdas dielétricas, quando comparado a outros materiais carbonosos, como grafite e fibra de carbono (SCHETTINI, A. R. A., 2011).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Polipropileno (PP)

O PP homopolímero H201 da Brasken utilizado neste trabalho é indicado para moldagem por injeção e extrusão de fibras. As propriedades deste polímero estão indicadas no Quadro 3.

<b>Propriedades típicas do PP H201</b>	
Índice de Fluidez	20 g/10 min
Densidade	0,905 g/cm <sup>3</sup>
Resistência à Tração no Escoamento	35 MPa
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	154 °C

Quadro 3: Propriedades típicas do Polipropileno em estudo

##### 3.1.2 Aditivos condutores

O negro de carbono condutor utilizado foi o Printex® XE 2-B, da Evonik Industries. Segundo informações do fornecedor, o NC é de alta estrutura, apresentando densidade média de 1,8 g/cm<sup>3</sup>, tamanho médio da partícula de 30 nm e condutividade elétrica de 2 S.cm<sup>-1</sup>.

O negro de carbono modificado com polipirrol (PPy.NC) é um produto comercial da Aldrich que contém 20 % (massa) de PPy e 80% de NC. Segundo informações do fornecedor, este material apresenta condutividade elétrica de 22 S.cm<sup>-1</sup> e tamanho de partícula de 40 nm. A estrutura química da unidade de repetição do PPy que reveste as partículas de NC está representada na Figura 10.

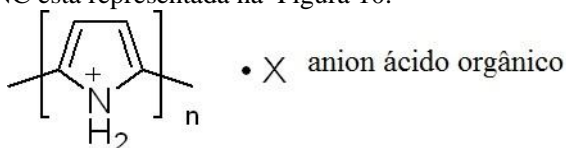


Figura 10: Estrutura química da unidade de repetição do PPy.

O polipirrol foi sintetizado quimicamente, usando a estrutura do laboratório e seguindo o procedimento desenvolvido por Ecco, 2011, (ECCO, 2011). Foram usados o monômero de pirrol (Sigma-Aldrich 99%), e o oxidante cloreto de ferro III hexahidratado (Fe<sub>3</sub>Cl.6H<sub>2</sub>O) da

Vetec. A condutividade medida, pelo método de quatro pontas, do PPy foi de 0,28 S.cm<sup>-1</sup>.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Síntese do polipirrol

A síntese do polipirrol foi realizada conforme descrito por Ecco, 2011 (ECCO, 2011). Foi usado um reator do tipo batelada. Ao reator foi acoplado uma haste de agitação e uma entrada que permite acesso ao meio reacional para realização da adição dos reagentes, conforme Figura 11. O controle da temperatura do meio reacional foi realizado pela circulação de água através da camisa do reator e controlada por um banho circulador de água. A temperatura foi mantida entre -2 e 2 °C durante a síntese.

Primeiramente, 125 ml de água destilada foi adicionada no interior do reator, com velocidade de agitação de 300 rpm, e na sequência foi adicionado monômero de pirrol (12,5 g). Em seguida uma solução contendo 100g de cloreto de ferro em 200 ml de água destilada foi gotejada lentamente no interior do reator, iniciando a polimerização. Após 8 h de reação o polímero obtido foi lavado em água destilada e armazenado em dessecador para secagem. Após seco, foi triturado com o uso de almofariz e pilão, e peneirado em peneiras de análise granulométrica laboratory test sieve com abertura de 150 µm.

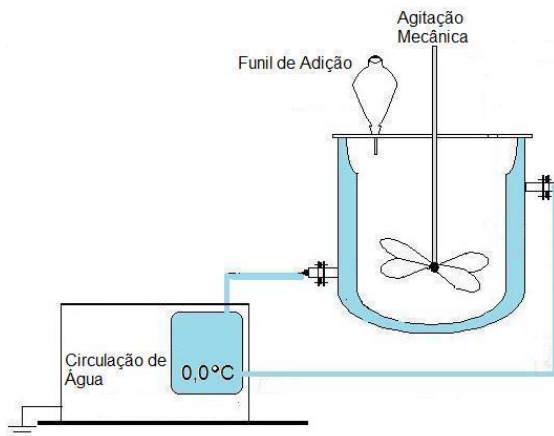


Figura 11: Reator utilizado na síntese do polipirrol. (ECCO, 2011)

### 3.2.2 Preparação das Misturas

Foram preparados compósitos e blendas através da mistura física de polímeros com aditivos condutores utilizando uma câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque Plastograph Brabender localizado na empresa Tigre S/A. A mistura foi procedida da seguinte forma: primeiramente o PP foi fundido no tempo de 2 min e em seguida o aditivo/polímero condutor foi adicionado. Após 5 min de mistura, o material foi retirado da câmara e caracterizado. O Quadro 4 apresenta os parâmetros utilizados durante as misturas.

Parâmetro	Experimentos: Misturador Brabender
Quantidade de material usado*	35 g
Velocidade dos rotores:	50 rpm
Temperatura da câmara:	180 °C
Tempo total de mistura:	7 min
* Foi utilizado 70% do volume total da câmara	

Quadro 4: Parâmetros utilizados na preparação dos compósitos

Amostras dos compósitos foram confeccionadas a partir da moldagem por compressão, utilizando-se uma prensa hidráulica manual, modelo BOVENAU P15 ST, com aquecimento elétrico. As condições de processamento foram: temperatura da moldagem por compressão 180°C, pressão de aproximadamente 15 MPa por 5 minutos, e resfriadas à temperatura ambiente e mesma pressão. Foram preparados corpos de prova retangulares com espessuras variando entre 0,01 a 1 mm aproximadamente. As proporções utilizadas, em massa, para a preparação dos compósitos estão apresentadas no Quadro 5.

Nome	% NC		%PPy.NC		% PPy		% PP	
	Massa/volume		Massa/volume		Massa/volume		Massa/volume	
1% NC	1	0,5					99	99,5
2% NC	2	1,0					98	99,0
3% NC	3	1,5					97	98,5
4,5% NC	4,5	2,3					95,5	97,7
6% NC	6	3,1					94	96,9
10% NC	10	5,3					90	94,7
15% NC	15	8,1					85	91,9
1% PPy.NC			1	0,6			99	99,4
2% PPy.NC			2	1,3			98	98,7
3% PPy.NC			3	2,0			97	98,0
4,5% PPy.NC			4,5	3,0			95,5	97,0
6% PPy.NC			6	4,0			94	96,0
10% PPy.NC			10	6,7			90	93,3
15% PPy.NC			15	10,2			85	89,8
10 % PPy					10	6,4	90	93,6
15 % PPy					15	9,9	85	90,1
20 % PPy					20	13,4	80	86,6
25 % PPy					25	17,1	75	82,9
30 % PPy					30	21,0	70	79,0
40 % PPy					40	29,2	60	70,8

Quadro 5: Composições utilizadas ( % em massa e em volume) das misturas realizadas

### 3.2.3 Caracterização microestrutural

As amostras foram analisadas com o uso da Microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo JEOL JSM-6390LV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, para verificar a morfologia das misturas e a homogeneização e distribuição dos aditivos na matriz polimérica. As amostras foram fraturadas criogenicamente, em nitrogênio líquido, e cobertas com ouro para análise da secção transversal das mesmas. Foi utilizado uma aceleração de voltagem de 10 kV e 20 kV e detector de elétrons secundários. Também foram analisados os pós de NC, PPy.NC e PPy para verificar a morfologia.



### **3.2.4 Propriedades dinâmico-mecânicas (DMA).**

Amostras de polímero puro e dos compósitos foram analisadas em um equipamento TA DMA800, localizado no Laboratório de Projeto e Fabricação de Componentes de Plástico Injetado (CIMJECT). Para esses ensaios foram confeccionados corpos de prova retangulares nas dimensões 35x5x1,4 mm. O ensaio foi conduzido no modo multifrequência-deformação a uma frequência de 1 Hz, com deformação relativa a área útil igual a 0,5%, taxa de aquecimento de 3 °C/min no intervalo de -50 até 150 °C.

### **3.2.5 Análises Térmicas: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Os ensaios de TG e DSC foram realizados em um equipamento de análise térmica simultânea da TA – Instruments, modelo SDT Q600, localizado no Laboratório de Espectroscopia Mossbauer - UFSC. As amostras de polímero e misturas foram aquecidas a uma taxa de 20°C/min até 200 °C e resfriadas até 25 °C, uma isoterma de 5 min nesta temperatura e então aquecidas a uma taxa de 10 °C /min até 700 °C. Para os aditivos condutores puros foi realizado uma única corrida de aquecimento na faixa de temperatura de 25 °C até 700 °C, com taxa de aquecimento 10 °C /min. Todas as análises foram realizadas em painéis de alumina, em atmosfera de argônio. A massa das amostras variou entre 7 e 9 mg.

### **3.2.6 Medidas de condutividade elétrica**

As medidas de condutividade elétricas foram realizadas através dos métodos padrão quatro pontas (ou quatro terminais) e método do eletrômetro. O método quatro pontas é indicado para medidas em materiais metálicos e semicondutores. O método do eletrômetro (método de duas pontas) é indicado para materiais com baixa condutividade elétrica, geralmente abaixo de  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> (GIROTTO e SANTOS, 2002). Para medir a condutividade usando o método de quatro pontas, foram usados uma fonte de corrente contínua da marca Keithley modelo 6220, e um eletrômetro da Keithley Instruments Model 6517A. Uma corrente é aplicada entre os terminais externos ligados na fonte e a voltagem é medida entre os terminais internos com o eletrômetro. Esquema mostrado na Figura 12.

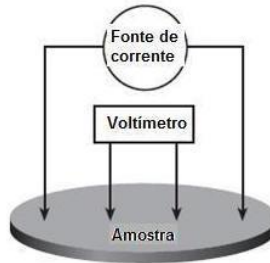


Figura 12: Esquema utilizado nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas (ECCO, 2011).

A condutividade elétrica das amostras foi calculada, conforme Equação 10.

Equação 10 
$$\sigma = \left(\frac{I}{V}\right) \times \left(\frac{\ln(2)}{\pi}\right) \times \left(\frac{1}{d}\right)$$

Onde:  $\sigma$  : Condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ )

I : Corrente elétrica (A)

d : Espessura da amostra (cm)

V : Voltagem (V).

A condutividade pelo método padrão duas pontas foi obtida utilizando um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, e um sistema de medida da Keithley modelo 8009 e calculada conforme Equação 11.

