

Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramoa

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
UTILIZAÇÃO DE ADITIVO CONDUTOR
NANOESTRUTURADO À BASE DE
MONTMORILONITA/POLIPIRROL EM MATRIZ DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO PARA APLICAÇÃO EM
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA.**

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

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Bluma Güenther Soares

Florianópolis
2015

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

Ramoa , Sílvia Daniela Araújo da Silva
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE
ADITIVO CONDUTOR NANOESTRUTURADO À BASE DE
MONTMORILONITA/POLIPIRROL EM MATRIZ DE POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO PARA APLICAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA.
/Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramoa ; orientador,
Guilherme Mariz de Oliveira Barra ; coorientadora, Bluma
Güenther Soares. - Florianópolis, SC, 2015.
189 p.

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

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Polipirrol. 3.
Montmorilonita. 4. Poliuretano termoplástico. 5. Blindagem
eletromagnética. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira.
II. Soares, Bluma Güenther. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramoa

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
UTILIZAÇÃO DE ADITIVO CONDUTOR
NANOESTRUTURADO À BASE DE
MONTMORILONITA/POLIPIRROL EM MATRIZ DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO PARA APLICAÇÃO EM
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA.**

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

Florianópolis, 30 de Março de 2015.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.
Orientador

Prof. Alfredo T. N. Pires, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

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

Prof.^a Larissa N. Carli, Dr.^a
Universidade Federal de Santa
Catarina/Blumenau

Prof. Aldo E. Job, Dr.
Universidade Estadual Paulista

Prof. Marcelo M. Ueki, Dr.
Universidade Federal de Sergipe

Esta tese é dedicada à minha querida e amada mãe, Maria, à minha irmã e melhor amiga, Andreia, e ao meu amor e marido, Roberto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sobretudo ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pelo acolhimento no laboratório desde o mestrado, e pela oportunidade de ser orientada por ele. Foi um privilégio ser orientada por um ser humano tão generoso, inteligente, crítico, e sensível. “A admiração é mais forte que o poder, não é possível seguir um líder sem admirá-lo (...)”, tenho a dizer que o admiro muito e desejo que continue assim, inspirando seus alunos. Nunca vou esquecer seus ensinamentos, com certeza vou levá-los comigo para onde quer que eu vá. Muito obrigada “Guiga” pelas valiosas discussões dos resultados, pela amizade, parceria, paciência, e principalmente por não ter desistido de mim, por me ter apoiado e entendido sempre.

Agradeço à minha coorientadora, Prof.^a Dr.^a Bluma Güenther Soares, pela coorientação, pelo apoio na realização experimental, discussões dos resultados, mas principalmente pela sua amizade, acolhimento e hospitalidade nas idas ao Rio de Janeiro – IMA/UFRJ, o meu muito obrigada.

Aos meus colegas e amigos de laboratório: Adriana, Bruna, Giseli, Mylena, Scheyla, Patrícia, Rafael, Zé, Rodrigo, Eduardo, e a todos aqueles que passaram por lá nestes quatro anos, pela amizade e ajuda sempre que foi necessária.

Agradeço à Claudia Merlini, pela amizade, parceria, apoio nestes seis anos, principalmente pela força nestes últimos meses. Ela foi um presente de Deus na minha vida. Hoje em dia é tão difícil encontrar verdadeiros amigos, e eu tive a sorte de conhecer a Claudia, essa pessoa maravilhosa que sempre terá um lugar especial no meu coração.

Às minhas amigas de sempre: Sandra, Maria João, Patrícia, Fátima em especial à Sandra, pela força e apoio durante estes quatro anos.

Agradeço especialmente ao meu marido e amigo, Roberto, pelo amor, amizade, parceria durante estes quatro anos. Estes dois últimos anos foram especialmente difíceis para mim, e por isso, a ele a minha eterna gratidão, pelo seu apoio, incentivo, força e principalmente pela compreensão de minhas ausências.

À minha mãe, que mesmo longe, sempre me apoiou e incentivou, acreditando sempre em mim.

Agradeço à minha irmã, Andreia, minha melhor amiga, e confidente de todas as horas, o seu apoio foi muito importante para mim, obrigada mana, pelas longas conversas, por me mostrares sempre o lado

bom, e incentivares a seguir em frente, a não olhar para trás e a acreditar que era capaz.

À minha sogra, Tania, e ao meu cunhado, Ricardo, por me terem recebido de braços abertos em sua família, ganhei uma segunda mãe e um novo irmão.

Ao secretário do PGMAT, Rogério, pela sua disponibilidade e amabilidade, para ajudar sempre que necessário.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de ingressar no curso.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma ajudaram na minha formação e na realização deste trabalho.

“Produzir uma teoria é uma belíssima aventura, mas tem seus desertos. Quem se arrisca a andar por areias nunca antes respiradas ou pensar fora da curva tem grandes chances de encontrar pedras no caminho. No entanto, ninguém é digno de contribuir para a ciência se não usar suas dores e insônias nesse processo. Não há céu sem tempestade. Risos e lágrimas, sucessos e fracassos, aplausos e vaias fazem parte do currículo de cada ser humano, em especial daqueles que são apaixonados por produzir novas ideias”.

(Augusto Cury, 2013)

Parte desta tese foi publicada nos seguintes periódicos:

1. Ramôa, S. D. A. S.; Merlini, C.; Soares, B. G.; Barra, G. M. O. Obtenção de nanocompósitos condutores de montmorilonita/polipirrol: Efeito da incorporação do surfactante na estrutura e propriedades. **Polímeros**, v. 24, p. 57-62, 2014.
2. Ramôa, S. D. A. S.; Barra, G. M. O.; Merlini, C.; Schreiner, W. H.; Livi, S.; Soares, B. G. Production of Montmorillonite/Polypyrrole nanocomposites through *in situ* oxidative polymerization of pyrrole: Effect of surfactant on structure and properties. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 160-167, 2015.

Parte desta tese foi publicada nos seguintes congressos científicos:

1. Ramôa, S. D. A. S.; Merlini, C.; Barra, G. M. O. The effect of surfactant (SDS) on the structure morphology and electrical conductivity of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. Em: XI encontro da SBPMat, 2012, Florianópolis. Anais do XI encontro da SBPMat, 2012.
2. Ramôa, S. D. A. S.; Merlini, C.; Soares, B. G.; Barra, G. M. O. Nanocompósitos poliméricos condutores de poliuretano termoplástico com montmorilonita e polipirrol. Em: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.
3. Ramôa, S. D. A. S.; Merlini, C.; Contri, G.; Soares, B. G.; Barra, G. M. Nanocompósitos de montmorilonita/polipirrol (MMT/PPy.DBSA): Síntese e avaliação da viabilidade na utilização como aditivo condutor em uma matriz de elastômero termoplástico (TPU). Em XIV Latin American Symposium on Polymers and XII Ibero American Congress on Polymers, 2014, Porto de Galinhas. Anais do XIV Latin American Symposium on Polymers and XII Ibero American Congress on Polymers, 2014.

Publicações aceitas:

1. Ramoa, S. D. A. S.; Barra, G. M. O.; Merlini, C.; Livi, S.; Soares, B. G.; Pegoretti, A. Novel electrically conductive polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites. *eXpress Polymer Letters*.

Outras publicações relevantes relacionadas à tese:

1. Ramôa, S. D. A. S.; Barra, G. M. O.; Oliveira, R. V. B.; Oliveira, M. G.; Cossa, M.; Soares, B. G. Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotubes composites. **Polymer International**, v. 62, p. 1477-1484, 2013.

RESUMO

Polímeros intrinsecamente condutores (PICs), nomeadamente o polipirrol (PPy) e polianilina (PANI), têm-se mostrado materiais promissores para aplicação em absorção de micro-ondas. Porém, ainda existem algumas limitações para utilização desses materiais, principalmente devido às dificuldades de processamento e dispersão em matrizes de polímeros isolantes. Estudos na literatura reportam resultados bastante interessantes a respeito da preparação de compósitos poliméricos nanoestruturados, formados por uma fase dispersa de material inorgânico em camadas, revestidos com PICs, para serem usados em blindagem eletromagnética. Baseado neste contexto, neste estudo foram obtidos nanocompósitos condutores de poliuretano termoplástico (TPU) com montmorilonita/polipirrol (MMT/PPy) visando a aplicação em blindagem e/ou absorção da radiação eletromagnética, na faixa de frequências de 8,2 – 12,4 GHz (banda X das micro-ondas). Aditivos condutores nanoestruturados de MMT/PPy foram preparados a partir da polimerização oxidativa in situ do pirrol (Py) na presença de argila, bentonita sódica natural, (MMT) em solução aquosa com ou sem surfactantes. A influência dos diferentes tipos de surfactante e concentração molar de Py foi avaliada. Os resultados de análise termogravimétrica, condutividade elétrica e absorção da radiação eletromagnética mostraram que o aditivo condutor de MMT contendo 90% em massa de polipirrol dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) (MMT/PPy.DBSA) foi o mais apropriado para ser incorporado na matriz de TPU, a partir da mistura mecânica por fusão. O aditivo de MMT/PPy.DBSA foi incorporado na matriz de TPU, e a influência da concentração na morfologia, condutividade elétrica, propriedades reológicas e eletromagnéticas do TPU/MMT/PPy.DBSA foi avaliada, e comparada com misturas físicas de TPU contendo o PPy com ou sem DBSA (PPy.DBSA ou PPy.Cl), e MMT/PPy sem DBSA (MMT/PPy.Cl). Os resultados mostraram que as misturas de TPU/MMT/PPy.DBSA apresentaram menor limiar de percolação e valores de condutividade elétrica (10^{-2} S/cm) de até 10 e 5 ordens de grandeza maiores, do que os encontrados para as misturas contendo os polipirróis puros e MMT/PPy.Cl, respectivamente. Estes resultados indicam que nanocompósitos de TPU/MMT/PPy.DBSA, com percentagem de absorção de até 88% da radiação eletromagnética, possuem grande potencial para serem usados na blindagem e/ou absorção da radiação eletromagnética na banda X das micro-ondas.

Palavras-chave: Polipirrol. Montmorilonita. Poliuretano termoplástico. Condutividade elétrica. Blindagem eletromagnética.

ABSTRACT

Intrinsically conductive polymers (PICs), denoted as polypyrrole (PPy) and polyaniline (PANI) have been shown a promising materials for using in electromagnetic shielding applications. However, there are some limitations for applying these materials in technological applications due to the processing problems and the difficulties to disperse into insulating polymer matrix. Studies in the literature have reported interesting results concerning the preparation of nanostructured polymer composites comprising dispersed phase of PICs coated inorganic layered material for using in electromagnetic shielding. Based on the above, in this study conducting thermoplastic polyurethane nanocomposites (TPU) with montmorillonite/polypyrrole (MMT/PPy) were prepared in order to obtain a new electromagnetic shielding material in the frequency range from 8.2 to 12.4 GHz (microwave X-band). Nanostructured conductive additives of MMT/PPy were prepared from the oxidative *in situ* polymerization of pyrrole (Py) in the presence of clay, natural sodium bentonite (MMT) in aqueous solution with or without surfactants. The influence of different surfactant and molar concentration of Py was evaluated. The results found of thermogravimetric analysis, electrical conductivity and electromagnetic radiation shielding showed that the most appropriated conductive additive for adding into TPU matrix from the melt blending process was the MMT containing 90 wt.% of polypyrrole doped with dodecyl benzene sulphonic acid (DBSA) (MMT/PPy.DBSA). The additive MMT/PPy.DBSA was incorporated into the TPU matrix, and the influence of concentration on the morphology, electrical conductivity, rheological and electromagnetic properties of TPU/MMT/PPy.DBSA was evaluated and compared with physical mixtures of TPU containing PPy with or without DBSA (PPy.DBSA or PPy.Cl) and MMT/PPy nanocomposites without DBSA (MMT/PPy.Cl). TPU/MMT/PPy.DBSA nanocomposites showed lower percolation threshold and electrical conductivity (10^{-2} S/cm) up to ten and five orders of magnitude higher than those found for the mixtures containing PPy.DBSA, PPy.Cl and MMT/PPy.Cl, respectively. These results indicate that nanocomposites TPU/MMT/PPy.DBSA, with a fraction up to 88% absorption of electromagnetic radiation have a great potential for use in shielding and/or absorption of electromagnetic radiation in the microwave (X-band).

Keywords: Polypyrrole. Montmorillonite. Thermoplastic polyurethane. Electrical conductivity. Electromagnetic shielding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da onda eletromagnética.	39
Figura 2 – Ilustração dos tipos de interação da onda eletromagnética com um material.	40
Figura 3 – Ilustração esquemática dos mecanismos de blindagem em um material condutor.	43
Figura 4 – Eficiência de blindagem (SE) em função da espessura da amostra de compósitos PMMA/NTCs (20% massa) à frequência de 200 MHz e 12 GHz.	46
Figura 5 – Efeito da concentração de NTCs na condutividade elétrica e eficiência de blindagem (SE).	47
Figura 6 – (a) Morfologias apresentadas pela PANI; (b) Permissividade complexa (ϵ' e ϵ'') e tangente de perda ($\tan \delta$) dos compósitos de resina epóxi em função da frequência e morfologia da PANI.	49
Figura 7 – Efeito da concentração de NTCs na $\tan \delta$ e perda por absorção.	49
Figura 8 – Aplicação de materiais compósitos de acordo com a condutividade superficial.	50
Figura 9 – Ilustração do esquema de guia de ondas retangular.	51
Figura 10 – Ilustração do posicionamento da amostra e as possíveis trajetórias da onda eletromagnética, onde E_i = energia incidente; E_R = energia refletida; E_T = energia transmitida.	52
Figura 11 – Possíveis mecanismos de polarização encontrados em materiais dielétricos.	54
Figura 12 – Variação da resistividade elétrica e permissividades (ϵ' e ϵ'') de compósitos em função da concentração de diferentes tipos de aditivo condutor.	58
Figura 13 – Comportamento da permissividade real e imaginária de polipirrol (PPy) e compósitos (PFF) em função da frequência.	59
Figura 14 – Ilustração da cadeia conjugada do poliacetileno.	61
Figura 15 – Estruturas químicas da unidade de repetição de polímeros conjugados.	61
Figura 16 – Comparação da condutividade de alguns polímeros conjugados no estado dopado e não dopado com metais, semicondutores e isolantes.	63
Figura 17- Estrutura da unidade de repetição do polipirrol.	64
Figura 18 – Ilustração dos possíveis defeitos na estrutura química polipirrol.	66