Equação 11 
$$\sigma = \frac{d}{\frac{(D)^2\pi}{4}} \frac{I}{V}$$

Onde:  $\sigma$  : Condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ )

d: Espessura da amostra (cm)

V : Voltagem (V)

I : Corrente elétrica (A)

D: diâmetro do eletrodo

### 3.2.7 Propriedades eletromagnéticas

Os compósitos poliméricos foram avaliados quanto a sua potencialidade em atenuar a radiação eletromagnética utilizando-se a técnica de guia de ondas. De um modo geral, esta técnica consiste em um dispositivo, metálico retangular, que serve como um sistema fechado

capaz de guiar as ondas eletromagnéticas e que pode ser adaptado pra diversas frequências.

O sistema de medidas consta de um guia de ondas com um terminal gerador do sinal e um pra o analisador de redes. A amostra foi colocada no interior do guia de ondas e o analisador de rede fez a comparação entre um sinal aplicado na amostra e um sinal/resposta que sai da amostra. A forma como a amostra modifica o fluxo do sinal em cada porta é expressa pelos parâmetros S, sendo o  $S_{11}$  e  $S_{22}$  parâmetros de reflexão indicando a relação entre o sinal refletido e o sinal incidente; e  $S_{12}$  e  $S_{21}$  parâmetros de transmissão sendo a relação entre o sinal transmitido e o sinal incidente. A partir desses parâmetros foram determinadas as propriedades eletromagnéticas do material, como as energias refletidas, transmitida e absorvidas, a eficiência de blindagem (EB), as constantes dielétricas e magnéticas e a tangente de perda dielétrica. Amostras das misturas preparadas tiveram seus valores de eficiência de blindagem (atenuação da radiação incidente), obtidos através de um guia de ondas retangular na faixa de frequências de micro-ondas (8,2 a 12,4 GHz), utilizando-se um analisador de rede Agilent PNA-L N5230C, com a amostra sendo colocada em um porta-amostra do tipo mostrado na Figura 13. O equipamento usado está localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA, UFRJ.

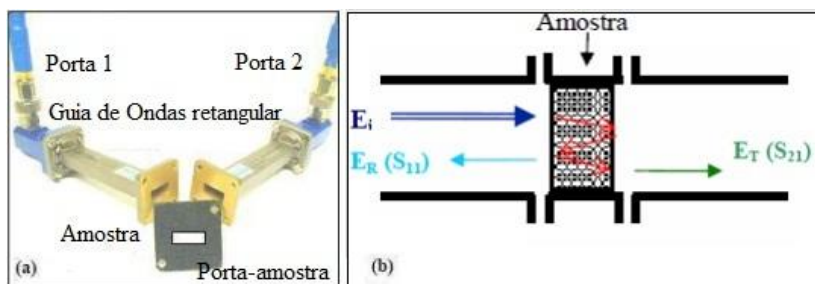


Figura 13:(a) esquema de guia de ondas retangular e da amostra utilizados. (b) Esquema do posicionamento da amostra e as possíveis trajetórias da onda Onde  $E_i$ = energia incidente,  $E_R$ = energia refletida e  $E_T$ =energia transmitida ((SCHETTINI, A. R. A., 2011).

A eficiência de blindagem (EB), Potências Refletida ( $P_R$ ), Transmitida ( $P_T$ ) e Absorvida ( $P_A$ ) foram calculadas através das Equações 12- 15 (PHANG et al., 2004, 2007; AGILENT – manual do

analisador de rede PNA-L N5230C, apud (SCHETTINI, A. R. A., 2011)). Onde  $P_I$  é a Potência Incidente (-5 m dB = 0,32 mW).

As amostras dos materiais tiveram espessura média de 0,611 mm (+/- 0,032 mm).

Eficiência de Blindagem  $EB = 20 \log (S_{21})$  Equação 12

Potência Refletida  $P_R = P_I (S_{11})^2$  Equação 13

Potência Transmitida  $P_T = P_I (S_{21})^2$  Equação 14

Potência Absorvida  $P_A = P_I - P_R - P_T$  Equação 15

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A Figura 14 apresenta as curvas de TG para o PPy, PPy.NC e NC. O primeiro estágio de perda de massa até 100°C, comum as curvas de TG para as amostras de PPy e PPy.NC, corresponde à perda de água e presença de oligômeros (MÜLLER, RAMBO, *et al.*, 2011), entre 100 °C e 200 °C a perda de massa pode estar associada a degradação parcial dos contra-íons; e a perda de massa a partir de 200°C está associada ao processo de degradação da cadeia do polímero condutor (GOEL, MAZUMDARA e GUPTAB, 2010). Nota-se a presença de 64 % de resíduo em 700°C para amostra de PPy, enquanto que o PPy.NC apresenta resíduo de 89 %. No caso do NC ocorre uma perda de massa inicial correspondente à eliminação de água (0,8 % em massa) e outra acima de 200°C devido à perda de grupos funcionais presentes na estrutura do NC (Shi, 2009 apud (RAMÔA, 2011)) com resíduo de 97,8 % no final da análise (700 °C).

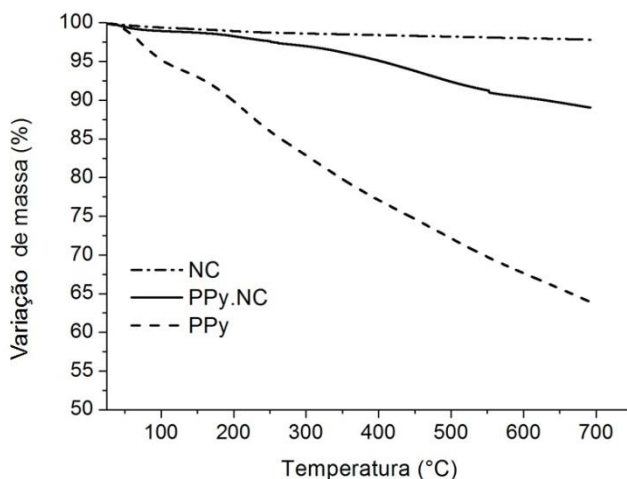


Figura 14: Curvas de perda de massa em função da temperatura para os aditivos condutores: NC, PPy.NC e PPy.

Na Figura 15 e Figura 16 são apresentadas as curvas de TG e DTG para o PP puro, compósitos com 15 % de aditivos, e para as

blendas com 15 e 40% de PPy. O PP puro (curva a) apresenta um único estágio de degradação, iniciando-se em 350 °C com massa residual de 0,4%. As misturas poliméricas também apresentaram apenas um estágio de degradação. A massa residual das misturas de PP/NC, PP/PPy.NC e PP/PPy, ambas contendo 15 % de aditivo condutor, foram de 13,5; 10,8 e 9,1% respectivamente. Para a blenda polimérica com 40% de PPy, o resíduo após o ensaio foi de 25,7%. Esses resultados sugerem que a massa residual das misturas corresponde aos produtos de degradação dos aditivos condutores. Verifica-se também que o início da temperatura de degradação (ou estabilidade térmica inicial) do PP é alterado com a incorporação dos aditivos condutores.

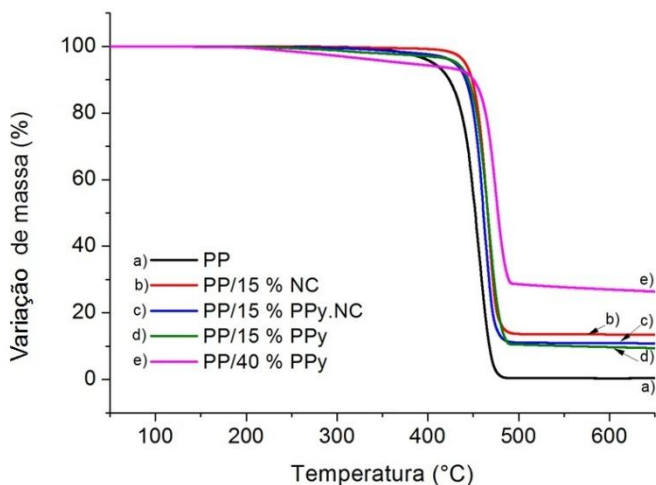


Figura 15: Curvas de perda de massa em função da temperatura para o PP puro e para misturas contendo 15% e 40% em massa de aditivos condutores.

A partir das curvas de DTG, Figura 16, observa-se que a incorporação dos aditivos pode ter alterado a cinética de degradação ou mecanismo de decomposição da matriz de PP, observando-se variação nos picos onde a taxa de variação de massa é máxima.

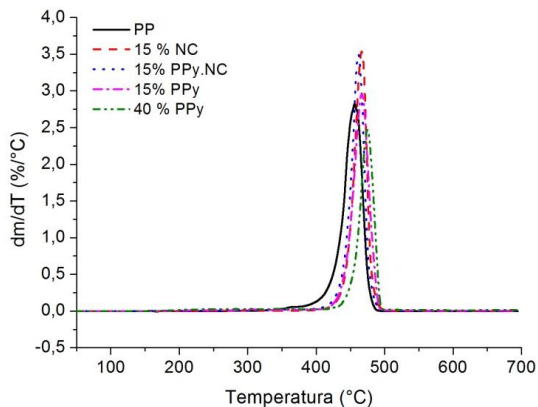


Figura 16: Derivada da Curva de decomposição térmica (DTG) do PP e das misturas.

#### 4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As curvas DSC (segunda corrida de aquecimento), para o PP puro, misturas com 15% de aditivos e com 40% de PPy, estão apresentadas na

Figura 17. A análise foi realizada a partir da temperatura ambiente, portanto não foi possível obter a temperatura de transição vítrea do PP. No entanto, nota-se um único e significativo pico endotérmico referente à temperatura de fusão ( $T_f$ ) da fase cristalina do PP.

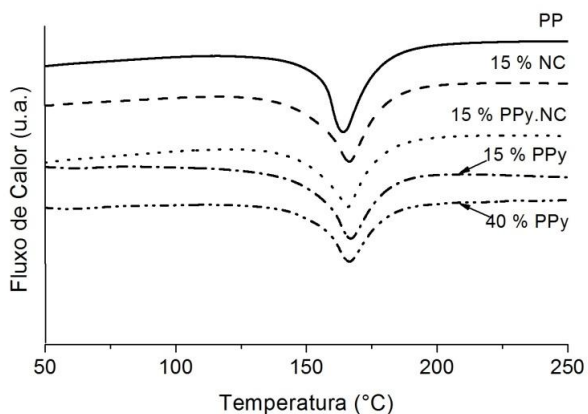


Figura 17: Curvas de DSC para o PP puro e misturas de PP com 15 e 40% em massa de aditivos condutores

Nota-se que os aditivos não alteraram significativamente a  $T_f$ , conforme valores apresentados na Tabela 2. No entanto, o calor de fusão da fase cristalina diminuiu, indicando que pode existir alteração do grau de cristalinidade do PP com a incorporação dos aditivos condutores. Desta forma, o grau de cristalinidade foi calculado segundo a Equação 16, (CHEN, LI e WU, 2007), onde  $\Delta H_f$  é a variação da entalpia de fusão da mistura/polímero,  $\Delta H$  é a variação da entalpia de fusão correspondente ao polipropileno isotático 100% cristalino e  $f$  é a fração mássica do aditivo condutor na mistura. Foi usado o valor de referência de  $\Delta H = 177$  J/g para o PP 100% cristalino ((BIKIARIS, 2010) e (CHEN, LI e WU, 2007)), no entanto são encontrados na literatura valores referências de  $\Delta H$  de 209 J/g (ZHU, CHEN e WU, 2009) e de 165 J/g (KARACAN e BENLI, 2011)

$$\text{Equação 16} \quad X_c = \frac{\Delta H_f}{(1-f)\Delta H}$$

Observa-se, a partir das informações apresentadas na Tabela 2, que a adição dos aditivos condutores reduz o grau de cristalinidade da matriz polimérica. A diminuição da cristalinidade das misturas em relação ao PP puro foi de aproximadamente 10% para a mistura preparada com 15% de NC, PPy.NC e PPy, e de aproximadamente 16% para a mistura de PP com 40% de PPy. Essa redução na cristalinidade ocorre porque os aditivos condutores dificultam o empacotamento/ordenamento das cadeias de PP. Estes resultados são similares aos encontrados por Chen et al (CHEN, LI e WU, 2007) e Zhu et al, (ZHU, CHEN e WU, 2009). Nota-se também, para as blendas de PP/PPy que este efeito é mais pronunciado com a adição de maiores concentrações de PPy.

Tabela 2: Valores de Temperatura de fusão, entalpia de fusão e % de cristalinidade do PP e misturas poliméricas

Mistura	$T_f$ (° C)	$\Delta H_f$ ( J/g)	Xc ( % ) *
PP puro	164,08	105,0	59,32
PP/15 % NC	166,41	78,0	51,84
PP/15 % PPy. NC	165,83	80,23	53,33
PP/15 % PPy	166,89	81,08	53,89
PP/40 % PPy	166,43	53,07	49,97

\* Xc é a % de cristalinidade da mistura polimérica em relação ao PP padrão 100% cristalino, considerando a entalpia de fusão 177 J/g.



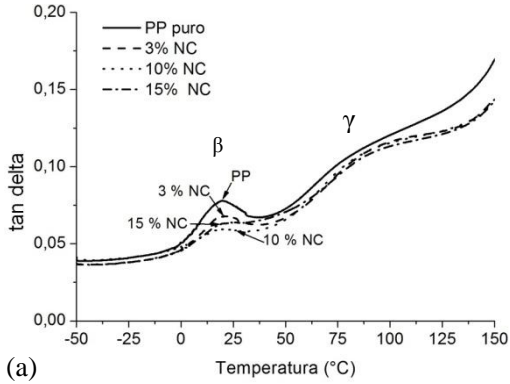
### 4.3 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS (DMA)

Com a realização do ensaio de DMA foi possível analisar o comportamento viscoelástico das misturas preparadas. Nas Figura 18 e Figura 19 são apresentadas as curvas de  $\tan \delta$  (tangente delta) e Módulo de armazenamento ( $E'$ ) das misturas preparadas em função da temperatura. Todos os resultados são comparados em relação ao PP puro, averiguando assim a influencia dos aditivos nas propriedades viscoelásticas. O módulo de armazenamento está relacionado com a contribuição elástica do sistema polimérico, correspondendo ao módulo de elasticidade macroscópico do material; enquanto a  $\tan \delta$ , também chamada de fator de dissipação ou fator de amortecimento, relaciona a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo através da Equação 17 abaixo:

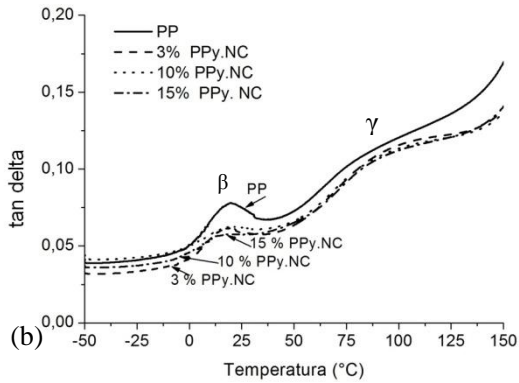
$$\text{Equação 17} \quad \tan \delta = \frac{\text{Módulo de perda}}{\text{Módulo de armazenamento}} = \frac{E''}{E'}$$

Os picos de  $\tan \delta$ , na temperatura de 20 °C, indicados na Figura 18, correspondem ao processo de relaxação  $\beta$  da fase amorfa do polipropileno que está relacionado à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz de PP. Na faixa entre 60 e 100 °C observa-se a relaxação secundária  $\gamma$  do PP, referente a movimentação de uma parte remanescente da região amorfa (BIKIARIS, 2010), (DROZDOV e CHRISTIANSEN, 2003). Acima desta temperatura, as relaxações estão relacionadas com a fase cristalina do PP.

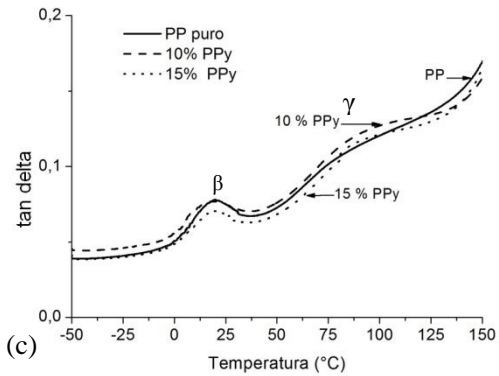
Os valores da  $T_g$  do PP não são alterados com a incorporação dos aditivos condutores. Entretanto, a incorporação dos aditivos tende a reduzir a intensidade da  $\tan \delta$ , evidenciando um aumento de rigidez para todos os materiais compósitos, exceto para a mistura de PP/PPy.



(a)



(b)



(c)

Figura 18: Variação da  $\tan \delta$  em função da temperatura para o PP puro e as misturas preparadas. (a) PP/NC (b) PP/PPy.NC (c) PP/PPy

A Figura 19 mostra o módulo de armazenamento para as misturas preparadas.

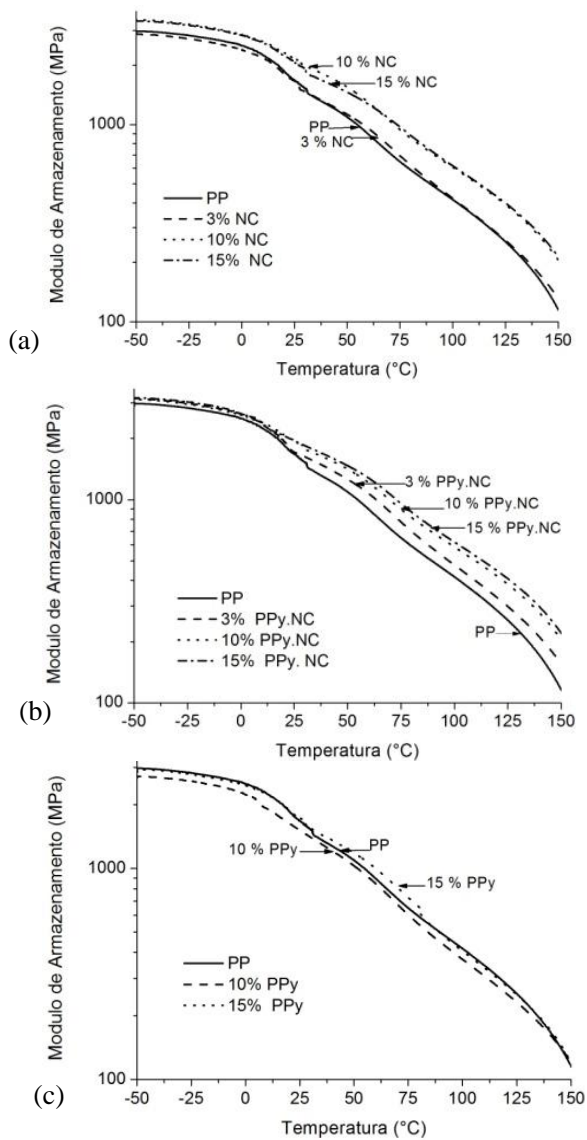


Figura 19: Módulo de armazenamento em função da Temperatura para o PP puro e misturas preparadas.

Avaliando os gráficos referentes ao módulo de armazenamento (Figura 19), observa-se que a presença de 10 e 15% de NC induz um aumento no módulo de armazenamento em toda a faixa de temperatura analisada. Para os compósitos contendo 10 e 15% de PPy.NC este aumento é observado apenas para temperaturas superiores à  $T_g$  do PP. O incremento no módulo de armazenamento nas misturas era esperado, pois o aditivo tende a restringir a movimentação molecular das cadeias do PP. Entretanto, as blendas com PPy não apresentaram variação no módulo de armazenamento, indicando que a rigidez do PP não é afetada com a adição de 10 e 15% de PPy.

Comparando os resultados obtidos para todas as misturas com 15 % de aditivos, observa-se que não há diferença nas propriedades viscoelásticas das misturas em relação ao tipo de aditivo usado.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As imagens de microscopia para os aditivos estão apresentadas na Figura 20. O NC (Figura 20 (a1 e a2)) possui uma morfologia condizente com a de um negro de carbono de alta estrutura e possui elevado número de partículas por agregado. Além disso, é possível verificar que estas partículas tendem a formar aglomerados micrométricos, com diferentes tamanhos e formatos irregulares. O PPy.NC e PPy também apresentam aglomerados com diferentes formas e tamanhos ( Figura 20 ( b1 e b2), (c1 e c2)). Para maiores aumentos é possível observar que os aglomerados de PPy são constituídos por partículas com formatos irregulares.