Figura 19 – Estrutura eletrônica da unidade de repetição do polipirrol no estado: (a) neutro, (b) parcialmente dopado – polaron e (c) completamente dopado – bipolaron.	67
Figura 20 – Reação de polimerização simplificada da oxidação química do PPy com $FeCl_3$	68
Figura 21 – Esquema da reação da síntese do polipirrol na presença do surfactante DBSA.	69
Figura 22– Representação esquemática da montmorilonita (MMT)....	73
Figura 23 – Representação esquemática da polimerização <i>in situ</i> do polipirrol (PPy) nas galerias da MMT.	74
Figura 24 – Eficiência de blindagem (parte correspondente à absorção (A)) em função da frequência para o compósito com espessura de 0,1m.	76
Figura 25 – Diferentes tipos de morfologia possíveis obtidos durante a síntese dos nanocompósitos polímero/argila.	77
Figura 26 – (a) Representação dos segmentos, rígido e flexível, (b) estrutura da unidade de repetição dos segmentos, rígidos e flexíveis alternados, de um poliuretano à base de poliéter e (c) ilustração da morfologia dos domínios rígidos e flexíveis do TPU.	79
Figura 27 – Domínios rígidos (DR) e domínios flexíveis (DF) do TPU com (a) baixa concentração de domínios rígidos, (b) alta concentração de domínios rígidos, e com segmentos rígidos isolados (SRI).	80
Figura 28 – Eficiência de blindagem em função da frequência para o TPU e misturas de TPU com PPy, NFC e NFC.PPy.	82
Figura 29 – Ilustração das principais etapas da metodologia.	86
Figura 30 – Procedimento da síntese dos aditivos condutores nanoestruturados.	87
Figura 31 – Roteiro para a preparação das misturas de TPU como os aditivos condutores.	88
Figura 32 – Amostras obtidas por moldagem por compressão	89
Figura 33 – Ilustração do equipamento eletrômetro para medição da condutividade elétrica.	90
Figura 34 – Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.	91
Figura 35 – Amostra do aditivo condutor MMT/PPy.DBSA compactado.	92
Figura 36 – Espectros de FTIR-ATR do polipirrol sem surfactante (PPy.Cl) e polipirróis com surfactantes: DBSA (PPy.DBSA), SDS (PPy.SDS) e CTAB (PPy.CTAB).	99

Figura 37 – Espectros de FTIR-ATR da argila pura (MMT) e aditivos nanoestruturados: MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB.	101
Figura 38 – Espectro de XPS da argila pura (MMT) e aditivos nanoestruturados: MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB.	103
Figura 39 – Espectros de XPS do nitrogênio 1s (N-1s) do PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS, PPy.CTAB e aditivos nanoestruturados: MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB.	104
Figura 40 – Estrutura química para a unidade de repetição do pirrol com grau de dopagem de 20%.	105
Figura 41 – Difratoogramas de raios X para a argila pura (MMT) e aditivos nanoestruturados: MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB.	107
Figura 42 – Ilustração da interação entre o PPy (NH ⁺) e a MMT (Si-O-Si).	108
Figura 43 – Imagens obtidas a partir do SEM para o polipirrol sem surfactante (PPy.Cl) e com os surfactantes: DBSA (PPy.DBSA), SDS (PPy.SDS) e CTAB (PPy.CTAB).	109
Figura 44 – Imagem obtida a partir do SEM para a argila pura (MMT).	110
Figura 45 – Imagens obtidas a partir do SEM para: os aditivos sem surfactante (MMT/PPy.Cl) e com diferentes surfactantes: DBSA (MMT/PPy.DBSA), SDS (MMT/PPy.SDS) e CTAB (MMT/PPy.CTAB).	110
Figura 46 – Imagens obtidas a partir do TEM para os aditivos sem surfactante (MMT/PPy.Cl) e com diferentes surfactantes: DBSA (MMT/PPy.DBSA), SDS (MMT/PPy.SDS) e CTAB (MMT/PPy.CTAB).	111
Figura 47 – Curvas de TG da argila pura (MMT), polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB) e aditivos nanoestruturados (MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB).	112
Figura 48 – Espectros de FTIR-ATR (a) polipirrol com DBSA (PPy.DBSA) e aditivo nanoestruturado (MMT/PPy.DBSA) e (b) polipirrol sem DBSA (PPy.Cl) e aditivo nanoestruturado (MMT/PPy.Cl), obtidos com diferentes concentrações molares de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.	118
Figura 49 – Difratoogramas de raios X para a argila pura (MMT), (a) aditivo nanoestruturado MMT/PPy.DBSA e (b) aditivo nanoestruturado	

MMT/PPy.Cl; obtidos com diferentes concentrações molares de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.....	120
Figura 50 – Imagens obtidas a partir do SEM-FEG para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA, preparados com diferentes concentrações molares de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.....	122
Figura 51 – Imagens obtidas a partir do SEM-FEG para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.Cl, preparados com diferentes concentrações molares de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.....	122
Figura 52 – Imagens obtidas a partir do TEM para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA, preparados com diferentes concentrações de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.....	123
Figura 53 – Curvas de TG da MMT, (a) PPy.DBSA e (b) PPy.Cl e respectivos aditivos nanoestruturados, obtidos com diferentes concentrações de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.....	124
Figura 54 – Efeito da incorporação de 20% em massa de aditivos nanoestruturados MMT/PPy.DBSA, com diferentes teores em massa de PPy.DBSA, na condutividade elétrica das misturas físicas de TPU/MMT/PPy.DBSA, obtidas a partir do método de mistura mecânica por fusão.....	127
Figura 55 – Imagens obtidas a partir do SEM-FEG para as misturas físicas de TPU contendo 20% em massa de MMT/PPy.DBSA, com diferentes teores de PPy.DBSA; (a) magnificação x1000 e (b) magnificação x5000.....	129
Figura 56 – Efeito da incorporação de 20% em massa dos aditivos nanoestruturados MMT/PPy.DBSA na matriz de TPU, com diferentes teores de PPy.DBSA, no módulo de armazenamento (G') e perda (G''), em função da frequência.....	131
Figura 57 – Efeito da incorporação, 20% em massa, dos aditivos nanoestruturados MMT/PPy.DBSA na matriz de TPU, com diferentes teores de PPy.DBSA, na viscosidade complexa (η^*), em função da frequência.....	132
Figura 58 – Eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total ($EMI SE_{Total}$) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para o TPU e misturas físicas, contendo 20 % em massa de MMT/PPy.DBSA com diferentes teores de PPy.DBSA.....	133
Figura 59 – Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade complexa do TPU e misturas físicas contendo 20% em massa de MMT/PPy.DBSA, com diferentes teores de PPy.DBSA.....	134
Figura 60 – Efeito da fração de aditivo condutor na condutividade elétrica.....	136

Figura 61 – Imagens obtidas por SEM-FEG das superfícies de fratura para as misturas físicas de TPU contendo 20% em massa de aditivo condutor: PPy.Cl, MMT/PPy.Cl, PPy.DBSA e MMT/PPy.DBSA.	137
Figura 62 – Imagens obtidas por TEM para as misturas físicas de TPU contendo 20% em massa de aditivo condutor: MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA.	138
Figura 63 – Difractogramas de raios X para o TPU puro e misturas físicas contendo 20 % de aditivo condutor.	139
Figura 64 – Espectros de infravermelho para o TPU puro e misturas físicas contendo 20% de aditivo condutor: PPy.Cl, MMT/PPy.Cl, PPy.DBSA e MMT/PPy.DBSA.	140
Figura 65 – Espectros de infravermelho para o TPU puro e misturas físicas contendo 20 % de aditivo condutor na região de estiramento (a) do N-H ligado e livre e (b) C=O com ligação de hidrogênio e livre. ..	141
Figura 66 – Desconvolução das bandas de absorção no espectro de infravermelho do C=O livre e com ligação de hidrogênio, para o TPU puro.	142
Figura 67 – Desconvolução das bandas de absorção no espectro de infravermelho do C=O livre e com ligação de hidrogênio, para as misturas físicas de TPU contendo 20% de aditivo condutor.	143
Figura 68 – Curvas de (a) módulo de armazenamento (E') e (b) fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para o TPU puro e misturas físicas contendo 20% de aditivo condutor.	145
Figura 69 – Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência (ω), para o TPU puro e misturas físicas contendo 5, 15 e 30% de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.	147
Figura 70 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência (ω), para o TPU puro e misturas físicas contendo diferentes frações mássicas de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.	149
Figura 71 – Variação do módulo de armazenamento (G') e perda (G''), viscosidade complexa (η^*)	150
Figura 72 – Tangente de perda ($\tan \delta$) em função da frequência (ω), para o TPU puro e misturas físicas contendo contendo diferentes frações de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.	151
Figura 73 – (<i>Han plot</i>) Módulo de armazenamento (G') versus módulo de perda (G'') para o TPU puro e misturas físicas contendo diferentes frações de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.	153
Figura 74 – Eficiência de blindagem da interferência eletromagnética (EMI SE) em função da frequência, para o TPU puro e misturas físicas contendo diferentes frações de aditivo condutor, com 2 mm de espessura.	155

Figura 75 – Efeito da fração mássica de aditivo condutor na eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para o TPU e misturas físicas e condutividade elétrica.....	157
Figura 76 – Ilustração dos mecanismos de blindagem eletromagnética na amostra de TPU/MMT/PPy.....	159
Figura 77 – Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade para o TPU e misturas físicas contendo contendo 10, 20 e 30% de aditivo condutor.	160
Figura 78 – Efeito da espessura da amostra (2 e 5 mm) na eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para misturas físicas com 30% em massa de aditivo condutor.	161
Figura 79 – Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade para as misturas físicas com espessura de 5 mm: (a) 20% e (b) 30% em massa de aditivo condutor.	163

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Surfactantes utilizados e suas estruturas químicas.....	83
--------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da análise química realizada na argila seca.....	84
Tabela 2 – Propriedades do TPU.....	84
Tabela 3 – Composição elementar (% massa), teor de PPy e condutividade elétrica da argila (MMT) e aditivos com diferentes surfactantes (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS, PPy.CTAB e respectivos aditivos nanoestruturados).....	98
Tabela 4 – Valores das razões de bandas da absorção em 1540 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} (I_{1540}/I_{1452}), para os polipirróis e aditivos nanoestruturados com e sem surfactantes: DBSA, SDS e CTAB.	102
Tabela 5 – Dados do XPS: Proporção de $-\text{NH}-$ e N^+ ; grau de dopagem e razão molar: Cl/N, C/O, N/O e N/Si dos polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS, PPy.CTAB) e respectivos aditivos nanoestruturados.	106
Tabela 6 – Valores de temperatura de início de degradação, resíduo final a $950\text{ }^\circ\text{C}$ para a MMT, PPy.Cl, PPy.DBSA e respectivos aditivos nanoestruturados, e teor de PPy calculado para os aditivos nanoestruturados.	113
Tabela 7 – Composição elementar (% massa), teor de PPy e condutividade elétrica da argila (MMT), polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA) e aditivos nanoestruturados com e sem DBSA, obtidos com diferentes concentrações molares de pirrol (Py) (0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L).....	116
Tabela 8 – Valores das razões de bandas, L_{1540}/L_{1452} , para os aditivos nanoestruturados com e sem DBSA obtidos com diferentes concentrações molares de pirrol: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44.	119
Tabela 9 – Valores de espaçamento basal (d_{001}) e diferença calculada entre o espaçamento basal apresentado pela argila (MMT) e aditivos nanoestruturados com e sem DBSA, obtidos com diferentes concentrações molares de Py (0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L).	121
Tabela 10 – Valores de temperatura de início de degradação, resíduo final a $950\text{ }^\circ\text{C}$ para a MMT, PPy.Cl, PPy.DBSA e respectivos aditivos nanoestruturados obtidos com diferentes concentrações de Py; e teor de PPy calculado para os aditivos nanoestruturados.....	125
Tabela 11 – Valores das áreas normalizadas da banda C=O; razão entre as áreas das bandas do C=O com ligação de hidrogênio (HCO) e livre (CO); grau de separação de fases (DPS).	144
Tabela 12 – Valores da Tg da fase flexível obtidos a partir do máximo do pico da $\tan \delta$, para o TPU puro e misturas com 20% em massa de aditivo condutor.	146

Tabela 13 – Valores de eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para o TPU e misturas físicas com 2 mm de espessura.....	158
Tabela 14 – Valores de eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para as misturas físicas com 5 mm de espessura.....	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorção
CPCEs	Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade
CTAB	Brometo de Cetil Trimetil Amônio
dB	Décibéis
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico
DF	Domínios Flexíveis
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DR	Domínios rígidos
E'	Módulo de armazenamento (DMA)
E''	Módulo de perda (DMA)
EL	Energia de ligação
EMI	Interferência da radiação eletromagnética
EMI SE	Eficiência de blindagem da interferência eletromagnética
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
G'	Módulo de armazenamento (Reologia)
G''	Módulo de perda (Reologia)
M	Reflexões múltiplas
MARE	Materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa das micro-ondas
MMT	Montmorilonita
MMT/PPy	Aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol
MMT/PPy.Cl	Aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol sem surfactantes
MMT/PPy.CTAB	Aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol dopado com surfactante CTAB
MMT/PPy.DBSA	Aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol dopado com surfactante DBSA
MMT/PPy.SDS	Aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol dopado com surfactante SDS
NFC	Negro de fumo condutor
NTC	Nanotubos de carbono

PANI	Polianilina
PFF	Ferro fluido de polipirrol
Py	Pirrol
PPy	Polipirrol
PIC	Polímero intrinsecamente condutor
PPy.Cl	Polipirrol sem surfactante
PPy.DBSA	Polipirrol dopado com surfactante DBSA
PPy.CTAB	Polipirrol dopado com surfactante CTAB
PPy.SDS	Polipirrol dopado com surfactante SDS
R	Reflexão
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SE	Eficiência de blindagem
SE _A	Eficiência de blindagem por absorção
SE _R	Eficiência de blindagem por reflexão
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SEM-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo
t	Expoente crítico
tan δ	Tangente de perda (razão entre módulo de perda (E'' ou G'') e módulo de armazenamento (E' ou G'))
T _g	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
T _m	Temperatura de fusão cristalina
TPU	Poliuretano termoplástico
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X
XRD	Difração de Raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
1.1 OBJETIVOS.....	36
1.1.1 Objetivo Geral.....	36
1.1.2 Objetivos Específicos	36
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	39
2.1 INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA.....	39
2.2 BLINDAGEM DA INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA... 40	
2.2.1 Mecanismos de blindagem da interferência eletromagnética ..40	
2.2.2. Eficiência de blindagem da interferência eletromagnética	43
2.2.2.1 Fatores que determinam a eficiência de blindagem.....	45
2.2.2.2 Técnicas para medir a eficiência de blindagem eletromagnética	50
2.2.2.2.1 Linha de transmissão em guia de onda	51
2.2.3 Polarização em materiais dielétricos.....	53
2.2.4 Propriedades eletromagnéticas em materiais para blindagem eletromagnética	55
2.2.4.1 Permissividade como parâmetro de absorção.....	55
2.2.4.2 Dependência e variação da permissividade em materiais poliméricos	56
2.3 MATERIAIS PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	59
2.3.1 Polímeros intrinsecamente condutores.....	60
2.3.1.1 Estrutura e dopagem de polímeros intrinsecamente condutores	61
2.3.1.2 Síntese de polímeros intrinsecamente condutores	63
2.3.2 Polipirrol.....	64
2.3.2.1 Estrutura, dopagem e polarização do polipirrol	65
2.3.2.2 Síntese e processabilidade do polipirrol	68
2.2.3.3. Mistura física de polipirrol com matrizes poliméricas	70
2.4 NANOCOMPÓSITOS DE MONTMORILONITA-POLIPIRROL	71
2.4.1 Montmorilonita	72
2.4.2 Obtenção de aditivos nanoestruturados de MMT/PPy	74
2.4.2.1 Classificação dos nanocompósitos polipirrol/montmorilonita ..	76
2.5. MATRIZ POLIMÉRICA: ELASTÔMERO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO	77
2.5.1 Morfologia e propriedades do poliuretano termoplástico	78