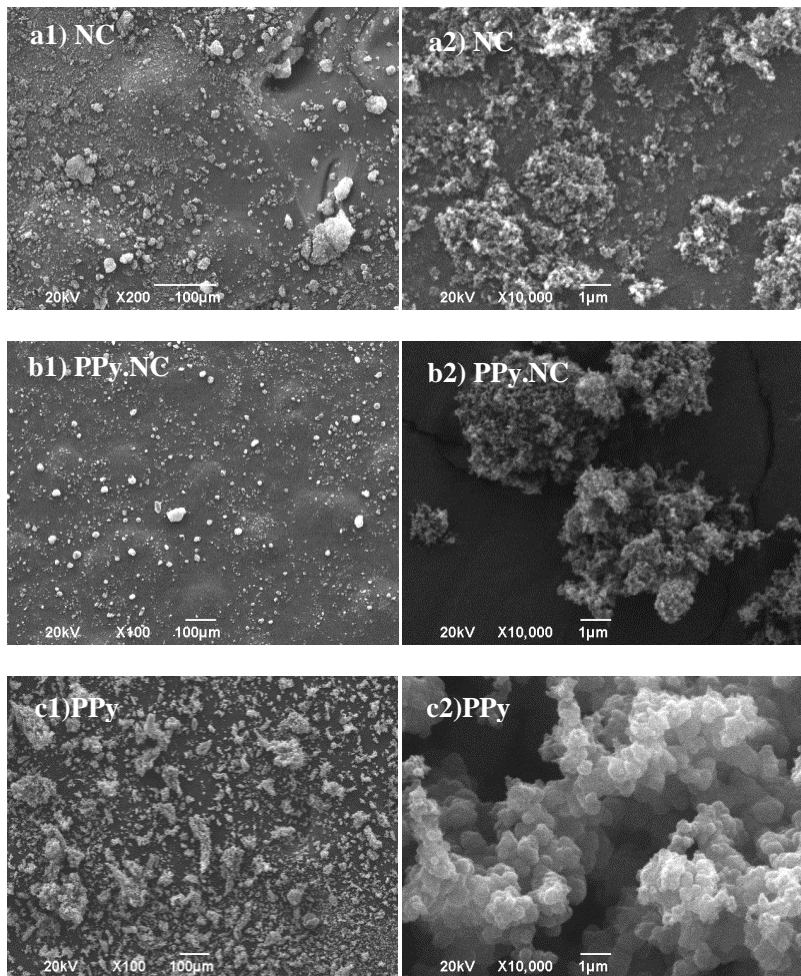


Figura 20: Imagem de MEV para os aditivos usados. a1) e a2) Negro de carbono, b1) e b2) negro de carbono/polipirrol, e c1) e c2) polipirrol

A Figura 21 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos de PP/NC. Observa-se que o NC encontra-se bem distribuído na matriz, porém são visualizados alguns aglomerados na matriz polimérica. O aumento da concentração do aditivo condutor, Figura 21 c), favorece a aproximação das partículas e/ou aglomerados de NC, induzindo a formação de uma rede condutora

distribuída na matriz de PP que facilita o transporte de elétrons; e consequentemente, ocorre um aumento substancial da condutividade elétrica do compósito.

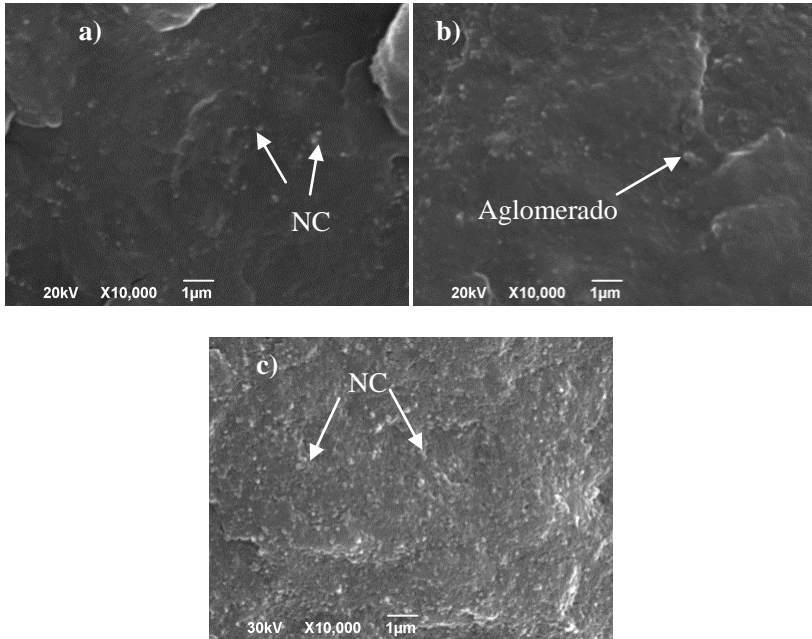


Figura 21: Imagens de MEV para os compósitos de PP/NC. a) 3 % de NC. b) 6% de NC. c) 15 % de NC.

A Figura 22 mostra as imagens dos compósitos de PP/PPy.NC. Da mesma forma que nos compósitos com NC, é possível observar que o aditivo PPy.NC ( Figura 22) encontra-se bem distribuído e que há a formação de alguns aglomerados na matriz. Observa-se, assim como nos compósitos de PP/NC, que a distância entre os aditivos condutores diminuem com o aumento da concentração de PPy.NC, formando-se uma rede condutora na matriz polimérica.

As imagens de microscopia para as blendas de PP/PPy contendo diferentes concentrações de PPy estão apresentadas na Figura 23. Observa-se que as partículas de PPy formam aglomerados que estão bem distribuídos na matriz de PP.

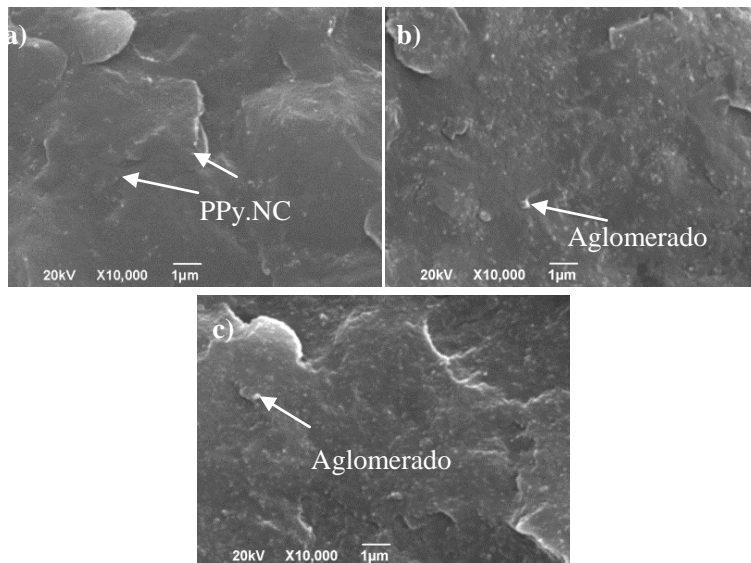


Figura 22:Imagens de MEV para os compósitos de PP/PPy.NC. a) 3 % de PPy.NC b) 6% de PPy.NC c) 15 % de PPy.NC

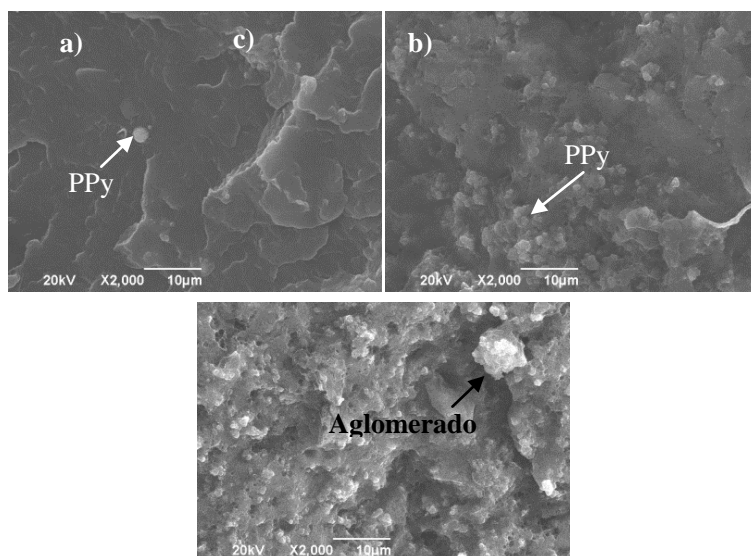


Figura 23:Imagens de MEV para a blenda de PP/PPy a) 10 % de PPy b) 25 % de PPy c) 40 % de PPy

Para maiores aumentos é possível observar uma separação significativa de fases, isto é, entre a matriz de PP e a fase dispersa de PPy, provavelmente devido a baixa afinidade entre os componentes da mistura, conforme observado na Figura 24. A imiscibilidade entre os componentes da blenda dificulta a dispersão das partículas do PPy, induzindo a formação de grandes aglomerados condutores, os quais estão distribuídos na matriz. Nesta condição, a rede condutora será formada apenas para elevadas concentrações de PPy.

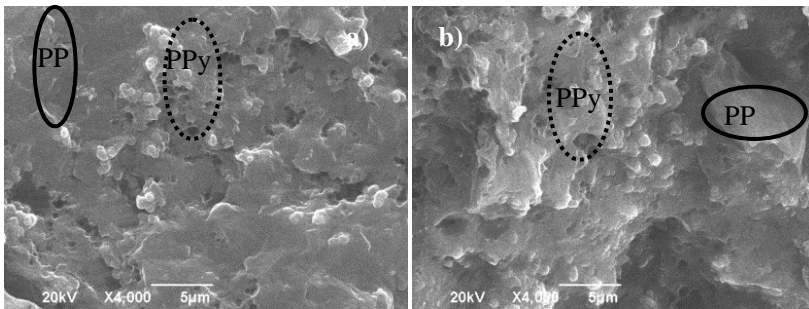


Figura 24:Imagens de MEV para a blenda de PP/PPy a) 30 % de PPy b) 40 % de PPy mostrando fases de PPy e de PP.

#### 4.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

##### 4.5.1 Medidas de condutividade elétrica

A variação dos valores de condutividade elétrica das misturas físicas de PP/NC, PP/PPy e PP/PPy.NC em função de diferentes concentrações em massa de aditivo condutor está apresentada na Figura 25.

A adição de pequenas concentrações de NC e PPy.NC (entre 1 e 3% em massa) na matriz de PP provocou um aumento significativo no valor de condutividade elétrica para os compósitos. Para concentrações de 15 % em massa de NC e PPy.NC (Tabela 3), a condutividade elétrica dos compósitos aumentou 16 ordens de grandeza em relação à matriz de PP, aproximado-se dos valores encontrados para os aditivos condutores puros. Este efeito é explicado devido à formação de caminhos condutores, através do aumento dos contatos entre as partículas e/ou



aglomerados do aditivo condutor na matriz de PP, conforme comentado na análise morfológica.

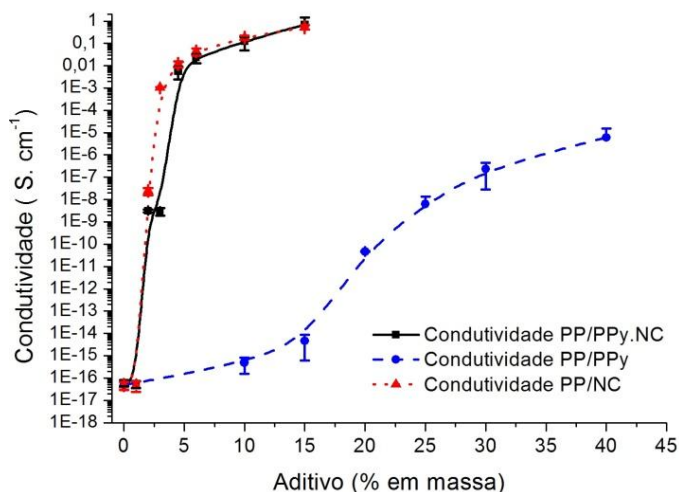


Figura 25: Variação da condutividade em função da quantidade de aditivos

A blenda de PP/PPy apresentou um aumento máximo de condutividade elétrica de 11 ordens de grandeza em relação ao PP puro, mesmo para maiores concentrações de PPy (Tabela 3). Uma possível explicação deste resultado é a separação de fases, conforme observado e discutido nas imagens de MEV (Figura 24). Resultado similar foi observado por Kim (KIM, 2004) para uma blenda de PP/PPy com 40% de PPy comercial da Aldrich. A condutividade alcançada para este material foi de  $9 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ , e o autor atribuiu a baixa condutividade da mistura devido à separação de fase na mistura. Moucka, (MOUCKA, MRAVCAKOVA, *et al.*, 2011)) encontrou valores de condutividade de  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  para a blenda de PP com 34% em massa de PPy, atribuindo o baixo valor alcançado ao fato dos aglomerados de PPy estarem distribuídos isoladamente na matriz de PP. Já Skotheim, (SKOTHEIM A., 1998) cita que a blenda de PPy/DBSA/PMMA (DBSA Ácido dodecil benzeno sulfônico) exibiu um limiar de percolação em 40% em massa e condutividade na faixa de  $10^{-5}$  até  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ .

Tabela 3: Valores da condutividade elétrica máxima alcançada com as misturas poliméricas.

Compósito/blenda	Aditivo (% massa)	Condutividade (S. cm <sup>-1</sup> )	Desvio padrão
PP/NC	15	5,34 x 10 <sup>-1</sup>	1,15 x 10 <sup>-1</sup>
PP/PPy.NC	15	7,10 x 10 <sup>-1</sup>	7,61 x 10 <sup>-1</sup>
PP/PPy	40	6,08 x 10 <sup>-6</sup>	9,31 x 10 <sup>-6</sup>

Observa-se na Tabela 3 que as medidas de condutividade elétrica apresentam desvio padrão altos. Esse desvio pode estar relacionado ao método de medida da condutividade; ou pode estar associado à má dispersão do aditivo condutor na matriz de PP, apresentando assim diferentes valores de condutividades em diferentes pontos do material.

Foi usada a teoria clássica de percolação para calcular matematicamente o limiar de percolação e o expoente  $t$  usando a Equação 1. A partir dos resultados experimentais de condutividade elétrica encontrados para as misturas preparadas aplicados na Equação 1, foi traçado a curva de log da condutividade ( $\sigma$ ) em função do log ( $f - f_p$ ), onde  $\sigma$  é a condutividade do compósito ou da blenda,  $f$  é a fração mássica de aditivo e  $f_p$  é a concentração crítica na qual a mistura muda seu caráter isolante para condutor de eletricidade (limiar de percolação). Foram traçadas diferentes curvas estimando-se o valor de  $f_p$  e para a curva com melhor coeficiente de correlação linear (próximo de 1) foram calculados o  $f_p$  e o  $t$ , conforme valores apresentados na Tabela 4. A melhor correlação linear foi obtida para as curvas apresentadas na Figura 26.

Tabela 4: Valores encontrados para a concentração crítica ( $f_p$ ) e o expoente crítico ( $t$ ).

Aditivo	$f_p$ (% massa)	Expoente crítico ( $t$ )	Coefficiente de correlação linear (R)
NC	3,2	1,7	0,999
PPy.NC	3	2,3	0,987
PPy	15	7,4	0,997

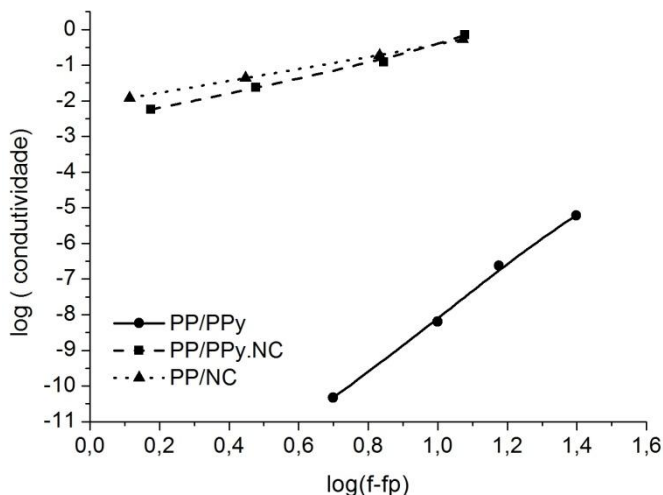


Figura 26: Regressão linear da Equação 1, para as diferentes misturas preparadas.

Os valores encontrados para os compósitos com NC e PPy.NC, 1,7 e 2,3 respectivamente, estão de acordo com os valores encontrados na literatura, em que é previsto para sistemas bidimensionais  $t$  variando entre 1,1 a 1,3 e para sistemas tridimensionais  $t$  entre 1,6 a 2,0 (BABINEC S.J., 2000), (DAI, XU e LI, 2007).

A blenda de PP/PPy apresentou um valor excepcionalmente além (7,4) do predito matematicamente. Considerando o  $t$  um expoente crítico de condutividade que relaciona o número médio de contatos por partícula na concentração crítica, estima-se que quanto maior o valor de  $t$  mais complexa (emaranhada) é a rede condutora formada, e que o mecanismo de condutividade pode estar relacionado com o efeito de tunelamento (HUANG, 2002). Resultados similares para compósitos condutores contendo negro de carbono foram reportados na literatura. Dai, (DAI, XU e LI, 2007), encontrou um valor de  $t=6,4$  para a blenda de NC/PET/PE, (PET: polietileno tereftalato) e PE (polietileno). Estes autores afirmam que o alto valor de  $t$  não pode ser atribuído nem a percolação simples e nem a múltipla percolação, mas que pode ser um efeito devido ao tunelamento dos elétrons, fato esse sugerido por Babberg (apud (DAI, XU e LI, 2007)) que encontrou valor similar para a mistura de NC/PVC (policloreto de vinila). Nesses casos acredita-se

que o NC formou uma rede complexa condutora, favorecendo o tunelamento de elétrons.

Mamunya (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002), também cita que a teoria clássica nem sempre corresponde com os dados experimentais, pois não leva em consideração peculiaridades de cada sistema, como a forma das partículas, interações polímeros/aditivos, fenômeno de contato entre as partículas, influência das condições de processo sobre a distribuição do aditivo na matriz polimérica; e sugere outra forma de calcular a condutividade e o expoente crítico do sistema.

Os valores calculados de  $f_p$  para os compósitos com NC e PPy.NC foram de 3,2 e 3 % (em massa), respectivamente. Já a blenda de PP/PPy possui um  $f_p$  calculado de 15 % em massa. Esse alto valor pode estar relacionado com a separação de fase do PPy na matriz de PP(KOTAL, SRIVASTAVA e PARAMANIK, 2011).

Em geral valores de percolação variando entre 2 – 4 % de massa de NC na matriz de PP são encontrados na literatura (HUANG, 2002) enquanto valores de até 25% de NC é necessário para atingir o limiar de percolação em uma matriz de nylon 6, por exemplo. Essa diferença atribuí-se ao fato do PP ser apolar, possuindo baixa tensão superficial e menor interação entre NC e PP (MIYASAKA, WATANABE, *et al.*, 1982).

#### 4.5.2 Eficiência da blindagem eletromagnética

A influência da concentração do aditivo condutor na eficiência de blindagem (EB) (Figura 27), constante dielétrica de armazenamento ( $\epsilon'$ ) (Figura 28) e de perda ( $\epsilon''$ ) (Figura 29), tangente de perda ( $\tan\delta$ ) (Tabela 5), Potências Refletida ( $P_R$ ), Transmitida ( $P_T$ ) e Absorvida ( $P_A$ ) (Tabela 6) para as misturas de PP foram estudadas.

A matriz de PP puro apresentou uma EB de -1dB, isto é, praticamente toda a energia incidida no material foi transmitida. Porém, a adição de aditivo condutor na matriz de PP aumenta o valor de EB para todas as misturas (Figura 27), exceto para a mistura contendo 1% de PPy.NC. A EB mantém-se praticamente constante nas frequências analisadas para as misturas com diferentes concentrações de aditivos condutores, exceto para as blends com 40 % em massa de PPy, .

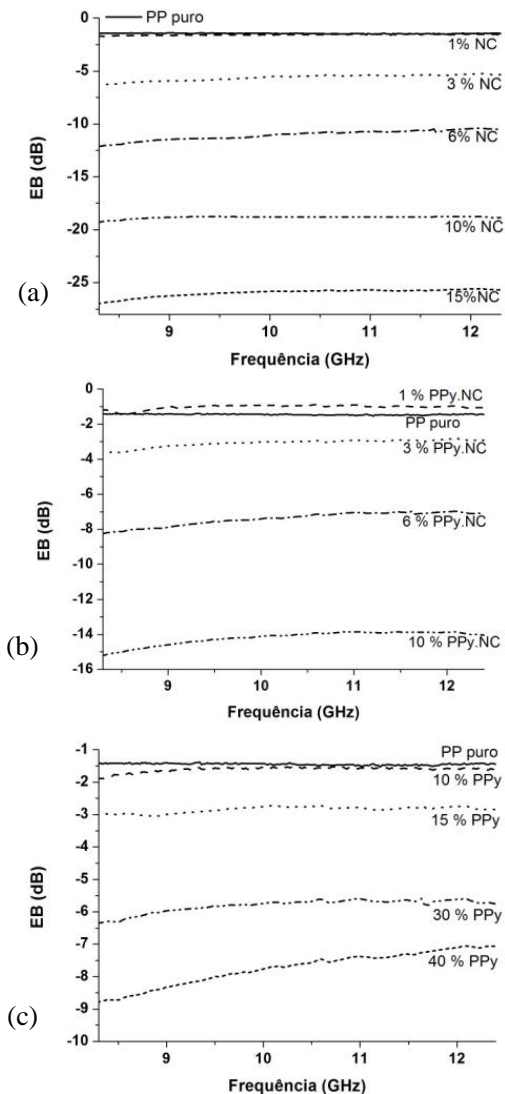


Figura 27: Variação da EB com a concentração de aditivos e com a frequência. (a) Misturas de PP/NC. (b) Misturas de PP/PPy.NC. (c) Misturas de PP/PPy

Os compósitos preparados com NC apresentaram os melhores resultados em EB comparados aos aditivos PPy.NC e PPy. O compósito com 15 % NC possui EB de -27 dB (em 8,2 GHz), atenuando mais de

99 % da onda eletromagnética. Já o valor máximo atingido para a blenda de PP/PPy com 40% de PPy foi de apenas -8,8 dB.