2.5.2 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética baseados em poliuretano termoplástico e aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.....	81
3 MATERIAIS E MÉTODOS	83
3.1 MATERIAIS	83
3.1.1 Reagentes e solventes.....	83
3.1.2 Argila – Montmorilonita (MMT).....	84
3.1.3 Poliuretano termoplástico	84
3.2 MÉTODOS	85
3.2.1 Síntese dos aditivos condutores nanoestruturados.....	86
3.2.2 Incorporação dos aditivos condutores na matriz de TPU	87
3.2.3 Preparação dos corpos de prova.....	88
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	89
3.3.1 Análise Elementar	89
3.3.2 Condutividade elétrica	89
3.3.2.1 Método do Eletrômetro	90
3.3.2.2 Método padrão quatro pontas.....	91
3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	92
3.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	93
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	93
3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	94
3.3.7 Difração de raios X (XRD).....	94
3.3.8 Análise termogravimétrica (TG)	95
3.3.9 Análises reológicas.....	95
3.3.10 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	96
3.3.11 Atenuação da radiação eletromagnética (EMI SE)	96
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	97
4.1 SÍNTESES DOS ADITIVOS CONDUTORES MMT/PPY	97
4.1.1 Efeito do tipo de surfactante na estrutura e propriedades.....	97
4.1.1.1 Considerações finais	114
4.1.2 Efeito da concentração molar de pirrol na estrutura e propriedades do aditivo nanoestruturado de MMT/PPy.DBSA. ...	115
4.1.2.1 Considerações finais	125
4.2 INCORPORAÇÕES DOS ADITIVOS CONDUTORES NA MATRIZ DE TPU.....	126
4.2.1 Influência do teor de polipirrol incorporado no aditivo nanoestruturado de MMT/PPy.DBSA na estrutura e propriedades do TPU.	126

4.2.1.1 Considerações finais.....	134
4.2.2 Efeito da fração mássica do aditivo condutor, MMT/PPy.DBSA, na estrutura e propriedades do TPU.	135
4.2.2.1 Considerações finais.....	153
4.3 AVALIAÇÃO DA EMI SE E PROPRIEDADES DE ABSORÇÃO NOS NANOCOMPÓSITOS DE TPU/MMT/PPY	154
4.3.1 EMI SE em função da espessura da amostra.....	161
4.3.1.1 Considerações finais.....	163
5. CONCLUSÕES	165
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	166
REFERÊNCIAS	167
APÊNDICE A – Módulo de armazenamento (g') e perda (g'') em função da frequência (ω), para as misturas físicas contendo 10% de aditivo condutor, à temperatura de 170 °c.....	189

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia na área das telecomunicações móveis, a interferência eletromagnética (*Electromagnetic Interference* – EMI) tornou-se nos últimos anos a principal responsável por um novo problema ambiental, a poluição eletromagnética ¹. A interferência eletromagnética (EMI) é um problema crescente, principalmente nos grandes centros urbanos onde a densidade de fontes de radiação eletromagnética móveis tem aumentado, em consequência do aumento no consumo e utilização cada vez maior de dispositivos portáteis (*tablets* e *smartphones*). Embora os *tablets* e *smartphones* se tenham tornado cada vez mais leves e com o seu tamanho cada vez mais reduzido, estes operam em frequências cada vez mais elevadas do espectro eletromagnético (GHz), principalmente na banda X das micro-ondas (8,2-12,4 GHz), ²⁻⁴ resultando no aumento da emissão de radiação eletromagnética. Este problema tem aumentado o interesse de vários grupos de pesquisa no estudo da blindagem contra a interferência eletromagnética (EMI), especialmente a absorção da radiação na região de banda X das micro-ondas. Estudos na literatura mostram que vários materiais têm sido desenvolvidos para a redução ou atenuação da interferência eletromagnética (EMI), não só para reduzir esta interferência, mas também para aumentar a eficiência dos dispositivos e seu tempo de vida. Entre estes destacam-se os laminados, revestimentos condutores, nomeadamente tintas e adesivos, tecidos, compósitos poliméricos condutores (CPCEs) e polímeros intrinsecamente condutores (PICs).

A eficiência de blindagem (*shielding effectiveness* – SE) contra a EMI é expressa decibéis (dB) e definida como uma medida da redução ou atenuação da intensidade do campo eletromagnético, causada pela inserção de uma barreira localizada entre a fonte do campo eletromagnético, e o material que se deseja proteger ⁵. Para muitas aplicações, o valor de 15-30 dB é considerado satisfatório e corresponde a 96,9-99,9% de atenuação da radiação eletromagnética ^{6, 7}. A eficiência de blindagem (SE) depende de três mecanismos: reflexão (R), absorção (A) e reflexões múltiplas (M) das ondas eletromagnéticas. A atenuação da interferência eletromagnética por absorção (SE_A) tem sido selecionada devido à melhor aplicabilidade prática, quando comparada com a reflexão, sobretudo devido ao aumento na demanda por materiais que absorvam a radiação eletromagnética na faixa de frequências das micro-ondas ^{8, 9}, conhecidos também como MARE e também devido ao interesse militar. Normalmente, materiais com propriedades de absorção

de micro-ondas exibem condutividade elétrica variando entre 10^{-4} a 10^{-1} S/cm¹⁰. Os MARE podem ser obtidos a partir da dispersão de aditivos absorvedores dielétricos e/ou magnéticos, em uma matriz polimérica convencional^{10, 11}.

Polímeros intrinsecamente condutores (PICs) vêm sendo extensivamente estudados na substituição de aditivos absorvedores dielétricos e/ou magnéticos, frequentemente utilizados, tais como: nanotubos de carbono, negro de fumo, ferritas, entre outras, e têm-se mostrado uma alternativa interessante na preparação de novos materiais de absorção eletromagnética. Entre os vários PICs, o polipirrol (PPy) é um excelente candidato para ser disperso em uma matriz polimérica, não só devido ao seu interesse comercial e tecnológico, por permitir a sua produção em escala industrial, mas sobretudo devido à sua elevada condutividade elétrica, perda dielétrica, estabilidade química, térmica e ambiental, resistência à corrosão, baixo potencial de ionização, baixa densidade, facilidade de síntese, mas principalmente, por apresentar como principal mecanismo de blindagem a absorção^{8, 9, 12-15}. No entanto, quando o PPy ou outro PIC é disperso em uma matriz polimérica isolante, elevados níveis de SE não têm sido alcançados¹⁶, devido à reduzida condutividade elétrica e elevado limiar de percolação, resultante da má dispersão, em consequência da segregação do PIC, e baixa razão de aspecto das partículas de PIC. A preparação de materiais de absorção eletromagnética com PPy, a partir da mistura mecânica por fusão, apresenta mais vantagens e um maior interesse tecnológico do que os preparados por outras técnicas de mistura, especialmente devido à sua boa compatibilidade com as técnicas de processamento de polímeros convencionais (por exemplo, de extrusão e injeção), com possibilidade de fabricação de produto final em grande escala, com geometrias complexas e custo reduzido. Além disso, do ponto de vista ambiental, a técnica de mistura mecânica por fusão é preferível por ser livre de solventes.

Misturas de PPy com polímeros isolantes preparadas por fusão, normalmente apresentam condutividade elétrica inferior a 10^{-7} S/cm e limiar de percolação entre 30 a 60% em massa de PPy, além de baixas propriedades mecânicas^{16, 18-21}. Portanto, produzir misturas de PPy para aplicação em absorção de micro-ondas com elevada condutividade elétrica, baixo limiar de percolação e boas propriedades mecânicas a partir de mistura mecânica por fusão, é ainda hoje um grande desafio. De acordo com a teoria da percolação da onda eletromagnética, se aditivo o condutor possui dimensão manométrica e elevada razão de aspecto (razão entre o comprimento e diâmetro, ou espessura),

facilmente se forma uma rede condutora com baixa concentração de aditivo condutor²². A escolha dos aditivos é uma etapa de extrema importância na formulação de materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Estudos relatam que o desempenho dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética está intimamente ligado à morfologia do aditivo condutor e ao seu estado de dispersão na matriz polimérica. Aditivos com tamanho de partícula na ordem de nanômetros e maior razão de aspecto têm melhor desempenho na absorção e condutividade elétrica. O aumento na capacidade de dispersão do aditivo dielétrico e/ou magnético melhora a processabilidade e consequentemente tem melhor desempenho na absorção, condutividade elétrica e limiar de percolação.

Alguns trabalhos reportados na literatura têm demonstrado que a incorporação de aditivos nanoestruturados constituídos de montmorilonita/polímero condutor (MMT/PIC), esfoliados ou intercalados na matriz polimérica isolante, melhoram as propriedades elétricas, em comparação com as apresentadas pelas misturas físicas contendo apenas polímero condutor^{9, 23-27}, devido à elevada relação de aspecto da MMT e dispersão homogênea das nanopartículas de MMT/PIC na matriz polimérica isolante.

Além do aditivo, a escolha da matriz polimérica também é de grande importância. Entre os vários tipos de polímeros utilizados para aplicação em blindagem da radiação eletromagnética, o poliuretano termoplástico (TPU) é um candidato bastante promissor para a formulação de um material flexível para a aplicação. O TPU é um dos termoplásticos de engenharia mais versáteis que associam as propriedades de polímeros termoplásticos com as propriedades de borrachas vulcanizadas, sem a necessidade de utilização de agentes de vulcanização. Além disso, as suas propriedades podem ser adaptadas de acordo com os requisitos da aplicação desejada, a partir de mudanças na estrutura molecular da cadeia dos segmentos flexíveis e rígidos^{28, 29}.

O estudo da utilização do PPy em absorção e/ou blindagem da radiação eletromagnética, ao contrário da PANI, não tem sido bem explorado. Poucos relatos foram encontrados a respeito da preparação de MMT/PPy para serem utilizados na absorção e/ou blindagem da radiação eletromagnética. Além disso, não foram encontrados estudos reportando a preparação de misturas (TPU/PPy) ou nanocompósitos (TPU/MMT/PPy), a partir do processo de mistura por fusão para aplicação em blindagem e/ou absorção da radiação eletromagnética.

Baseado nesse contexto, o presente estudo visa obter nanocompósitos formados por uma matriz de polímero termoplástico e

uma fase dispersa condutora nanoestruturada, para serem usados em blindagem eletromagnética e/ou absorção de micro-ondas. Os aditivos nanoestruturados de montmorilonita contendo polipirrol (MMT/PPy) foram preparados por meio da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol (Py), na presença de uma dispersão de MMT com diferentes tipos de surfactantes e concentrações molares de pirrol (Py). As propriedades dos aditivos foram investigadas e comparadas. A mistura de MMT e polipirrol, com propriedades físicas mais adequadas para ser utilizada como aditivo condutor, foi incorporada na matriz de poliuretano termoplástico (TPU) a partir de um misturador interno. Com o objetivo de verificar a eficiência da mistura de TPU/MMT/PPy foi realizada uma análise comparativa das propriedades das misturas físicas contendo PPy com e sem DBSA. O caráter inovador deste estudo está relacionado com: i) obtenção de nanocompósitos com menor limiar de percolação e maior condutividade elétrica quando comparados aos outros sistemas poliméricos contendo PPy obtidos a partir da mistura mecânica por fusão, e ii) utilização de nanocompósitos elastoméricos de TPU/MMT/PPy como material absorvedor de radiação eletromagnética.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo desenvolver nanocompósitos condutores de poliuretano termoplástico (TPU) com montmorilonita/polipirrol (MMT/PPy), para aplicação em blindagem e/ou absorção da radiação eletromagnética, na faixa de frequências 8,2 – 12,4 GHz (banda X das micro-ondas).

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Preparar aditivos nanoestruturados de MMT/PPy a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol (Py) na presença de uma dispersão aquosa contendo MMT, com ou sem surfactantes, utilizando-se como agente oxidante o cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ Estudar a influência do uso de diferentes tipos de surfactantes: ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), dodecil sulfato de sódio (SDS) ou brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), na

estrutura e propriedades: i) elétricas e ii) térmicas dos aditivos nanoestruturados MMT/PPy.

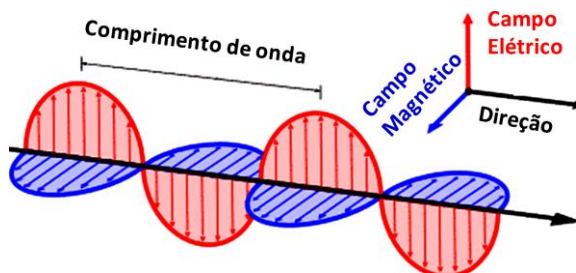
- ✓ Avaliar a influência da concentração molar de Py: i) 0,07; ii) 0,09; iii) 0,26 e iv) 0,44 mol/L, na estrutura e propriedades dos aditivos nanoestruturados de MMT/PPy .
- ✓ Avaliar a estrutura e propriedades: i) elétricas, ii) reológicas e iii) absorção da radiação eletromagnética dos nanocompósitos TPU/MMT/PPy, contendo MMT/PPy preparados com diferentes concentrações molares de Py.
- ✓ Avaliar o efeito da fração mássica de MMT/PPy nos nanocompósitos TPU/MMT/PPy nas propriedades: i) elétricas, ii) reológicas e iii) eletromagnéticas.
- ✓ Correlacionar a estrutura e morfologia dos nanocompósitos TPU/MMT/PPy com as propriedades: i) elétricas, ii) reológicas e iii) eletromagnéticas.
- ✓ Estudar a interação dos nanocompósitos de TPU/MMT/PPy com a radiação eletromagnética, para verificar a viabilidade dos mesmos para utilização em blindagem da radiação eletromagnética e/ou absorção de micro-ondas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA

A radiação eletromagnética, também denominada por onda eletromagnética, pode ser definida como a combinação entre o campo elétrico (E) e magnético (H). Os dois campos são perpendiculares entre si, e a direção de propagação da onda é perpendicular ao plano que os contém, como mostra a Figura 1³⁰⁻³². As ondas eletromagnéticas têm a capacidade de se propagar em qualquer meio, até mesmo no vácuo.

Figura 1 – Representação da onda eletromagnética.



Fonte: adaptado de National weather servisse³².

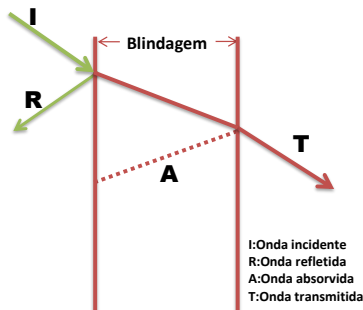
A radiação eletromagnética proveniente de fontes como: circuitos eletrônicos, radares, rádios, linhas de energia, motores elétricos e luzes fluorescentes, pode afetar o desempenho e funcionamento de um dispositivo eletrônico. Este efeito, também conhecido como interferência eletromagnética (EMI – *Electromagnetic Interference*), é definido como a ocorrência de alterações funcionais em um determinado equipamento devido à sua exposição a campos eletromagnéticos (emissão e recepção de radiação eletromagnética). A interferência eletromagnética depende da frequência e pode propagar-se de duas formas: através do ar (irradiada) de 30 MHz a 12 GHz e através de condutores físicos existentes nos equipamentos (conduzida), de vários kHz a 30 MHz³.

2.2 BLINDAGEM DA INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA

A blindagem da interferência eletromagnética pode ser definida como uma barreira localizada entre a fonte do campo eletromagnético e o material que se deseja proteger, a fim de controlar a propagação do campo eletromagnético de uma região para a outra. A blindagem tem como finalidade reduzir e/ou eliminar a interferência eletromagnética de uma fonte de ruído com um equipamento ou dispositivo externo, ou proteger um determinado equipamento ou dispositivo (receptor) da radiação eletromagnética, ou seja, impedir a passagem das ondas eletromagnéticas para dentro e fora do equipamento ou dispositivo.