De acordo com a Equação 9 a EB é proporcional a condutividade elétrica do material, isto é, quanto maior a condutividade elétrica do compósito maior será a EB. Este fato ocorre, pois a adição de maiores concentrações de aditivo condutor induz a formação de uma rede formada por partículas e/ou aglomerados do material condutor, resultando no aumento da condutividade elétrica e maior interação com a onda eletromagnética.

Os valores de EB encontrados para os compósitos de PP/NC, obtidos neste estudo, corroboram com os reportados na literatura para sistemas contendo NC do mesmo fornecedor em matrizes polares. No trabalho de Ramoa, (RAMÔA, 2011), a EB do compósito de elastômero de poliuretano termoplástico (TPU) com 5 % de NC foi de -7,31. Sohi, 2011 (SOHI e KHASTGIR, 2011) usando compósitos de EVA com negro de carbono ( Vulcan XC-72) encontrou valores de EB entre -10 até -20 dB para 50 phr (parte por cem) de NC. Resultados de EB similares ao desse estudo, usando o PPy como aditivo condutor, foram encontrados para blendas de poliuretano termoplástico (TPU) com polipirrol preparados pela técnica da mistura dos componentes em solução (ECCO, 2011).

A Figura 28 mostra a variação da constante dielétrica de armazenamento ( $\epsilon'$ ) em função do tipo de aditivo e da frequência analisada. Os valores da constante dielétrica de armazenamento ( $\epsilon'$ ) aumentaram com a adição dos aditivos condutores, excetuando a mistura com 15 % de NC e com 40% de PPy que não seguiram essa tendência. O comportamento apresentado para a maioria das misturas é explicado devido ao aumento das polarizações, principalmente a interfacial, à medida que maiores quantidades de aditivo condutor são incorporados na matriz.

Os valores de  $\epsilon'$  diminuem com o aumento da frequência para as misturas preparadas com NC e PPy.NC nas concentrações superiores a 6 % de aditivos (acima do limiar de percolação). Com o aumento da frequência, as mudanças do campo elétrico são tão rápidas que os dipolos presentes no sistema não conseguem se reorientar com o campo elétrico aplicado e, como resultado, a constante dielétrica diminui. A contribuição da polarização interfacial geralmente diminui com o aumento da frequência. (SOHI e KHASTGIR, 2011)(PANWAR, PARK, *et al.*, 2010). As misturas preparadas com PPy apresentaram  $\epsilon'$  constante ao longo de todas as frequências analisadas.

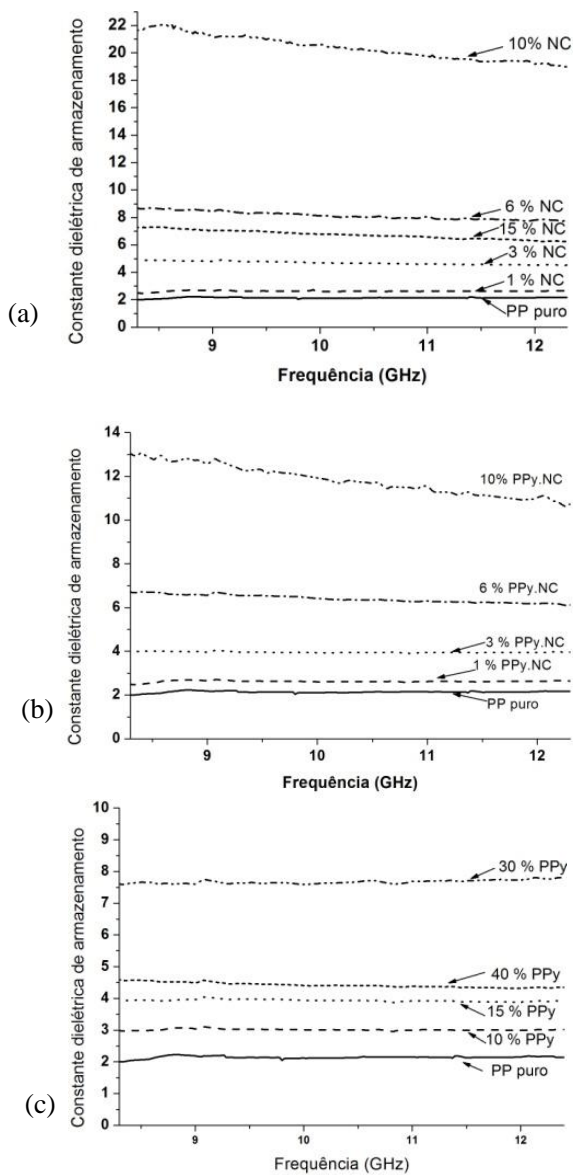


Figura 28:Variação da constante dielétrica de armazenamento ( $\epsilon'$ ) com a concentração de aditivos e com a frequência. (a) Misturas de PP/NC. (b) Misturas de PP/PPy.NC. (c)Misturas de PP/PPy.

29. Os valores da perda dielétrica,  $\epsilon''$ , estão apresentados na Figura

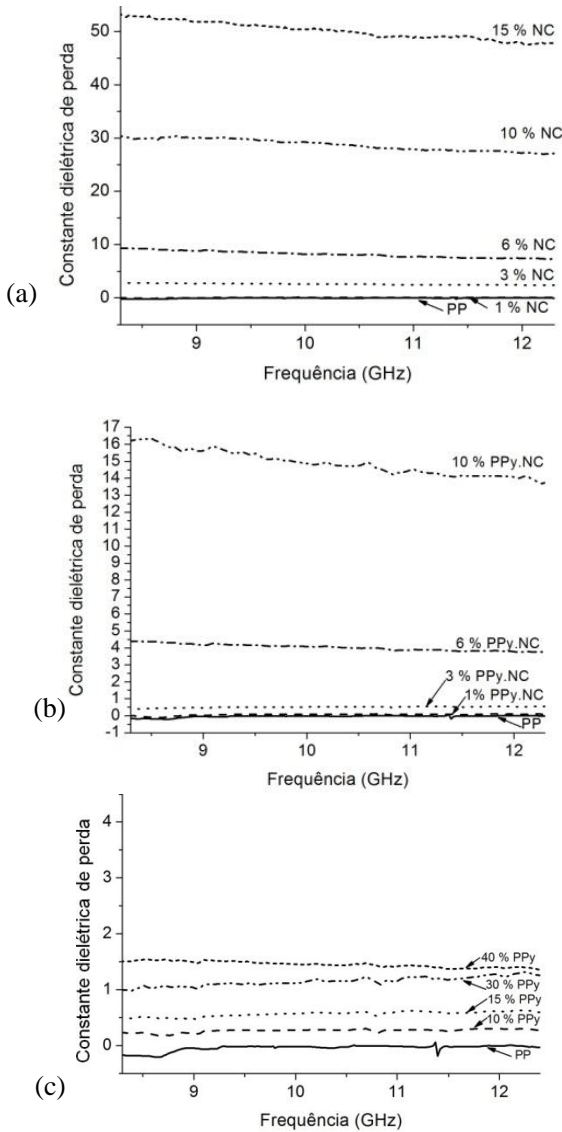


Figura 29: Variação da perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) com a concentração de aditivos e com a frequência. (a) Misturas de PP/NC. (b) Misturas de PP/PPy.NC. (c) Misturas de PP/PPy



Observa-se que  $\epsilon''$  aumenta com o aumento da concentração de aditivos para todas as misturas. A variação do  $\epsilon''$  com relação a frequência analisada, apresentou resultado similar ao comportamento do  $\epsilon'$  (uma leve diminuição com o aumento da frequência para concentrações acima do limiar de percolação para as misturas preparadas com NC e PPy.NC e as misturas com PPy mantiveram valores constantes ao longo das frequências) pelas mesmas razões de polarização.

Todas as misturas preparadas apresentaram os valores dos componentes complexos da permeabilidade magnética iguais,  $\mu' = 1$  e  $\mu'' = 0$ , comprovando o caráter não magnético dos materiais obtidos (PHANG et al., 2004, 2007 apud (SCHETTINI, A. R. A., 2011)).

A  $\tan \delta$  (Tabela 5) apresentou um aumento gradual em função do teor de aditivos condutores para todas as misturas preparadas. O aumento na  $\tan \delta$  indica que a velocidade de dissipação da energia eletromagnética aumenta com a quantidade de aditivo condutor incorporado na matriz de PP.(SCHETTINI, A. R. A., 2011).

Tabela 5:Variação da  $\tan \delta$  com o aumento da quantidade de aditivos na matriz de PP.

	<b>Mistura</b>	<b><math>\tan \delta</math></b>
<b>Matriz</b>	PP puro	0,02
<b>Misturas com PP e NC</b>	PP/ 1 % NC	0,02
	PP / 3 % NC	0,55
	PP / 6 % NC	1,01
	PP / 10 % NC	1,41
	PP / 15 % NC	7,48
<b>Misturas com PP e PPy.NC</b>	PP / 1 % PPy.NC	0,02
	PP / 3 % PPy.NC	0,13
	PP/ 6 % PPy.NC	0,63
	PP / 10 % PPy.NC	1,26
<b>Misturas com PP e PPy</b>	PP / 10 % PPy	0,09
	PP / 15 % PPy	0,14
	PP / 30 % PPy	0,15
	PP / 40 % PPy	0,33

A mistura preparada com 15 % de NC atingiu um valor significativamente maior comparada as demais. Enquanto as misturas preparadas com PPy apresentaram um discreto aumento de acordo com o aumento no teor de aditivos incorporados, alcançando valores de  $\tan \delta$  inferiores aos obtidos nas misturas com NC e PPy.NC, indicando que o PPy apresenta menor velocidade em dissipar a energia eletromagnética do que o NC.

Avaliando-se as potências transmitidas, refletidas e absorvidas, na frequência de 10 GHz, (Tabela 6) em relação à potência incidente, nota-se que o PP puro transmite praticamente toda a energia incidente (91,6 %), e com o aumento no teor de aditivo condutor ocorre uma diminuição da  $P_T$ , e conseqüentemente um aumento nas  $P_R$  e  $P_A$ .

Tabela 6: Composições, percentuais de potências transmitida, refletida e absorvida em relação à potência incidente ( $P_I$ ), na frequência de 10 GHz.

	<b>Mistura</b>	<b><math>P_T</math> (%)</b>	<b><math>P_R</math> (%)</b>	<b><math>P_A</math> (%)</b>
<b>Matriz</b>	PP puro	91,6	8,2	0,2
<b>Misturas com PP e NC</b>	PP/ 1 % NC	72,0	18,9	9,1
	PP/ 3 % NC	72,4	18,8	8,7
	PP/ 6 % NC	7,9	55,4	36,7
	PP/ 10 % NC	1,4	68,4	30,2
	PP/ 15 % NC	0,3	70,4	29,4
<b>Misturas com PP e PPy.NC</b>	PP / 1 % PPy.NC	81,2	14,9	3,9
	PP / 3 % PPy.NC	50,3	34,7	15,0
	PP / 6 % PPy.NC	18,4	46,2	35,4
	PP / 10 % PPy.NC	3,9	60,8	35,2
<b>Misturas com PP e PPy</b>	PP / 10 % PPy	70,8	19,4	9,8
	PP / 15 % PPy	53,6	31,2	15,1
	PP / 30 % PPy	27,1	61,1	11,8
	PP / 40 % PPy	17,0	74,0	9,0

Pode-se observar que a  $P_R$  é influenciada pela concentração de aditivo incorporado na matriz de PP, isto é, quanto maior a quantidade de aditivo condutor maior será a potência refletida, porém o mesmo não ocorre para a  $P_A$ , que não apresenta uma correlação linear com o aumento da concentração do aditivo condutor.

Em todas as misturas preparadas, a eficiência de blindagem é influenciada tanto pela reflexão, como pela absorção das ondas

eletromagnéticas, no entanto o caráter predominante é a reflexão. Este efeito também ocorre para as misturas com PPy, embora na literatura seja citado que o mecanismo de blindagem dos polímeros intrinsecamente condutores seja predominantemente por absorção (WANG e JING, 2005).

Os resultados da análise de blindagem eletromagnética indicam que os compósitos de PP/NC com 10 e 15% em massa de NC são viáveis para serem utilizados para atenuar a onda eletromagnética, pois atenuam mais de 98,6 % da radiação incidente.

#### 4.5.2.1 Medidas de EB versus Condutividade versus tipo de aditivo condutor

Avaliando todos os dados obtidos de percentagem de radiação eletromagnética atenuada e as condutividades das misturas, pode-se observar que a EB depende fortemente da condutividade (Tabela 7), quanto maior a condutividade maior é a atenuação da radiação.

Tabela 7: Condutividade e % de Radiação eletromagnética atenuada para as misturas preparadas

	Mistura	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )	% Radiação eletromagnética atenuada
<b>Matriz</b>	PP puro	$4,8 \times 10^{-17}$	8,39
<b>Misturas com PP e NC</b>	PP/ 1 % NC	$4,8 \times 10^{-17}$	28,03
	PP / 3 % NC	$1,1 \times 10^{-03}$	27,59
	PP / 6 % NC	$4,4 \times 10^{-02}$	92,07
	PP / 10 % NC	$1,9 \times 10^{-01}$	98,64
	PP / 15 % NC	$5,3 \times 10^{-01}$	99,73
<b>Misturas com PP e PPy.NC</b>	PP / 1 % PPy.NC	$5,5 \times 10^{-17}$	18,79
	PP / 3 % PPy.NC	$3,0 \times 10^{-09}$	49,69
	PP/ 6 % PPy.NC	$2,3 \times 10^{-02}$	81,58
	PP / 10 % PPy.NC	$1,2 \times 10^{-01}$	96,06
<b>Misturas com PP e PPy</b>	PP / 10 % PPy	$4,9 \times 10^{-16}$	29,18
	PP / 15 % PPy	$4,6 \times 10^{-15}$	46,37
	PP / 30 % PPy	$2,4 \times 10^{-07}$	72,89
	PP / 40 % PPy	$6,1 \times 10^{-06}$	82,96

A quantidade de material presente na rede condutora também exerce influência significativa na EB. Por exemplo, as misturas contendo 10 e 15% de NC apresentam valores de condutividade similares, no entanto, o compósito com 15% apresenta maior EB. Este fato sugere que a interação da radiação incidente aumenta com o aumento da concentração de aditivos presente na matriz, uma vez que a quantidade de caminhos condutores será maior, conforme imagem ilustrativa na Figura 30. (RAHAMA e KHASTGIR, 2011) (RAHAMA e KHASTGIR, 2011).

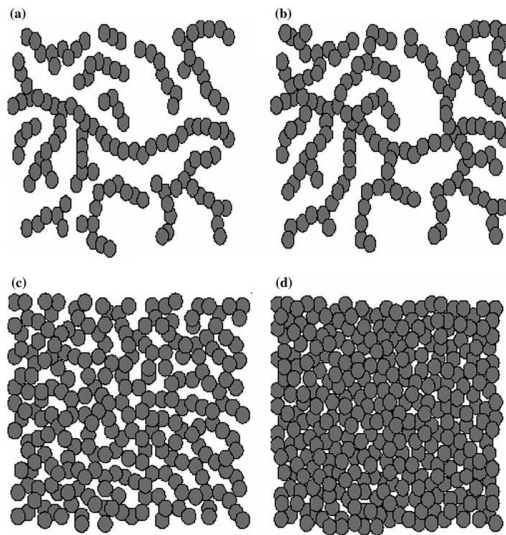


Figura 30 : Rede condutora formada: (a) no limiar de percolação, (b) logo acima do limiar de percolação, (c) acima do limiar de percolação, (d) bem acima do limiar de percolação (RAHAMA e KHASTGIR, 2011).

Avaliando a EB quanto ao tipo de aditivo utilizado, observa-se que os compósitos de PP/NC e PP/PPy.NC apresenta maior potencial de utilização para atenuar a radiação eletromagnética do que as blendas de PP/PPy.

## 5 CONCLUSÕES

Conclui-se a partir dos resultados obtidos neste trabalho que:

Os aditivos estão de forma geral distribuídos na matriz de PP, e com o aumento da concentração de aditivos forma-se uma rede condutora, responsável pelo aumento de condutividade elétrica das misturas poliméricas.

A metodologia adotada permite fabricar compósitos condutores de PP/NC e PP/PPy.NC com baixo limiar de percolação (aproximadamente 3 % em massa do aditivo condutor) e condutividade elétrica de até 16 ordens de grandeza maior que a do PP puro.

A adição de PPy na matriz de PP resultou em blendas poliméricas com condutividade elétrica de 11 ordens de grandeza maior do que a do PP puro, valor este inferior aos obtidos para os compósitos, e limiar de percolação de 15% em massa.

A Eficiência de Blindagem Eletromagnética, constantes dielétricas de armazenamento e de perda, de modo geral aumentam com a quantidade de aditivo condutor na matriz.

A Eficiência de Blindagem Eletromagnética para todas as amostras preparadas ocorreu mais pelo caráter reflexivo da radiação do que pela absorção.

Os compósitos de PP com 10 e 15% de NC apresentaram valores de EB viáveis para serem usados como materiais atenuadores de radiação eletromagnética.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a influencia do tempo de mistura sobre as propriedades elétricas e magnéticas das misturas.

Avaliar a eficiência de blindagem eletromagnética para maiores quantidades de aditivos.

Estudar a influência da espessura das amostras nas propriedades eletromagnéticas e na eficiência de blindagem dos compósitos.

Preparar e avaliar as propriedades de misturas contendo PP/NC/PPy.

Investigar o efeito do contra-íon presente na cadeia de PPy nas propriedades de blendas condutoras de PP/PPy.





## 7 BIBLIOGRAFIA

AVLYVANOV, J. K. Stable Polyaniline and polypyrrole nanolayers on carbon surface. **Synthetic Metals**, 102, 1999. 1272-1273.

BABINEC S.J., M. R. D. . L. R. L. . C. R. /Electroactive Thermoplastics. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1823-34, Dezembro 2000.

BALANIS, C. A. **Advanced Engineering Eletromagnetics**. new York: jonh Wiley and Sons, 1989.

BARDASH, L. et al. Novel conductive polymer composites based on poly(butylene terephthalate) filled with carbon fibers. **E-Polymers**, 2008. 1-6.

BASAVARAJA, C. et al. Synthesis and characterization of soluble polypyrrole–poly(E-caprolactone) polymer blends with improved electrical conductivities. **Materials Chemistry and Physics** , v. 129, p. 787– 793, 2011.

BERSHTEIN, V. A. et al. Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold. **Journal of Polymer Science**, 40(10), 2002. 954 - 963.

BIKIARIS, D. Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. **Materials** , v. 3, p. 2884-2946, 2010.

BLINOVA, V. N. et al. Polyaniline and Polypyrrole: A Comparative Study of the Preparation. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2331–2341, 2007.

BREUER, O.; SUNDARARAJ, U. Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. **Polymer Composites**, 25, n. 6, Dezembro 2004. 630 -645.

CABRAL, S. C. B. . M. S. S. Interferência eletromagnética em equipamentos eletromagnéticos ocasionados por telefonia celular., v. 18, n. 3, p. 141- 149, set/dez 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª. ed. São Paulo: Artibler, 2006. 280 p.

CHEN, J.; LI, X.; WU, C. Crystallization Behavior of Polypropylene Filled with Modified Carbon Black. **Polymer Journal**, v. 39, n. 7, p. 722–730, 2007.

CHIANG, C. K. . C. R. F. J. . Y. W. P. A. J. H. H. S. E. J. L. A. A. G. M. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Reviews letter**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.

CHUNG, D. D. L. Materials for electromagnetic interference shielding. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 9 (3), Junho 2000. 350- 354.

CHUNG, D. L. L. Review: Electrical applications of carbon materials. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2645 – 2661, 2004.

DAI, K.; XU, X.; LI, Z. Electrical conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. **Polymer**, v. 48, p. 849-859, 2007.

DANG, Z. M.; ZHANG, Y. H.; TJONG, S.-C. Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites. **Synthetic Metals**, 146, 2004. 79 -84.

DIAS, J. C. et al. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 15, p. 33-42, Junho 2000.

DROZDOV, A. D.; CHRISTIANSEN, J. C. The effect of annealing on the nonlinear viscoelastic response of isotactic polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, p. 946–959, Abril 2003.

ECCO, L. G. **Efeito do surfactante nas propriedades físico-químicas de blendas TPU/PPy**. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, p. 82. 2011.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **química Nova na Escola**, v. 11, Maio 2000.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 10, n. 3 , 2000. 130-137.

FOLGUERAS, L. C. . **Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com pilianilia**. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, p. 254. 2005.

FOULGER, S. H. Electrical Properties of Composites in the Vicinity of the Percolation Threshold. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 1573–1582, 1999.