Quando uma onda eletromagnética plana incide em um material, de acordo com o princípio de conservação da energia, a sua energia pode ser refletida, absorvida ou transmitida (Figura 2). A blindagem da interferência eletromagnética refere-se apenas à reflexão total ou parcial e/ou absorção da radiação eletromagnética por um material que age como um escudo/barreira contra a penetração da radiação. Nestes casos, a potência da radiação transmitida é menor que a potência da radiação incidente. Quando a radiação é totalmente transmitida significa que não existe interação entre a onda incidente e o material atenuador, sendo este material caracterizado como transparente à radiação eletromagnética.

Figura 2 – Ilustração dos tipos de interação da onda eletromagnética com um material.



Fonte: elaborado pela autora.

2.2.1 Mecanismos de blindagem da interferência eletromagnética

Na literatura são citados três mecanismos de blindagem que podem resultar na atenuação da EMI: i) reflexão (R), ii) absorção (A) e iii) reflexões múltiplas (M).

i) Reflexão

Na blindagem por reflexão o material deve possuir portadores de carga móveis (elétrons ou buracos) que interajam com os campos eletromagnéticos da radiação³³⁻³⁵. Como a reflexão ocorre na superfície do material, este mecanismo não depende da espessura da amostra. Os metais são exemplos de materiais refletores de ondas eletromagnéticas. Para os metais, o mecanismo de reflexão se torna o principal mecanismo de blindagem devido à seus elevados valores de condutividade elétrica (10^4 a 10^6 S/cm). Assim, um material para blindagem eletromagnética por reflexão deve apresentar um valor de condutividade elétrica superior a 1 S/cm.

ii) Absorção

A blindagem por absorção depende da espessura, permeabilidade e condutividade do material³⁴⁻³⁶. Neste caso, o material deve possuir dipolos elétricos e/ou magnéticos que interajam com os campos eletromagnéticos da radiação. Materiais que possuem elevados valores de constante dielétrica (materiais dielétricos) ou permeabilidade magnética (materiais magnéticos) podem absorver ondas eletromagnéticas em uma determinada faixa de frequência. A absorção ocorre quando a espessura e as propriedades dielétricas do material são adequadas para converter o sinal eletromagnético em energia térmica. Materiais compósitos com aditivos absorvedores dielétricos e/ou magnéticos dispersos em uma matriz polimérica isolante são exemplos de materiais absorvedores de radiação eletromagnética, em que o principal mecanismo de blindagem é a absorção.

iii) Reflexões múltiplas

A blindagem por reflexões múltiplas representa reflexões no interior do material de blindagem. Materiais que possuem elevada área superficial (porosos ou espumas) ou materiais com elevada área interfacial (compósitos com aditivos dispersos que possuam elevada área superficial) podem apresentar este mecanismo de blindagem eletromagnética^{31, 33}. Tal como na absorção, este mecanismo depende da espessura do material, permeabilidade e condutividade elétrica do material³⁶. As perdas devido às reflexões múltiplas podem ser ignoradas se a espessura do material de blindagem for maior do que a *Skin depth* (δ)^{33, 34, 36}. *Skin depth* (δ) é definida como a profundidade de penetração

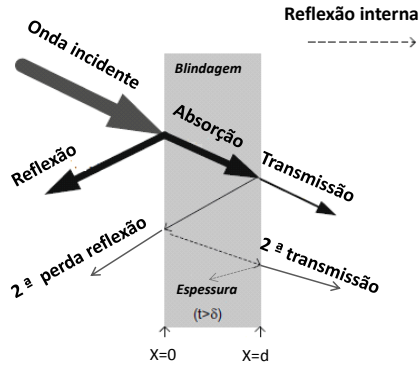
da onda eletromagnética no material condutor (distância), no momento em que a sua intensidade é atenuada para $1/e$ (37%) da sua potência original^{23, 31, 33, 34, 36}. A *Skin depth* (δ) em metros (m) pode ser definida pela Equação 1:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (1)$$

Onde: f = frequência em Hz; μ = permeabilidade magnética ($\mu = \mu_0 \mu_r$), onde $\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7}$ H/m e μ_r = permeabilidade magnética relativa; para materiais não magnéticos considera-se que a permeabilidade magnética (μ) é igual a $4 \pi \times 10^{-7}$ H/m ($\mu = \mu_0$) e σ = condutividade elétrica do material de blindagem (S/m). Analisando a Equação 1, observa-se que o valor de *Skin depth* (δ) diminui com o aumento da frequência, μ e σ . Esta diminuição está relacionada ao aumento da eficiência de blindagem, devido à interação do material condutor com a radiação eletromagnética. Geralmente, as reflexões múltiplas são responsáveis pela diminuição da eficiência de blindagem. No entanto, quando as reflexões múltiplas levam a várias sub etapas de absorção, observa-se o aumento da eficiência de blindagem eletromagnética³⁷.

Em compósitos poliméricos, os mecanismos de blindagem são mais complexos do que aqueles apresentados por materiais condutores homogêneos, como metais por exemplo, devido à grande área superficial disponível para a reflexão e reflexões múltiplas³⁴. A Figura 3 ilustra os mecanismos de blindagem da radiação eletromagnética, e a relação entre a espessura do material de blindagem e a *Skin depth* (δ). Quando a onda eletromagnética incide no material, esta pode ser refletida ou absorvida. A amplitude da onda absorvida decresce exponencialmente devido à absorção, e a energia absorvida é dissipada na forma de calor. Quando a onda atinge a segunda superfície do material condutor ($x=d$), uma porção da onda eletromagnética será transmitida e outra parte será refletida a partir do interior do material. Quando a espessura do material de blindagem for maior que a *Skin depth* (δ) ($d > \delta$), a onda refletida a partir da superfície do material será absorvida por este. Por outro lado, para situações onde a espessura do material de blindagem for menor que a *Skin depth* (δ) ($d < \delta$), as reflexões múltiplas tem grande contribuição para a redução da eficiência de blindagem eletromagnética³⁴.

Figura 3 – Ilustração esquemática dos mecanismos de blindagem em um material condutor.



Fonte: adaptado de Al-Saleh e Sundararaj et al. ³⁴.

2.2.2. Eficiência de blindagem da interferência eletromagnética

Eficiência ou efetividade de blindagem (*shielding effectiveness* – *SE*) da interferência eletromagnética pode ser definida como uma medida da redução ou atenuação da intensidade do campo eletromagnético, provocada pela presença de uma barreira entre a fonte de ruído e o material que se deseja proteger ⁵. A eficiência de blindagem (*SE*) de um material que atenua a energia eletromagnética irradiada pode ser calculada a partir da razão entre o campo antes e depois da atenuação do campo elétrico (*E*) e magnético (*H*) e expressa em dB, ^{30, 31, 38}, para o campo elétrico como:

$$SE = 20 \log(E_i/E_t) \quad (2)$$

e para o campo magnético como:

$$SE = 20 \log(H_i/H_t) \quad (3)$$

Onde *E* e *H* são os campos elétrico e magnético, respectivamente, e o índice *i* e *t* referem-se às ondas incidente e transmitida. *SE* pode ser também calculada a partir da razão entre a potência de radiação incidente e potência da radiação transmitida, como:

$$SE = 10 \log P_i/P_t \quad (4)$$

Onde, P_i é a densidade de potência da radiação incidente num ponto de medição antes da blindagem e P_t é a densidade de potência da radiação transmitida no mesmo ponto de medição depois da blindagem.

No entanto, a SE de um material é uma consequência da soma de todos os mecanismos de blindagem da radiação eletromagnética incidentes no interior do material de blindagem, onde SE_A , SE_R e SE_M correspondem aos componentes de eficiência de blindagem devido à absorção, reflexão e reflexões múltiplas, respectivamente. Esta pode ser descrita pela Equação 5^{34, 39, 40}.

$$SE = (SE_R + SE_A + SE_M) (dB) \quad (5)$$

Onde, SE é a eficiência de blindagem, que representa a redução (expressa em dB) da intensidade do campo eletromagnético em um ponto no espaço após uma barreira condutora ser inserida entre esse ponto e a fonte; SE_R é a soma das perdas iniciais por reflexão com as perdas por reflexão depois da propagação da onda no interior do material de blindagem (em dB); SE_A é a perda por absorção (em dB) no interior do material em si; e SE_M é a perda por reflexões múltiplas (em dB). Em materiais condutores, SE_A e SE_R podem ser determinados teoricamente a partir das seguintes equações simplificadas³⁴:

$$SE_R = 39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} (dB) \quad (6)$$

$$SE_A = 8,7 \frac{d}{\delta} = 8,7 d \sqrt{\pi f \mu \sigma} (dB) \quad (7)$$

Onde, d é a espessura (m) e σ a condutividade elétrica (S/m) da amostra; f é a frequência da onda (Hz); μ é a permeabilidade magnética ($\mu = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m), respectivamente. A partir das Equações 6 e 7 observa-se que SE_R depende da condutividade elétrica do material e diminui como o aumento do produto ($f\mu$), a SE_A depende não só da condutividade como também da espessura do material e aumenta com o aumento do produto ($f\mu$).

A perda por reflexões múltiplas (SE_M) é importante na utilização de metais finos e quando estes são utilizados em frequências muito baixas (~kHz). Esta pode ser determinada teoricamente através da Equação 8⁴⁰.

$$SE_M = 20 \log \left| \left(1 - 10^{-SE_A/10} \right) \right| (dB) \quad (8)$$

Porém, para materiais compósitos com aplicações em frequências elevadas (GHz) e valores de SE_A maiores do que 10 dB, a SE_M é normalmente ignorada^{34, 41-43}. Assim, para materiais compósitos a SE total pode ser determinada através da soma do mecanismo de atenuação por reflexão (SE_R) e absorção (SE_A) (Equação 9)³⁴.

$$SE_{total} = 39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} + 8,7 d \sqrt{\pi f \mu \sigma} (dB) \quad (9)$$

Porém, para compósitos em multicamadas, as reflexões múltiplas não podem ser ignoradas, devido à elevada área superficial e pequenos valores de perdas por absorção (SE_A)⁴³.

A baixas frequências e quando ($d < \delta$), a SE total para um material compósito é quase exclusivamente devida à reflexão, pois como a absorção é um fenômeno relacionado com a espessura, esta pode ser ignorada. A SE total torna-se independente da frequência e pode ser expressa em termos de impedância da onda no espaço livre ($Z_0 = 377 \Omega$) como mostra a Equação 10^{3, 40, 44}.

$$SE = 20 \log \left(1 + \frac{\sigma d Z_0}{2} \right) (dB) \quad (10)$$

Onde, σ = condutividade (Ω/m); d = espessura (m) e Z_0 = impedância da onda no espaço livre (377Ω).

2.2.2.1 Fatores que determinam a eficiência de blindagem

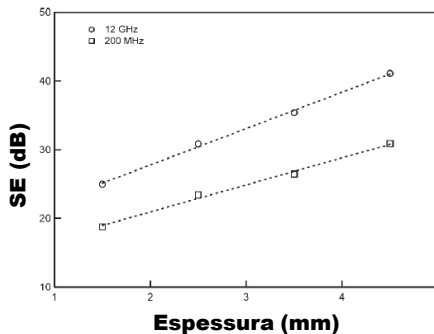
Vários fatores estão envolvidos na determinação da eficiência de blindagem eletromagnética. Analisando as equações apresentadas anteriormente (Equações 2 a 10) fica claro que a SE depende dos seguintes elementos: (a) frequência do campo eletromagnético incidente, (b) propriedades do material (condutividade intrínseca, permeabilidade e permissividade), (c) espessura do material utilizado para a blindagem, (d) tipo de fonte do campo eletromagnético (campo elétrico ou campo magnético, onda plana)⁴⁵.

A condutividade intrínseca do aditivo condutor é um dos principais fatores que determinam a condutividade elétrica do compósito e conseqüentemente da SE. Al-Saleh et al.³⁹ citam que para compósitos

poliméricos com a mesma concentração de aditivo condutor, os compósitos com nanofios metálicos apresentam maiores valores de SE do que compósitos com nanotubos de carbono (NTCs), devido à maior condutividade intrínseca apresentada pelos nanofios metálicos.

A Figura 4 mostra a variação da SE em função da espessura de uma amostra de compósitos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com NTCs (20% em massa) à frequência de 200 MHz e 12 GHz ⁴¹. Observa-se que SE aumenta com a espessura do compósito para ambas as frequências (200 MHz e 12 GHz), enquanto que para compósitos com mesma espessura, SE aumenta para frequências mais elevadas. Segundo Basuli et al. quando a SE em função da frequência varia de forma desigual pode ser atribuído à natureza irregular da rede condutora (má dispersão) ⁴⁶

Figura 4 – Eficiência de blindagem (SE) em função da espessura da amostra de compósitos PMMA/NTCs (20% massa) à frequência de 200 MHz e 12 GHz.



Fonte: adaptado de Das et al. ⁴¹.

Além dos fatores acima citados, em materiais compósitos a SE é fortemente dependente da dispersão, distribuição e razão de aspecto (razão entre o comprimento e diâmetro, ou espessura) do aditivo condutor e limiar de percolação. De acordo com a teoria da percolação da onda eletromagnética, se o aditivo condutor possui dimensão nanométrica e elevada razão de aspecto, facilmente se forma uma rede condutora com baixa concentração de aditivo condutor ^{22, 39, 49}, diminuindo o limiar de percolação. O limiar de percolação é definido como a concentração crítica, na qual se observa um aumento abrupto da condutividade elétrica, devido à formação de uma rede condutora na matriz polimérica, ou caminho contínuo através do qual os portadores de

carga podem fluir. (Figura 5). Acima do limiar de percolação forma-se uma rede tridimensional devido ao aumento do número de interconexões entre os aditivos condutores^{22, 26, 48}. A formação de uma rede tridimensional facilita a interação entre a radiação eletromagnética e os aditivos condutores, limitando a passagem da radiação eletromagnética e promovendo o aumento de SE.

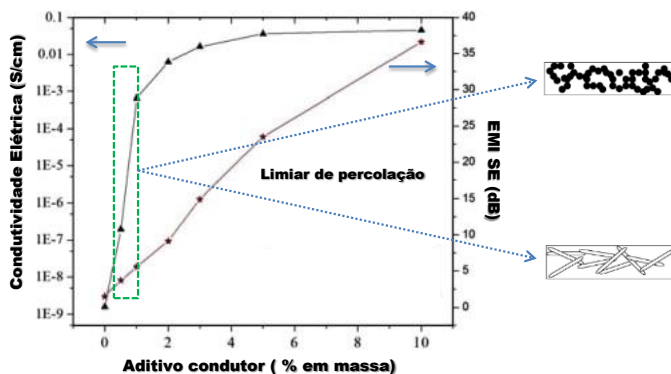
O limiar de percolação pode ser calculado a partir da Equação 11, em que a condutividade (σ) do compósito é relacionada com a fração mássica do aditivo condutor (f)⁴⁹.

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad \text{para } f > f_p \quad (11)$$

Onde, f = fração mássica de aditivo condutor na mistura, σ_c = condutividade da fase condutora, f_p = fração mássica de aditivo condutor no limiar de percolação e t = expoente crítico.

A partir da curva do $\log \sigma$ versus $\log (f - f_p)$ pode determinar-se experimentalmente a concentração de aditivo condutor (f_p) correspondente ao limiar de percolação e o expoente crítico (t) da mistura. Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico (t) representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação. Para sistemas bidimensionais e tridimensionais, os valores de t podem variar de 1,1 a 1,3 e 1,6 a 2,0, respectivamente^{49, 50}. No entanto, podem ser encontrados valores de 2 a 4 que são explicados por Levon *et al.*⁴⁹ como um fenômeno de percolação múltipla.

Figura 5 – Efeito da concentração de NTCs na condutividade elétrica e eficiência de blindagem (SE).



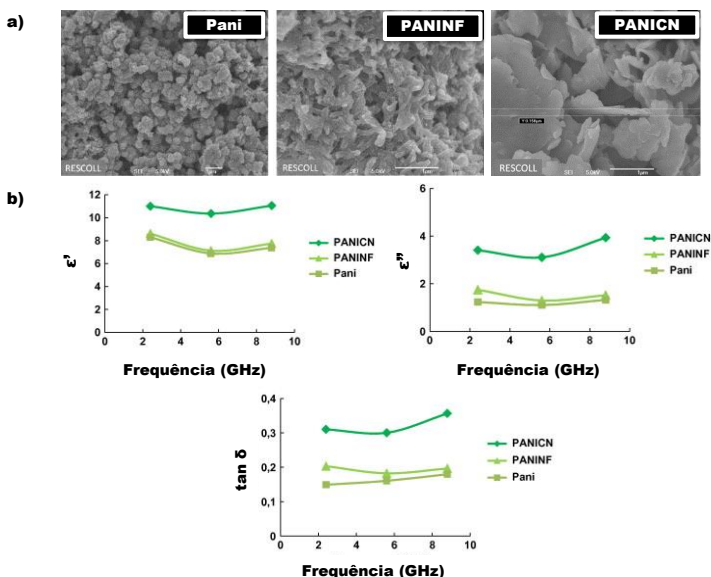
Fonte: adaptado de Gupta e Choudhary⁵¹.

Observa-se na Figura 5 a relação existente entre condutividade elétrica e SE, as quais aumentam com concentração de aditivo condutor. Nota-se que acima do limiar de percolação ($> 2\%$ em massa de aditivo), o aumento da condutividade elétrica é bem pequeno (quase insignificante), mas a SE continua a aumentar de forma acentuada com a concentração de aditivo. Para valores de concentração abaixo do limiar de percolação, a SE apresenta valores baixos devido ao fato da matriz polimérica ser transparente à radiação eletromagnética e a concentração de aditivos não ser suficiente para a formação de uma rede condutora. Quando a rede condutora começa a se formar (limiar de percolação), observa-se o aumento da SE devido à interação da rede com a radiação.

O método de preparação dos compósitos ou a obtenção dos aditivos condutores, qualidade da adesão/interação entre a matriz isolante e o aditivo condutor usado para interagir com a radiação eletromagnética^{3, 39, 41, 46, 52}, também pode influenciar na SE. Huang et al.¹⁶, demonstraram que o método de obtenção exerce influência significativa na dispersão de nanotubos de carbono (NTC) em matriz de polímero isolante, e conseqüentemente, na formação de uma rede percolada, induzindo o aumento na condutividade elétrica dos nanocompósitos.

O estudo da influência da forma geométrica do aditivo condutor na condutividade elétrica e propriedades dielétricas foi estudado por Oyharçabal et al.¹⁰. Estes autores prepararam compósitos de resina epóxi com polianilina (PANI) com diferentes formas geométricas: polianilina globular (PANI), polianilina fibrilar (PANICN) e polianilina *flakes* (PANINF) (Figura 6) e observaram que com o aumento da razão de aspecto da PANI, ocorreu uma diminuição no limiar de percolação (de 3,9 para 1,3 %vol) e um aumento no valor da condutividade (acima de 10^{-3} S/cm). Nota-se a partir da Figura 6 que dependendo da morfologia apresentada pela PANI as propriedades dielétricas são diferentes. Quanto maior a razão de aspecto da PANI (PANICN) maiores serão as propriedades dielétricas (ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$).

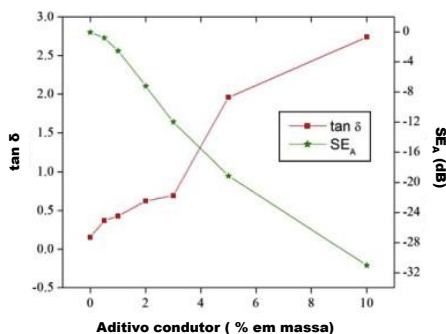
Figura 6 – (a) Morfologias apresentadas pela PANI; (b) Permissividade complexa (ϵ' e ϵ'') e tangente de perda ($\tan \delta$) dos compósitos de resina epóxi em função da frequência e morfologia da PANI.



Fonte: adaptado de Oyharçabal et al. ¹⁰

Elevados valores $\tan \delta$ resultantes do aumento da razão de aspecto e concentração de aditivo condutor também são indicativos de maiores valores de SE. Na Figura 7, observa-se que maiores valores de $\tan \delta$ resultam no aumento da SE por absorção (SE_A) (≈ -32 dB) ⁵¹.

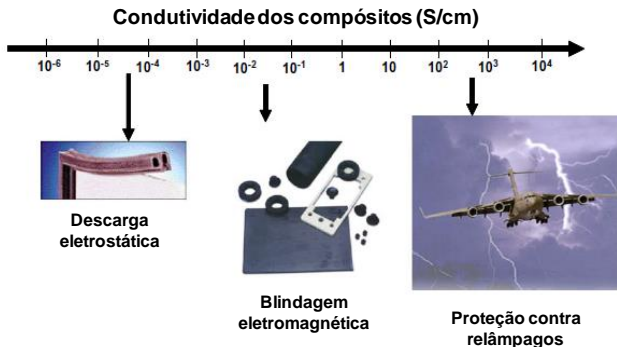
Figura 7 – Efeito da concentração de NTCs na $\tan \delta$ e perda por absorção.



Fonte: adaptado de Gupta e Choudhary ⁵¹.

Valores de SE entre 15 e 30 dB, correspondem a 96,9 e 99,9% da atenuação, respectivamente, o que já é considerado um valor adequado para aplicações comerciais. Para o setor militar é necessária uma SE maior que 80 dB ^{3, 34, 53}. De acordo com a aplicação de blindagem exigida, por exemplo, para compósitos usados em cabos de energia, com a função de prevenir descargas parciais, é requerida condutividade elétrica da ordem de 10^{-6} S/cm; já para proteção contra a interferência eletromagnética é exigida condutividade superior a 10^{-2} S/cm, conforme pode ser observado na Figura 8 ⁵⁴. No entanto, quando o objetivo é obter um material que absorva a radiação eletromagnética, os valores de condutividade do material não devem ser muito elevados (entre 10^{-4} e 10^{-1} S/cm) ¹⁰, pois este pode refletir a energia em vez de absorver ^{3, 22, 26}.

Figura 8 – Aplicação de materiais compósitos de acordo com a condutividade superficial.



Fonte: adaptado de Fletcher et al. ⁵⁴.

2.2.2.2 Técnicas para medir a eficiência de blindagem eletromagnética

Na literatura existem vários métodos para medir a eficiência de blindagem de ondas eletromagnéticas, dentre estes destacam-se: i) campo aberto ou espaço livre; ii) caixa blindada, iii) sala blindada e iv) linha de transmissão coaxial. O método mais usado é linha de transmissão coaxial por permitir a determinação da refletividade, absorção e da transmissão do material. Além disso, esta técnica tem como principal vantagem a obtenção de resultados reproduzíveis, podendo ser comparados com os outros métodos ³⁰.

No método linha de transmissão coaxial, a onda eletromagnética propaga-se em ambiente confinado, ou seja, em guia de onda ou cabo

coaxial. Nas medidas efetuadas com cabo coaxial, o material em teste deve possuir formato toroidal; enquanto que no guia de onda, o material pode possuir formato retangular, circular ou elíptico. Em ambos os métodos as amostras são inseridas em um porta-amostra, permitindo obter medidas de refletividade, absorção e transmissão ³⁰. Os outros tipos de métodos para medir a eficiência de blindagem eletromagnética apresentados acima não serão discutidos, sendo discutida apenas a técnica de guia de onda, que será usada neste trabalho.

2.2.2.2.1 Linha de transmissão em guia de onda

Guia de onda são dispositivos cilíndricos ou retangulares metálicos, ocos ou preenchidos com material dielétrico, com seção transversal constante (guia uniforme), utilizados para a transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas (Figura 9). Os dispositivos servem como um sistema fechado capaz de guiar as ondas eletromagnéticas. Como as paredes destes dispositivos são consideradas condutores perfeitos, as ondas eletromagnéticas propagam-se através destes por meio de reflexão. O guia de onda pode ser adaptado para diferentes faixas de frequências. Dependendo da faixa de frequências utilizada para caracterizar a amostra, o guia de onda terá tamanhos diferentes e conseqüentemente, o tamanho da amostra também será diferente. Assim, para menores frequências a dimensão do guia de onda será maior, uma vez que o comprimento de onda é maior. Na faixa de frequência da banda X de micro-ondas (8,2 a 12,4 GHz) a seção transversal (retangular) do guia de ondas possui dimensões iguais a 23 mm x 10 mm ⁵⁵.

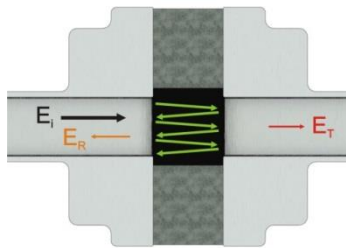
Figura 9 – Ilustração do esquema de guia de ondas retangular.



Fonte: elaborado pela autora.

A amostra é colocada no interior do guia de ondas e o analisador de rede faz a comparação de um sinal aplicado à amostra (estímulo) com um sinal (ou sinais) que sai da amostra (resposta). A forma como a amostra modifica o fluxo do sinal em cada porta é expressa pelos parâmetros S (*scattering parameters*) de reflexão (S_{11} e S_{22}) e de transmissão (S_{21} e S_{12}), representados na Figura 10. O parâmetro S_{11} (ou S_{22}) representa o coeficiente de reflexão, e o parâmetro S_{21} (ou S_{12}) representa o coeficiente de transmissão. Nos parâmetros S o primeiro número indica a porta de resposta (de reflexão ou transmissão) do sinal e o segundo número indica a porta onde o sinal incide. A partir dos parâmetros S são determinadas várias propriedades eletromagnéticas do material, tais como as energias refletida, transmitida e absorvida, e a eficiência de blindagem (SE) ^{55, 56}.

Figura 10 – Ilustração do posicionamento da amostra e as possíveis trajetórias da onda eletromagnética, onde E_i = energia incidente; E_R = energia refletida; E_T = energia transmitida.



Fonte: elaborado pela autora.

Para determinar experimentalmente o mecanismo principal de blindagem eletromagnética em um material, a contribuição da absorção e da reflexão na atenuação eletromagnética têm que ser quantificadas. Utilizando os parâmetros S obtêm-se os coeficientes da energia transmitida (T), refletida (R) e absorvida (A), de acordo com as Equações de 12 a 14 ^{35, 57}.

$$I = 1 = A + R + T \quad (12)$$

$$T = \left| \frac{E_T}{E_I} \right|^2 = |S_{12}|^2 (= |S_{21}|^2) \quad (13)$$

$$R = \left| \frac{E_R}{E_I} \right|^2 = |S_{11}|^2 (= |S_{22}|^2) \quad (14)$$

A partir dos coeficientes de T e R obtém-se a relação da eficiência de blindagem por reflexão (SE_R) e por absorção (SE_A) com o logaritmo da radiação eletromagnética incidente e refletida, conforme as equações 15 e 16, respectivamente ^{34, 57}.

$$SE_R = 10 \log \frac{I}{I-R} \text{ (dB)} \quad (15)$$

$$SE_A = 10 \log \frac{I-R}{T} \text{ (dB)} \quad (16)$$

A reflexão múltipla é ignorada devido à dificuldade de quantificar separadamente este efeito de forma experimental. Assim, a eficiência de blindagem total ($EMI-SE_{Total}$) de um material pode ser obtida experimentalmente a partir da Equação 17 ^{34, 57}.

$$SE_{Total} = SE_R + SE_A = 10 \log \frac{I}{I-R} + 10 \log \frac{I-R}{T} = 10 \log \frac{I}{T} \text{ (dB)} \quad (17)$$

A partir dos parâmetros S podem ser determinadas a permissividade (ϵ) e a permeabilidade (μ) complexas, seus componentes real (ϵ' e μ') e imaginário (ϵ'' e μ'') e as tangentes de perda dielétrica (ϵ''/ϵ') e magnética (μ''/μ'). Estes parâmetros são muito úteis na medição das propriedades eletromagnéticas, principalmente devido à dificuldade de medir estas propriedades de forma direta ^{55, 56}.

2.2.3 Polarização em materiais dielétricos

Os materiais dielétricos possuem capacidade de armazenar energia. Este efeito ocorre por meio da reorientação dos dipolos permanentes no material e/ou formação dipolos induzidos que são orientados na direção de um campo elétrico aplicado. Em materiais dielétricos poliméricos, as cargas (positivas e negativas) não se movimentam, elas são mantidas fixas por forças atômicas e moleculares. Quando um campo elétrico é aplicado, as cargas são deslocadas das suas posições de equilíbrio, devido à ação de um campo elétrico externo onde se orientam (fenômeno de polarização). O deslocamento das cargas nos materiais dielétricos podem ocasionar quatro tipos de polarização: i) eletrônica, ii) iônica, iii) dipolar e iv) interfacial (Figura 11).

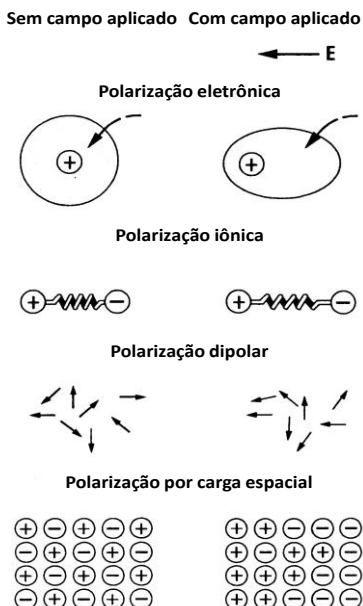
A polarização eletrônica ocorre na maioria dos materiais, que sob a aplicação de um campo elétrico origina um pequeno deslocamento da nuvem eletrônica (elétrons são deslocados de suas posições de

equilíbrio em relação aos seus núcleos atômicos). A polarização iônica ocorre em materiais com cargas opostas; a aplicação de um campo elétrico causa o deslocamento dos núcleos atômicos na molécula (íons são deslocados de suas posições de equilíbrio).

Na polarização dipolar ou de orientação, a aplicação de um campo elétrico orienta os dipolos permanentes na direção do campo elétrico (na ausência de campo elétrico os dipolos permanentes estão aleatoriamente distribuídos). Com a retirada do campo elétrico externo, as cargas voltam ao seu estado de equilíbrio (relaxação).