FRIED, J. R. **Polymer Science and Technology**. 1<sup>a</sup>. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1995. 509 p.

FROMMER, J. E. & C. R. R. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering-Electrically Conductive Polymers**. New York: John Wiley & Sons, v. 5, 1986. 462-507 p.

GEETHA, S.; SATHEESH, K. K. C. R. K. R. M. EMI Shielding: Methods and Materials—A Review. **Journal of Applied Polymer Science**, 112, 2009. 2073 - 2086.

GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, 92, 2010. 2793-2810.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, 24, n. 4, 2002. 639-647.

GNIADZEK, M. . D. M. . & S. Z. Electroless formation of conductive polymer-metal nanostructured composites at boundary of two immiscible solvents. morphology and properties. **Electrochimica Acta**, 55(26), 2010. 7737-7744.

GOEL, S.; MAZUMDARA, N. A.; GUPTA, A. Synthesis and characterization of polypyrrole nanofibers with different dopants. **Polymer Advanced Technology**, v. 21, p. 205–210, 2010.

HARPER, C. A. **Modern Plastics Handbook**. 1. ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2000. 1298 p.

HE, C.; YANG, C.; LI, H. Chemical synthesis of coral-like nanowires and nanowire networks of conducting polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 139, p. 539–545, 2003.

HEINIG, N. F. et al. The growth of nickel nanoparticles on conductive polymer composite electrodes. **Materials Letters**, 62(15), 2008. 2285-2288.

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

JÄGER, K. et al. Electron transport and ac electrical properties of carbon black polymer composites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 34 (17), 2001. 2699-2707.

JOO, J.; EPSTEIN, A. J. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. **Appl. Phys. Lett.** , v. 65, n. 18, p. 2278-2280, 1994.

KANG, H. C.; GECKELER, K. E. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive. **Polymer**, 41, 2000. 6931-6934.

KARACAN, I.; BENLI, H. An x-ray diffraction study for isotactic polypropylene fibres produced with take-up speeds of 2500-4250 M/min. **Tekstil ve Konfeksiyon**, v. 3, 2011.

KIM, B. . K. V. . D. E. . D. C. . V. P. Electrical and morphological properties of PP and PET conductive polymer fibers. **Synthetic Metals** , v. 146, n. 2, p. 167-174, 2004.

KONCAR, V. et al. Electro-conductive sensors and heating elements based on conductive polymer composites..**International Journal of Clothing Science and Technology**, 21 (2-3), 2009. 82-92.

KOTAL, M.; SRIVASTAVA, S. K.; PARAMANIK, B. Enhancements in Conductivity and Thermal Stabilities of Polypyrrole/Polyurethane Nanoblends. **Journal of physical chemistry**, n. 115, p. 1496–1505, 2011.

KRUPA, I.; CHODÁK, I. Physical properties of thermoplastic/graphite composites. **European Polymer Journal** , 37, 2001. 2159 - 2168.

LEBEDEV, S. M.; GEFLE, O. S.; TKACHENKO, S. N. Metal-polymer PVDF/nickel composites and evaluation of their dielectric and thermal properties. **Journal of Electrostatics**, 68, 2010. 122 - 127.

LEVON, K.; MARGOLINA, A.; PATASHINSKY, A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends. **Macromolecules**, v. 26, n. 14, p. 4061-4063, 1993.

LI, C.; THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. **Composites Science and Technology** , v. 68, p. 1227–1249, 2008.

- LUZ, J. A. P. et al. **Desenvolvimento de Eletrodos baseados em compósitos de polipirrol/acetato de celulose**. 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu: [s.n.]. Novembro 2006. p. 8556 - 8567..
- MACDIARMID, A. G. Nobel Lecture: “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers. **Reviews of modern physics**, v. 73, Julho 2001.
- MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline). **Polymer**, 41, 2000. 8387–8391.
- MAMUNYA, Y. P. et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. **European Polymer Journal**, 38(9), 2002. 1887-1897.
- MATHEW, K. T. et al. Enhanced EMI shielding efficiency using carbon, graphite, and polyaniline blends. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 52, n. 2, p. 393-397, Fevereiro 2010.
- MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing: materials, product, and process Engineering**. New York: CRC Press LLC, 2002.
- MIYASAKA, K. et al. Electrical conductivity of carbon-polymer composite as a function of carbon content. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 1610–1616, 1982.
- MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 14, 2008. 535-563.
- MONTENEGRO, R. S. P.; PAN, S. S. K. Negro de fumo. **Complexo Químico (BNDES): Informe Setorial**, n. 9, p. 5, Janeiro 1998.
- MOUCKA, R. et al. Electromagnetic absorption efficiency os polypropylene/montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Materials and Design**, v. 32, p. 2006-2011, 2011.
- MÜLLER, D. et al. Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 106–111, 2011.
- NOVÁK, I.; KRUPA, I.; CHODÁK, I. Relation between electrical and mechanical properties in polyurethane/carbon black adhesives. **Journal of Materials Science Letters**, London, 21, 2002. 1039-1041.

PANDA, M.; THAKUR, A. K.; SRINIVAS, V. Thermal effects on the percolation behavior of polyvinylidene fluoride/nickel composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 117, 2010. 3023 - 3028.

PANTEA, D. et al. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. **Applied Surface Science**, v. 217, p. 181-193, 2003.

PANWAR, V. et al. Electrical, dielectric, and electromagnetic shielding properties of polypropylene-grafite composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 115, 2010. 1306 - 1314.

PANWAR, V.; MEHRA, R. M. Analysis os electrical, dielectric, and electromagnetic interference shielding behavior of graphite filled high density polyethylene composites. **Polymer Engineering and Science**, p. 2178-2186, 2008.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico: Carbono. **Química Nova na Escola**, n. 5, Maio 1997.

RAHAMA, N. M. . C. T. K.; KHASTGIR, D. Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: effect of carbon black structure. **Journal Materials Science**, v. 46, p. 3989–3999, 2011.

RAM, A. **Fundamentals of Polymer Engineering**. 1ª. ed. New York: Plenum Press, 1997. 263 p. ISBN 0306457261.

RAMÔA, S. D. A. S. **Preparação E Caracterização De Compósitos de Poliuretano Termoplástico com Negro de Fumo Condutor e Nanotubos De Carbono**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 140. 2011.

RAVATI, S. . F. B. D. Low percolation threshold conductive device derived from a five-component polymer blend . **Polymer**, v. 51, n. 16, p. 3669-3684, 2010.

RINALDI, A. W. **Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá - PR, p. 177. 2005.

ROSNER, R. B. Conductive Materials for ESD Applications: an Overview. **Compliance Engineering**, 2001. Disponível em: <<http://www.ce-mag.com/archive/01/Spring/Rosner>>. Acesso em: 06 Outubro 2010.

RYBAK, A. et al. Conductive polymer composites based on metallic nanofiller as smart materials for current limiting devices. **Composites Science and Technology**, 70 (2), 2010. 410-416.

SANTOS, M. A. D.; MATTOSO, L. H. C.; DEFÁCIO, R. Compósitos de Borracha Natural com Compostos Condutivos à Base de Negro de Fumo e Polímero Condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 11, 2001. 126-134.

SCHETTINI, A. R. A. **Compósitos poliméricos aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética**. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Rio de Janeiro, p. 214. 2011.

SHACKELFORD, J. F.; WILLIAN, A. **CRC Materials science and engineering handbook**. 3. ed. New York: Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. 1928 p. ISBN ISBN 0-8493-2696-6.

SILVA, M. J. D. **Preparação e Caracterização Elétrica do Compósito de Poliuretano/Negro de Fumo**. Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista - UNESP. Ilha Solteira, p. 101. 2009.

SKOTHEIM A., R. J. R. **Handbook of Conducting Polymers: Conjugated Polymers – Theory, synthesis, properties and characterization**. 3. ed. London: CRC Press, 1998. 1693 p.

SOARES, B. G.; FERREIRA, A. J. B. A. C. J. . S. Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 8, n. 1, jan/mar 1998. 61-66.

SOHI, N. J. S. . R. M.; KHASTGIR, D. Dielectric Property and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Ethylene Vinyl Acetate-Based Conductive Composites:Effect of Different Type of Carbon Fillers. **Polymer Composites**, p. 1148-1154, 2011.

SRIVASTAVA, N. K.; SACHDEV, V. K.; MEHRA, R. M. Investigation of electrical and dielectric properties of prelocalized graphite/poly(vinyl chloride) composites near the percolation threshold. **Journal of Applied Polymer Science**, 104, 2007. 2027–2033.

STEJSKALA, J. et al. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study. **Polymer** , v. 44, p. 1353–1358, 2003.

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

SUMITA, M.; SAKATA, K. E. A. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. **Colloid & Polymer Science**, v. 270, p. 134-139, 1992.

TABELLOUT, M. et al. The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties of conductive polymer composites based on polyaniline. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351, 2005. 2835-2841.

WANG, L.-X.; LI, X.-G.; YANG, Y.-L. Preparation, properties and applications of Polypyrrole. **Reactive & Functional Polymers**, 47, 2001. 125 - 139.

WANG, P. . & D. T. . Conductivity and piezoresistivity of conductive carbon black filled polymer composite. **Journal of Applied Polymer Science**, 116(4), 2010. 2035-2039.

WANG, Y.; JING, X. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. **Polymer for advanced technologies**, v. 16, p. 344-351, 2005.

WANG, L. L.; TAYB, B. K.; SEEB, K. Y. . E. A. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon-based materials prepared by screen printing. **Carbon**, 47, 2009. 1905 -1910.

WILLIAM D. CALLISTER, J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª. ed. [S.l.]: LTC, 2002.

YAN, D. et al. Ultra-high molecular weight polyethylene/carbon nanotubes conductive polymer composite. **Polymeric Materials Science and Engineering**, 25(7), 2009. 73-75.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Sears e Zemansky física III: eletromagnetismo**. 10. ed. São Paulo: A. Lewis Ford, v. 3, 2004.

YUAN, Q.; WU, D. Low percolation threshold and high conductivity in carbon black filled polyethylene and polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 3527-3534, 2010.

ZHANG, W.; DEGHANI-SANIJ, A. A.; & BLACKBURN, R. S. Carbon based conductive polymer composites. **Journal of Materials Science**, 42(10), 2007. 3408-3418.



ZHIJUN, Q. et al. Poly(1,3-butylene adipate) plasticized poly(lactic acid)/carbon black as electrical conductive polymer composites. **Polymer Composites**, 30(11), 2009. 1576-1584.

ZHU, P.; CHEN, J.; WU, C. Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene/Modified Carbon Black Composites. **Polymer Composites**, p. 391-398, 2009.