A polarização interfacial, denominada também por carga espacial, ocorre em materiais dielétricos obtidos pela dispersão de aditivos condutores (compósitos), e é consequência da diferença entre a condutividade e constante dielétrica da fase dispersa (aditivo condutor) e contínua (polímero isolante). Surge nas discontinuidades de fases, e ocorre devido ao acúmulo de cargas entre interfaces (fase dispersa e contínua), quando da aplicação de um campo elétrico. O acúmulo de cargas espaciais entre interfaces contribuiu para o aumento da absorção da radiação eletromagnética⁵⁸.

Figura 11 – Possíveis mecanismos de polarização encontrados em materiais dielétricos.



Fonte: adaptado de Brown et al.⁵⁹.

2.2.4 Propriedades eletromagnéticas em materiais para blindagem eletromagnética

A propagação da onda eletromagnética através de um material de blindagem é conduzida pelas propriedades físicas intrínsecas do meio como: condutividade elétrica (σ), permissividade elétrica (ϵ) e permeabilidade magnética (μ). Assim, o desenvolvimento de materiais capazes de atenuar, mas principalmente de absorver eficientemente a radiação eletromagnética, depende das propriedades físicas intrínsecas do material de blindagem.^{4, 60}

A permissividade elétrica (ϵ) está relacionada com a interação entre um material dielétrico e o campo elétrico, enquanto a permeabilidade magnética (μ) está associada à interação entre materiais magnéticos com o campo magnético. Apesar dos mecanismos de perdas dielétricas e magnéticas serem distintos, o resultado final é o mesmo, a conversão da energia da onda eletromagnética em calor. A permeabilidade magnética é relevante para materiais que apresentam propriedades magnéticas, como cobalto e níquel. Porém, no caso dos materiais dielétricos, que são foco deste trabalho, materiais à base de carbono, os valores de permeabilidade apresentados são próximos à permeabilidade no espaço livre, isto é, o valor de $\mu_r = 1$ para estes materiais⁶¹. Por isso será apenas discutida a permissividade elétrica (ϵ).

2.2.4.1 Permissividade como parâmetro de absorção

Em materiais dielétricos o comportamento de absorção da onda eletromagnética depende da permissividade (ϵ), por isso é comum encontrar na literatura a utilização deste parâmetro para quantificar o comportamento destes materiais quando são submetidos a um campo eletromagnético. De acordo com a teoria da permissividade, quando um material está sob a influência de um campo eletromagnético, o campo elétrico induz a dois tipos de corrente elétrica no interior do material: i) corrente de deslocamento e ii) corrente de condução. A corrente de condução surge devido aos portadores de carga e causa a perda elétrica no interior do material (ϵ''). A corrente de deslocamento surge devido à polarização e origina a parte real da permissividade (perda de polarização) (ϵ')⁵¹.

Matematicamente é comum representar a permissividade elétrica (ϵ) como um número complexo composto por dois componentes, conforme apresentado na Equação 18.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - \varepsilon''j \quad (18)$$

Onde: ε' é a permissividade dielétrica de armazenamento (componente real) e corresponde à contribuição dos mecanismos de polarização das cargas elétricas. Este componente indica a capacidade do material em armazenar energia elétrica, quando este está sob a aplicação de um campo elétrico; ε'' é a permissividade dielétrica de perda ou perda dielétrica (componente imaginária) e corresponde à contribuição dos mecanismos de condução provocada pela polarização do material. Representa as perdas de energia elétrica, sendo proporcional à energia elétrica dissipada e indica a capacidade do material em absorver a onda eletromagnética.

A razão entre a permissividade dielétrica de perda (ε'') e de armazenamento (ε'), também conhecida como tangente de perda ($\tan \delta_\varepsilon$) (Equação 19), indica a capacidade de o material converter a energia armazenada em calor. Assim, elevados valores de $\tan \delta_\varepsilon$ e de ε'' indicam uma melhor absorção das ondas eletromagnéticas pelo material, e melhores propriedades de atenuação eletromagnética (SE).

$$\tan \delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (19)$$

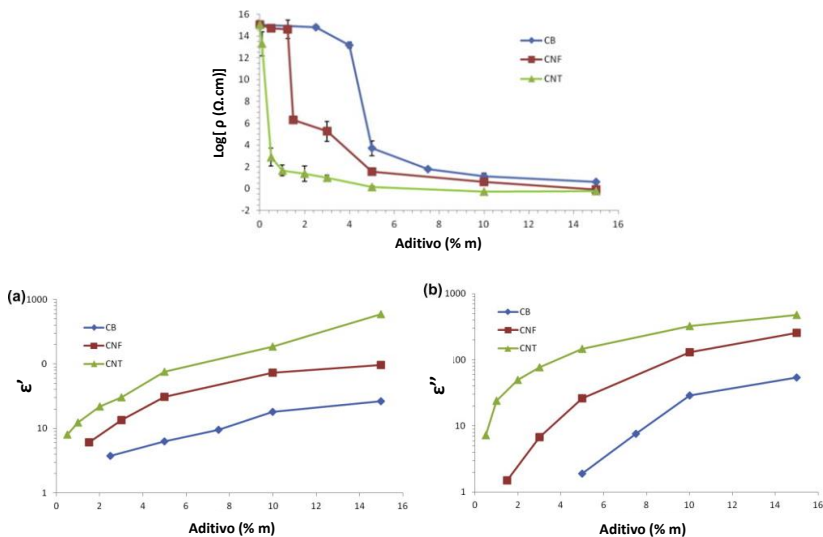
2.2.4.2 Dependência e variação da permissividade em materiais poliméricos

Em materiais poliméricos preparados a partir da dispersão de aditivos absorvedores dielétricos (negro de fumo, nanotubos de carbono, polímeros intrinsecamente condutores, entre outros) em uma matriz de polímero isolante, é esperado que valores elevados de permissividade real (ε') e imaginária (ε'') originem materiais com elevada eficiência de blindagem. (SE) ⁶². O aumento da parte real da permissividade (ε') pode ser atribuído principalmente ao relaxamento dielétrico e ao efeito de polarização; no caso de materiais poliméricos preparados a partir da dispersão de aditivos, a polarização interfacial é dominante. Assim, quanto maior a polarizabilidade do material maior ε' . Enquanto que o aumento de ε'' pode ser atribuído à melhoria da condutividade dos compósitos. Portanto, qualquer fator que interfira no relaxamento dielétrico, polarização e condutividade do compósito irá afetar a resposta dielétrica do material. Os valores das permissividades real (ε') (Figura 12 (a)) e imaginária (ε'') (Figura 12 (b)) são afetados

principalmente por: i) concentração do aditivo condutor, ii) tipo de aditivo condutor, iii) estado de dispersão do aditivo na matriz e iv) frequência do campo aplicado. Com o aumento da concentração de aditivo condutor dielétrico é esperado que a condutividade tenha uma tendência a aumentar; conseqüentemente, ocorre o aumento de ϵ' , devido à maior interação entre os aditivos (rede interconectada), e de ϵ'' , devido ao aumento da condutividade (corrente de condução). Durante o processo de mistura, a obtenção de uma melhor dispersão dos aditivos na matriz polimérica irá promover uma diminuição no limiar de percolação, e conseqüentemente o aumento de ϵ' e ϵ'' devido ao aumento de interfaces e caminhos condutores. Da mesma forma, uma má dispersão irá promover a diminuição de ϵ' e ϵ'' .

A incorporação de aditivos nanométricos em uma matriz polimérica é uma estratégia para aumentar a condutividade elétrica do compósito, e diminuir o limiar de percolação. Na Figura 12 ⁶² encontram-se representadas a variação da resistividade elétrica e permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da concentração de diferentes tipos de aditivos condutores (negro de fumo (NF), nanofibras de carbono (NFC) e nanotubos (NTC) de carbono). Observa-se que para menores concentrações de aditivos condutores, os valores de condutividade têm um maior efeito nos valores de ϵ' e ϵ'' . Com o aumento da concentração de aditivos, a condutividade torna-se semelhante nos diferentes tipos de compósitos. No entanto, os valores de ϵ' e ϵ'' aumentam com a concentração, e tipo de aditivo condutor. A utilização de aditivos com dimensões nanométricas promove o aumento de ϵ' e ϵ'' . Este aumento pode ser explicado pelo aumento dos efeitos interfaciais, polarização e relaxamento ⁶².

Figura 12 – Variação da resistividade elétrica e permissividades (ϵ' e ϵ'') de compósitos em função da concentração de diferentes tipos de aditivo condutor.

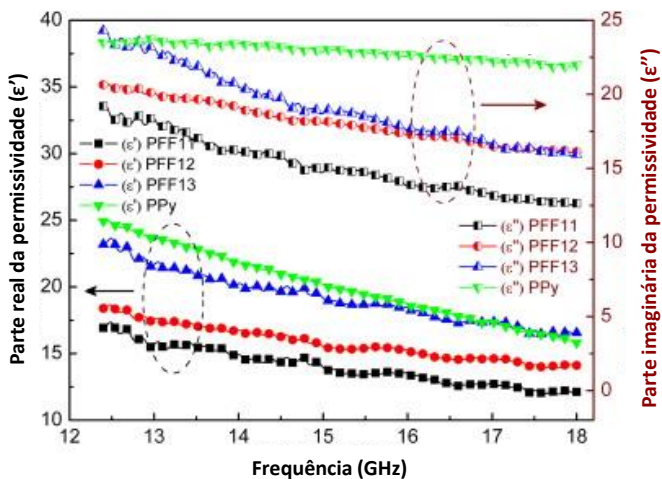


Fonte: adaptado de Al-Saleh et al. ⁶².

O efeito da frequência na permissividade está diretamente relacionado com a polarização. Em qualquer frequência o aumento de ϵ' e ϵ'' em materiais com aditivos dielétricos dispersos pode ser devido ao aumento da condutividade e concentração de dipolo, e maior contribuição da polarização interfacial.

Na Figura 13 encontra-se representado o comportamento de ϵ' e ϵ'' do polipirrol (PPy) e compósitos de ferro fluido de polipirrol (PFF) em função da frequência. Observa-se para o PPy e PFF que com o aumento da frequência do campo aplicado ocorre um decréscimo acentuado de ϵ' e ϵ'' . Este fenômeno acontece porque os dipolos presentes no sistema não podem reorientar-se com rapidez suficiente para responder ao campo elétrico aplicado, resultando na diminuição da permissividade ⁶³. Assim, para materiais que a polarização interfacial é dominante, espera-se que a polarização diminua com o aumento da frequência, resultando em menores valores de ϵ'' e na eficiência de absorção da radiação eletromagnética.

Figura 13 – Comportamento da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') de polipirrol (PPy) e compostos (PFF) em função da frequência.



Fonte: adaptado de Varshney et al. ⁶³.

2.3 MATERIAIS PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

A escolha dos materiais para proteção contra a radiação eletromagnética deve estar de acordo com a frequência a ser utilizada. Estes materiais podem ser utilizados em televisores, computadores, telefones celulares, automóveis, aviões, antenas de rádio transmissão, equipamentos de comunicação, equipamentos médicos, entre outros. Os materiais utilizados na blindagem eletromagnética podem ser divididos em duas classes (i) materiais constituídos por uma única fase, como metais, e (ii) materiais constituídos por aditivos, com propriedades dielétricas ou magnéticas, dispersos em uma matriz isolante, denominados de compostos poliméricos ¹¹. Devido à demanda por materiais com propriedades de absorção de micro-ondas, a utilização de compostos poliméricos é uma opção mais atraente, porque ao contrário dos metais que refletem a radiação, devido à interação dos portadores de carga (elétrons) presentes na superfície, com a radiação eletromagnética, nos compostos poliméricos, os aditivos dispersos na matriz polimérica funcionam como centros absorvedores de radiação, devido à polarização destes (dipolos elétricos ou magnéticos) pelo campo elétrico ou magnético da onda incidente. Isto acontece basicamente porque a reflexão é um mecanismo de superfície, enquanto que a absorção

depende da espessura do compósito e concentração de aditivo. Além disso, as características de portabilidade, baixa densidade, flexibilidade, facilidade em controlar a condutividade elétrica e resistência à corrosão, apresentada pelos de compósitos poliméricos, tornam a utilização destes materiais mais vantajosa, quando comparados com os metais^{3, 5 11, 22, 24, 26, 31, 64-67}.

O estudo da dispersão de vários tipos de aditivos como: i) ferritas (CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4), ii) aditivos à base de carbono (nanotubos de carbono, negro de fumo ou grafeno) e iii) polímeros intrinsecamente condutores (PICs) em matrizes poliméricas, tem sido o principal foco de estudo de muitos pesquisadores no desenvolvimento de materiais para aplicação em absorção da interferência eletromagnética^{5, 11, 30, 38, 39, 48, 52, 61, 64, 68-75}. No entanto, as ferritas apresentam algumas desvantagens, tais como: elevada densidade, baixa resistência à corrosão e dificuldades de processamento. Já os aditivos à base de carbono têm como principal desvantagem a fraca adesão interfacial (interface heterogênea), que pode prejudicar negativamente a eficiência de blindagem³⁴. Por outro lado, os PICs têm-se tornado cada vez mais conhecidos por não apresentarem as limitações impostas pelas ferritas e pelos aditivos à base de carbono^{5, 22, 26, 48, 53, 76, 77}. O principal interesse na utilização de PICs na preparação de materiais para aplicação em blindagem eletromagnética está intimamente relacionado com a elevada condutividade alcançada, na faixa de frequências das micro-ondas, e a capacidade que estes materiais têm de trocar a energia da onda eletromagnética, na faixa das micro-ondas, por energia térmica^{11, 77}.

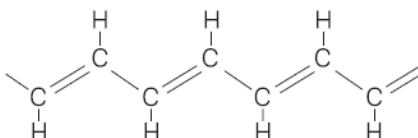
2.3.1 Polímeros intrinsecamente condutores

A descoberta dos polímeros intrinsecamente condutores (PICs) deu-se no final dos anos 70 (1977) quando, Hideki Shirakawa, Alan McDiarmid e Alan Heeger descobriram que o poliacetileno podia tornar-se eletricamente condutor depois de passar pelo processo de oxirredução, também denominado de dopagem^{31, 65, 78, 79}. Desde então, os polímeros intrinsecamente condutores (PICs), também conhecidos como “metais sintéticos”, têm atraído a atenção, não só no âmbito científico como também industrial, por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e óticas semelhantes às dos metais e semicondutores inorgânicos, combinadas com as propriedades dos polímeros isolantes^{11, 80}.

2.3.1.1 Estrutura e dopagem de polímeros intrinsecamente condutores

Os PICs pertencem à classe dos polímeros orgânicos conjugados, em que a cadeia principal é formada por ligações simples (C-C) e duplas (C=C) alternadas (conjugação) (Figura 14) ⁸¹. Cada ligação dupla contém uma ligação sigma (σ) e uma ligação pi (π). A ligação π por ser mais fraca apresenta elétrons que podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon ^{80, 81}.

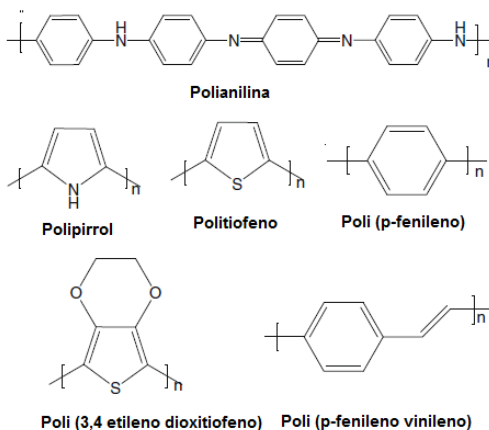
Figura 14 – Ilustração da cadeia conjugada do poliacetileno.



Fonte: Rocha-Filho ⁸¹.

Os polímeros conjugados podem ser classificados em três grupos: hidrocarbonetos aromáticos (ex. polianilina), heterocíclicos (ex. politiofeno e polipirrol) e hidrocarbonetos alifáticos (ex. poliacetileno). Na Figura 15 encontram-se representadas as estruturas químicas da unidade de repetição de alguns polímeros conjugados.

Figura 15 – Estruturas químicas da unidade de repetição de polímeros conjugados.



Fonte: adaptado de Xia et al. ⁸².

Os polímeros conjugados são naturalmente isolantes, com condutividade elétrica, na maioria dos casos, abaixo de 10^{-10} S/cm. Para que estes materiais se tornem intrinsecamente condutores é necessário que os elétrons π sejam removidos ou adicionados na cadeia por meio de um processo reversível de oxidação-redução. O processo de oxirredução induz a formação de cargas deslocalizadas positivas (oxidação) ou negativas (redução), as quais são neutralizadas pela incorporação de contraíons (ânions ou cátions), denominados de agentes de transferência de carga. Por analogia aos semicondutores inorgânicos, este processo de oxirredução é também chamado de “dopagem” tipo p (oxidação) ou tipo n (redução) e, conseqüentemente, os agentes de transferência de carga são denominados de “dopantes”. Na maioria dos polímeros condutores, o processo de oxidação (retirada de elétrons) da cadeia polimérica ocorre simultaneamente com a dopagem (inserção do contraíon) para neutralizar a carga ^{79, 80, 83}. Porém, outros processos de dopagem podem ser empregados em polímeros conjugados, como por exemplo: foto-dopagem, dopagem por protonação e por injeção de cargas ⁸⁴.

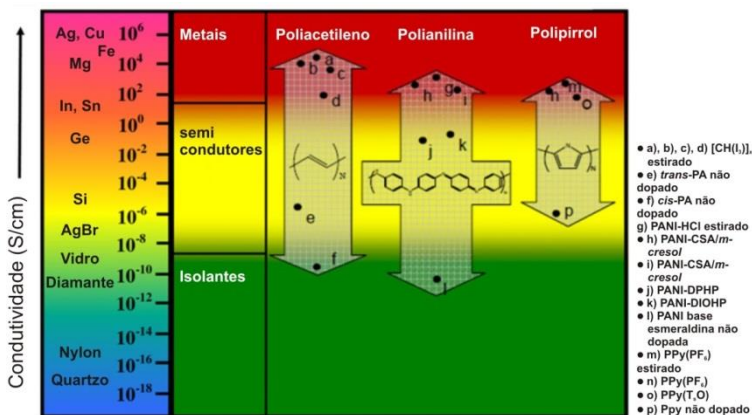
A dopagem dos PICs não deve ser confundida com a dopagem em semicondutores inorgânicos. Em polímeros condutores, a fração molar de dopante adicionada é muito maior, na ordem de 10^2 a 10^{-1} (mol/mol de monômeros), quando comparada com 10^{-5} a 10^{-8} , nos semicondutores inorgânicos ⁷⁸. Nos PICs, os dopantes (contraíons) não são inseridos diretamente na cadeia polimérica, mas sim na vizinhança, fazendo com que ocorra o surgimento de deformações e defeitos de carga localizados, que são responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica do polímero.

A condutividade elétrica em um sólido é determinada por dois fatores: a) número de portadores de carga (elétrons/buracos); e b) mobilidade destes portadores ⁸⁵. Comparando os polímeros condutores com os semicondutores, no que diz respeito ao número de portadores de carga e à sua mobilidade, observa-se que em polímeros condutores o número de portadores de carga é maior (10^{21} a 10^{23} cm^{-3}) do que nos semicondutores (10^{16} a 10^{18} cm^{-3}), mas a sua mobilidade é menor (10^{-4} a 10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V.s}$) quando comparada com a mobilidade dos portadores de carga em semicondutores (10^2 a 10^5 $\text{cm}^2/\text{V.s}$). Este fato deve-se principalmente ao grande número de defeitos estruturais (reticulações e desordenamento das cadeias) encontrados na cadeia polimérica e ao baixo grau de cristalinidade, o que compromete a sua condutividade eletrônica ^{85, 86}.

Após a dopagem, a condutividade elétrica dos PICs encontra-se no intervalo de condutividade entre os semicondutores e os condutores

⁸⁵. A Figura 16 ilustra a condutividade de alguns polímeros conjugados no estado dopado e não dopado, comparando-os com outros materiais ⁴⁰.

Figura 16 – Comparação da condutividade de alguns polímeros conjugados no estado dopado e não dopado com metais, semicondutores e isolantes.



Fonte: adaptado de Saini e Arora ⁴⁰.

Controlando a quantidade e a composição de dopante é possível ajustar a condutividade do PIC. Qualquer mudança estrutural na cadeia polimérica afetará as propriedades elétricas ¹¹, portanto quanto maior o ordenamento molecular, maior a condutividade obtida por estes polímeros. A condutividade do polímero condutor é fortemente dependente da sua microestrutura e morfologia, as quais estão relacionadas à presença de defeitos na cadeia do polímero condutor (deformações e reticulações), tamanho da cadeia polimérica, cristalinidade, estrutura química do polímero, entre outras. Por sua vez, a estrutura dos polímeros condutores é determinada pelo método de síntese (oxidação-redução), contração, potencial de oxidação do agente dopante e concentração dos transportadores de carga ^{11, 77, 86}.

2.3.1.2 Síntese de polímeros intrinsecamente condutores

A síntese de polímeros condutores pode ser realizada a partir da oxidação dos respectivos monômeros, utilizando-se agentes oxidantes apropriados para a formação de um macrocátion radical com seu contração associado. O agente oxidante deve possuir um potencial de redução adequado para oxidar o monômero. Por outro lado, a

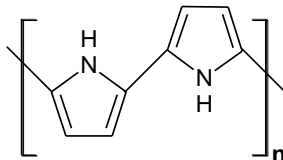
polimerização de PICs pode ser conduzida eletroquimicamente a partir da oxidação anódica do monômero sobre um eletrodo de metal inerte, como platina ou ouro, vidro condutor, carbono vítreo, etc. O eletrodo de trabalho encontra-se submerso em uma solução contendo monômero e dopante diluídos em um solvente. A formação do filme polimérico sobre o eletrodo de trabalho ocorre após a aplicação de uma determinada tensão. A vantagem da polimerização com a utilização de agentes oxidantes está na possibilidade da obtenção de grandes quantidades de polímero condutor com custo razoável, enquanto que o método eletroquímico possibilita a obtenção de filmes poliméricos com maior condutividade elétrica e com controle exato da espessura ^{65, 83, 87, 88}.

Dentre os vários PICs, o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI) são os materiais mais estudados na literatura para aplicação em blindagem da radiação eletromagnética e/ou absorção de micro-ondas, principalmente devido à estabilidade ambiental na forma condutora, baixo custo, controle da condutividade elétrica, facilidade de síntese e elevada condutividade elétrica na frequência das micro-ondas ^{22, 30, 31, 64, 65, 76}. A utilização do PPy como aditivo condutor para preparar um material absorvedor de micro-ondas será o foco deste estudo.

2.3.2 Polipirrol

O polipirrol (PPy) (Figura 17) foi sintetizado pela primeira vez em 1916 por A. Angeli e L. Alessandro, através de oxidação química ^{78, 89}. No entanto, a descoberta das suas propriedades condutoras deu-se apenas no final da década de 70 (1979), quando Diaz et al. sintetizaram o primeiro filme de polipirrol estável a partir da polimerização eletroquímica ⁹⁰. A utilização do PPy em aplicações eletromagnéticas foi reportado pela primeira vez em 1985, por Yoshino et al. ⁹¹.

Figura 17- Estrutura da unidade de repetição do polipirrol.



Fonte: elaborado pela autora.

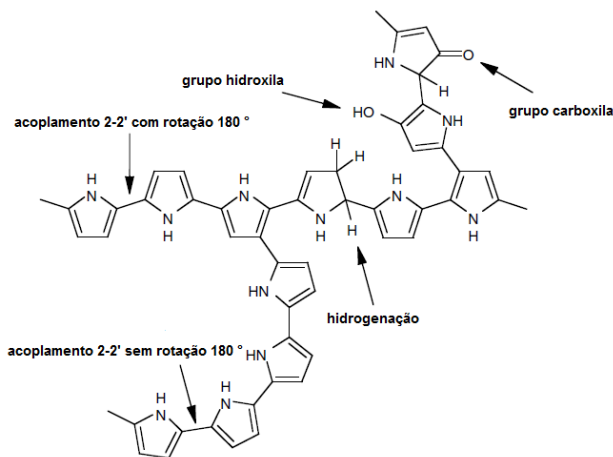
O PPy é um dos polímeros condutores mais estudados devido à sua elevada condutividade e estabilidade ambiental no estado oxidado;

baixo potencial de ionização; propriedades eletrológicas; efeito eletrocromico; absorção de radiação eletromagnética; facilidade de síntese e principalmente devido à possibilidade de adequar a sua condutividade elétrica, através de mudanças nas condições de síntese (concentração e tipo de dopante)^{11, 66, 87, 89, 92-94}. Além disso, estudos na literatura mostram que o PPy possui propriedades únicas de biocompatibilidade, e quando utilizado como *scaffold* (arcabouço) é um material promissor para manipulação e crescimento celular^{92, 95}. Estas propriedades permitem que o PPy possa ser potencialmente aplicado nos mais recentes campos da tecnologia avançada, que vão desde nanodispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, sensores, supercapacitores, dispositivos para armazenamento de energia, revestimentos de superfícies contra a corrosão, proteção para blindagem eletromagnética, têxteis inteligentes e até em aplicações biológicas como músculos artificiais ou atuadores^{86, 96, 97}. Contudo, a aplicação de PPy em blindagem eletromagnética e/ou absorção da radiação eletromagnética tem sido pouco explorada em comparação com a PANI.

2.3.2.1 Estrutura, dopagem e polarização do polipirrol

O PPy é um polímero aromático heterocíclico sintetizado a partir da oxidação do monômero de pirrol (Py). Durante a polimerização, o crescimento da cadeia de PPy deve ocorrer preferencialmente através dos átomos de carbono nas posições 2 e 5 do anel de pirrol. Nesta situação, a conjugação entre as ligações duplas e simples é maximizada, pois ocorre um aumento da mobilidade dos portadores de carga (polaron/bipolaron). No entanto, durante a polimerização, os acoplamentos ocorrem de forma aleatória, resultando em um grande número de defeitos e reticulações que diminuem a mobilidade dos portadores de carga, prejudicando a condutividade. Os defeitos quebram a planaridade e a linearidade da cadeia do PPy, reduzindo a extensão da sobreposição do orbital π ^{85, 86}. Segundo relatos na literatura, aproximadamente 70% das ligações dos átomos de carbono entre os anéis de pirrol ocorrem pelo acoplamento nas posições 2 e 5^{85, 86, 98}. A Figura 18 ilustra defeitos na cadeia do PPy que podem ocorrer durante a polimerização.

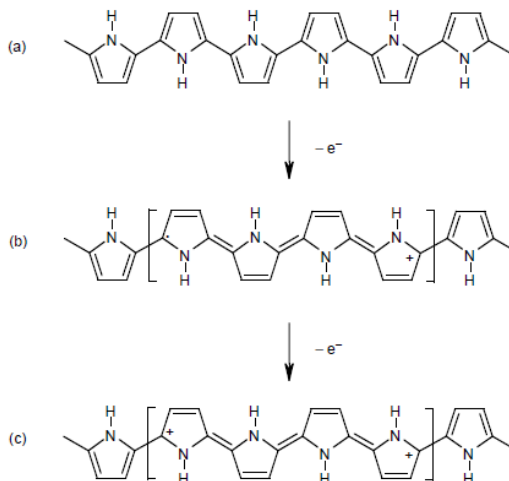
Figura 18 – Ilustração dos possíveis defeitos na estrutura química polipirrol.



Fonte: adaptado de Cho et al. ⁸⁶.

No estado neutro (não-dopado) o polipirrol é isolante com estrutura benzóide (Figura 19 (a)). Durante o processo de oxidação, um elétron da ligação π é retirado formando um polaron (cátion radical) com estrutura quinóide (Figura 19 (b)). Durante este processo, outro elétron é removido da cadeia do PPy que contém o polaron, resultando na formação de um bipolaron, que é energeticamente mais estável do que a formação de dois polarons. O bipolaron formado estende-se por cerca de três ou quatro anéis de pirrol. (Figura 19 (c)) ^{83, 86, 99, 100}. O PPy pode ser dopado a partir de ânions sulfato (SO_4^{2-}) ou halogêneos (Cl^- ; Br^-), e a condutividade alcançada pode variar de 10^{-5} a 100 S/cm, dependendo do tipo de dopante e método utilizado na dopagem ⁸¹.

Figura 19 – Estrutura eletrônica da unidade de repetição do polipirrol no estado: (a) neutro, (b) parcialmente dopado – polaron e (c) completamente dopado – bipolaron.



Fonte: Cho et al. ⁸⁶.

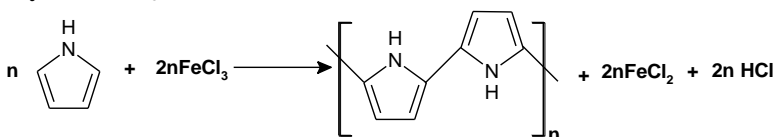
O processo de dopagem induz a formação de portadores de carga (polarons e bipolarons), que podem movimentar-se ao longo da cadeia (mobilidade intramolecular) ou através de saltos entre as cadeias (mobilidade intermolecular), promovendo um grande aumento na condutividade elétrica do polímero condutor ^{83, 86}. A mobilidade e quantidade de portadores de carga ao longo da cadeia principal exerce um papel importante no valor da condutividade elétrica neste tipo de polímeros. Desta forma, a redução do número de defeitos estruturais e o aumento da massa molar contribuem substancialmente para o aumento da condutividade elétrica dos polímeros condutores. Por outro lado, a mobilidade dos portadores de carga entre as moléculas (intermolecular) do polímero pode ser favorecida pelo aumento do grau de cristalinidade ^{77, 86, 95}. Devido ao processo de dopagem, a polarização no PPy ocorre devido a dois tipos de espécies carregadas i) sistema de polarons/bipolarons, que estão livres e disponíveis para se movimentarem ao longo da cadeia e ii) dipolos que estão ligados e têm uma mobilidade restrita (polarização de orientação).

2.3.2.2 Síntese e processabilidade do polipirrol

O polipirrol é normalmente obtido pela polimerização oxidativa do pirrol (Py), em meio aquoso ou orgânico, a partir do método eletroquímico ou utilizando-se agentes oxidantes apropriados. O método eletroquímico pode ser utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos por permitir a formação de um filme condutor de PPy com espessura e propriedades controladas. Para aplicação em blindagem eletromagnética estudos relatam que o PPy obtido por polimerização eletroquímica tem maior eficiência de blindagem (-20 a -50 dB), em comparação com amostras de PPy (-10 a -20 dB) preparados pelo método de oxidação química⁸. Entretanto, esta técnica é limitada ao tamanho do eletrodo utilizado e, portanto, restrita à produção em escala industrial^{67, 83, 86, 88, 90, 93, 101-103}.

A polimerização do Py pode ser conduzida a partir da utilização de metais de transição à base de ferro (III) (FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) e cobre (II) (CuBr_2 ou CuCl_2) ou persulfatos ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), os quais são adicionados em uma solução aquosa contendo o Py, resultando em um precipitado de coloração preta. A polimerização oxidativa do Py em solução aquosa contendo cloreto de ferro (III) (FeCl_3) (Figura 20) é a mais estudada, por resultar em PPy com maiores valores de condutividade e rendimentos, quando comparados com outros oxidantes^{83, 86, 88}.

Figura 20 – Reação de polimerização simplificada da oxidação química do PPy com FeCl_3 .

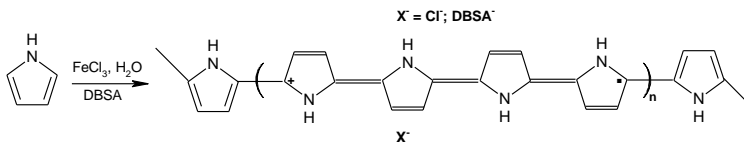


Fonte: elaborado pela autora.

Estudos mostram que a razão molar mais adequada de cloreto férrico e pirrol (FeCl_3/Py) utilizada na síntese oxidativa do PPy, com valores de condutividade elétrica na ordem de 10 S/cm e rendimento de aproximadamente 100%, é de 2,33^{83, 104}. Este método é bastante utilizado na literatura e tem grande interesse tecnológico por permitir a produção de polímero condutor em larga escala industrial. No entanto, o polímero resultante é geralmente infusível e insolúvel na maioria de solventes^{86, 98}.

Nas últimas décadas, houve um grande avanço na síntese de derivados de PPy solúveis, a partir da substituição do monômero de pirrol com substituintes alquil ou alcóxidos nas posições 1, 3 ou 4 ⁸⁶. A preparação de PPy, a partir da síntese oxidativa do pirrol na presença de solução aquosa contendo surfactantes e oxidantes apropriados, também tem sido explorada com o intuito de tornar o PPy processável por fusão e por solução. Utilizam-se como surfactantes o dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) ou os ácidos protônicos funcionalizados (APFs), tais como: ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) (Figura 21), ácido canforsulfônico (CSA), ácido p-toluenosulfônico (PTSA), ácido β-naftaleno sulfônico (NSA), ácido 5-butilnaftaleno sulfônico (BNSA), ácido p-metilbenzeno sulfônico (MBSA), entre outros ^{47, 86, 98, 105-107}. Na literatura, estudos têm reportado que as propriedades de absorção de micro-ondas e blindagem da radiação eletromagnética aumentam com a dopagem do PPy com ácidos funcionalizados.

Figura 21 – Esquema da reação da síntese do polipirrol na presença do surfactante DBSA.



Fonte: elaborado pela autora.

Os APFs apresentam uma fórmula geral $H^+(M--R)$, em que H^+M- é um grupo ácido protônico e R é um grupo orgânico. O próton do ácido protônico atua como dopante das cadeias de PPy, enquanto que o contraíon ($M--R$) é compatível com solventes. Além disso, devido ao tamanho do contraíon estes reduzem as interações inter e intramoleculares facilitando a dispersão do polímero condutor em solventes orgânicos ^{108, 109}.

A estrutura e propriedades do PPy, obtido a partir do uso de agentes oxidantes e surfactantes, dependem do solvente usado no meio reacional, da temperatura, do tempo de reação, do tipo de agente oxidante e surfactante, da razão molar de oxidante/Py e de Py/surfactante. A maioria dos trabalhos menciona a realização da síntese à temperatura ambiente. Estes fatores afetam também a morfologia e a formação das cadeias do PPy. Segundo Song et al. ¹⁰⁷, as longas cadeias alquilas do contraíon do DBSA aumentam o espaçamento entre as

moléculas do PPy, contribuindo para maior difusão e dispersão do polímero condutor em solventes orgânicos. Segundo estes autores, a incorporação do DBSA nas cadeias de polímero condutor induz maior ordenamento molecular, cristalinidade e maior condutividade intermolecular¹⁰⁷.

Trabalhos na literatura mostram que o PPy nanoestruturado apresenta propriedades elétricas, óticas e optoeletrônicas superiores ao PPy constituído por partículas em escala micrométrica⁹⁷. A produção de nanopartículas de PPy em meio coloidal também tem sido realizada frequentemente com o uso de DBSA e CTAB, como surfactantes^{96,108}.

Por outro lado, um método bastante utilizado para a fabricação de produtos à base de PPy pelos métodos de fabricação tradicionalmente utilizados em termoplásticos é a mistura física do PPy com um polímero isolante. Obtêm-se, a partir destas misturas, um material com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas de polímeros condutores, associadas às propriedades físicas e químicas do polímero isolante.

2.2.3.3. Mistura física de polipirrol com matrizes poliméricas

Misturas físicas de polipirrol (PPy) com matrizes poliméricas isolantes, denominadas também de blendas poliméricas, podem ser obtidas a partir de várias técnicas, tais como: i) mistura em solvente comum, ii) polimerização química ou eletroquímica na presença de um polímero isolante ou iii) mistura mecânica por fusão⁷⁷.

A mistura mecânica por fusão, que será utilizada neste estudo, usando extrusoras ou câmaras de mistura, encontra-se entre as mais interessantes para preparar blendas poliméricas condutoras, uma vez que é possível obter materiais, em escala industrial, sem a necessidade de utilizar solventes orgânicos. Além disso, esse método permite o processamento de misturas condutoras, com interesse tecnológico, pelos métodos de fabricação tradicionalmente utilizados em termoplásticos, resultando em um produto com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas de polímeros condutores, associadas às propriedades do polímero isolante.

Um dos desafios na preparação das blendas condutoras é encontrar a forma mais adequada para dispersar e distribuir o polímero condutor, garantindo assim a formação de uma rede condutora na matriz de polímero isolante, o que contribui para o aumento da condutividade elétrica e eficiência de blindagem de radiação eletromagnética. Além disso, é desejável que a concentração de polímero condutor seja a menor possível, de forma a preservar as propriedades mecânicas da matriz

polimérica, minimizar os problemas relacionados com o processamento e diminuir os custos^{11, 77, 110}. Geralmente, o estado de dispersão do PPy em uma matriz polimérica isolante, obtido a partir da mistura mecânica por fusão, não é satisfatório devido à segregação do PPy e baixa razão de aspecto das partículas de PPy. Como resultado, valores de condutividade elétrica inferiores a 10^{-6} S/cm, e limiares de percolação entre 30 e 60% em massa de PPy^{23, 111-114} são obtidos, e conseqüentemente elevados níveis de SE não têm sido alcançados para este tipo misturas. Martins¹¹⁵ preparou blendas de polipropileno com PPy, em uma câmara de mistura e obteve uma eficiência de blindagem (SE) inferior a -9 dB e condutividade elétrica na ordem dos 10^{-6} S/cm para 40% em massa de PPy. Misturas de TPU com PPy foram obtidas a partir da mistura por fusão por Rosa¹¹⁶ e os valores de SE e condutividade elétrica alcançados foram de ~-21 dB e 10^{-7} S/cm, respectivamente para 40% em massa de PPy. Portanto, produzir misturas de PPy para aplicação em absorção de micro-ondas com elevada condutividade elétrica e eficiência de blindagem partir de mistura mecânica por fusão é ainda hoje um grande desafio.

Na literatura é reportado que o tamanho das partículas e a razão de aspecto tem grande impacto na dispersão do PPy em uma matriz de polímero isolante, e conseqüentemente nas propriedades elétricas e eletromagnéticas das blendas. Estudos relatam que a incorporação de nanopartículas de polipirrol (PPy) podem reduzir o limiar de percolação de blendas condutoras devido à elevada área de superfície (mais exposta para interagir com a matriz) e à facilidade em dispersar e distribuir as nanopartículas do polímero condutor na matriz polimérica^{25, 87, 110}.

Recentemente, estudos têm mostrado que as propriedades elétricas do PPy podem ser modificadas através da incorporação de materiais inorgânicos, tais como Fe_2O_3 , TiO_2 , zeólitas e montmorilonita (MMT), entre outros. Entre os materiais inorgânicos, a MMT é um dos mais atraentes, devido ao seu tamanho nanométrico e grande área de superfície. Além disso, apresentam elevada resistência química e térmica, são de origem natural e de baixo custo^{117, 118}.

2.4 NANOCOMPÓSITOS DE MONTMORILONITA-POLIPIRROL

A mistura de PPy com MMT normalmente resulta na obtenção de nanocompósitos com propriedades superiores aos componentes puros. O interesse na obtenção de nanocompósitos de montmorilonita com polipirrol (MMT/PPy) resulta do efeito sinérgico entre os componentes inorgânicos e orgânicos em nível molecular, permitindo alcançar

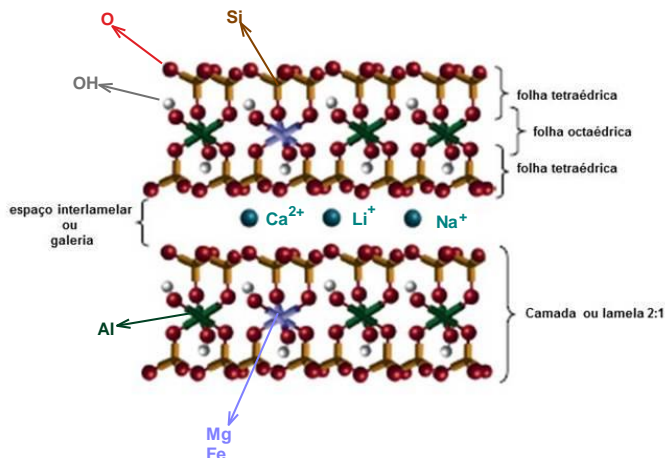
propriedades que não poderiam ser atingidas a partir dos componentes individuais, tais como: o controle da condutividade elétrica e estabilidade térmica, propriedades eletromagnéticas, propriedades de barreira a gases, propriedades mecânicas e anticorrosivas ^{27, 119-121}, além de melhorar a dispersão do PPy em matrizes poliméricas. As dimensões nanométricas da MMT e o ambiente restrito (confinado) favorecem a obtenção de PPy com elevado grau de ordenação e com baixa densidade de defeitos na cadeia ^{26, 27}, que melhoram a mobilidade dos portadores de carga (polarons e bipolarons).

2.4.1 Montmorilonita

Na literatura é comum mencionar o argilomineral montmorilonita (MMT) como argila. Isto acontece porque as argilas são geralmente classificadas de acordo com os argilominerais que predominam na sua constituição ¹²². A montmorilonita (MMT) pertence ao grupo dos silicatos em camadas do tipo 2:1, e é o argilomineral mais abundante no grupo das esmectitas. Devido ao seu pequeno tamanho de partícula (< 10 µm), grande capacidade de inchamento, troca iônica (70-170 mequiv/100g) e facilidade de intercalação, esta tem sido bastante estudada na obtenção de nanocompósitos poliméricos condutores ou isolantes ^{117, 118, 123-127}.

A MMT possui fórmula química geral $[(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}]$ ¹²⁸ e sua estrutura é composta por uma folha octaédrica de alumina disposta entre duas folhas tetraédricas de sílica (Figura 22). Estas folhas encontram-se unidas umas às outras por átomos de oxigênio comuns a ambas. A combinação das folhas tetraédricas e octaédricas denomina-se de camada ou lamela. Cada camada possui cerca de 1 nm de espessura e as suas dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns ^{124, 125, 127-131}.

Figura 22– Representação esquemática da montmorilonita (MMT).



Fonte: adaptado de Paul e Robeson ¹²⁹.

O empilhamento das camadas é influenciado por forças de Van der Waals. Entre essas camadas existem lacunas denominadas de galerias ou espaços interlamelares, as quais apresentam cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} , Li^+), fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo: Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na MMT estão presentes nas galerias, dos quais 20% encontram-se nas superfícies laterais ^{125, 126, 130, 131}. A capacidade de troca iônica (CTC) é geralmente expressa em mequiv/100 g de argila ^{125, 126}. A soma da espessura da camada e do espaço ocupado pelos cátions trocáveis no interior das galerias da argila, chamado de espaço basal (d_{001}), representa a unidade estrutural da MMT. O empilhamento destas unidades é denominado de tactóides ¹²⁶.

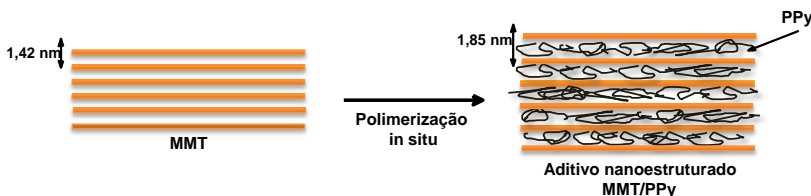
Quando o polímero e a argila não são compatíveis, existe a necessidade de modificar a argila ou utilizar agentes compatibilizantes entre a argila e a matriz polimérica. O processo para tornar a argila compatível com um determinado polímero é denominado de organofilização da argila. Este processo é realizado por meio de reações de troca iônica, a partir da substituição dos cátions trocáveis presentes nas galerias das argilas (cátions interlamelares) por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio ^{132, 133}. A organofilização da argila aumenta a compatibilidade entre a argila e a matriz polimérica e facilita a

separação das camadas de argila durante o processamento, pois aumenta o caráter hidrofóbico (redução da energia superficial).

2.4.2 Obtenção de aditivos nanoestruturados de MMT/PPy

Os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy podem ser obtidos a partir das seguintes técnicas: (a) intercalação direta em solução das cadeias de PPy nas galerias da argila; (b) polimerização eletroquímica, e (c) polimerização química oxidativa *in situ* do pirrol (Figura 23). Esta última pode ser realizada na presença de surfactantes aniônicos ou sem qualquer tipo de surfactante^{67, 112, 118, 120, 121, 123, 134, 135}. Entre estas técnicas, a polimerização oxidativa do pirrol na presença da MMT contendo ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), como surfactante, é a mais utilizada. O surfactante contribui para aumentar a compatibilidade entre a argila e o pirrol.

Figura 23 – Representação esquemática da polimerização *in situ* do polipirrol (PPy) nas galerias da MMT.



Fonte: elaborado pela autora.

Os valores de condutividade elétrica dos nanocompósitos de MMT/PPy variam em uma ampla faixa (10^{-7} a 6 S/cm) e são dependentes de vários fatores, que são os seguintes: (a) concentração de PIC, (b) estrutura química da MMT, (c) potencial de oxidação do oxidante, (d) razão molar entre monômero/oxidante, (e) composição e concentração de surfactante, (f) confinamento do PPy nos espaços interlamelares da MMT, (g) interações entre as moléculas de PPy e MMT, (h) massa molar e quantidade de ramificações das cadeias de PPy^{23, 112, 113, 117, 134}. Os maiores valores de condutividade elétrica encontrados na literatura foram de 6 S/cm¹²¹ e 4 S/cm¹³⁵ para nanocompósitos de MMT/PPy obtidos por polimerização oxidativa do pirrol na presença de DBSA e sem qualquer tipo de surfactante, respectivamente. Mravčáková et al. observaram que a condutividade elétrica de nanocompósitos de PPy contendo argila modificada com

cloreto de diestearil dimetil amônio (OMMT/PPy) é maior (1,1 S/cm) do que para o nanocompósito com argila sem modificação (MMT/PPy) (0,031 S/cm)¹³⁴.

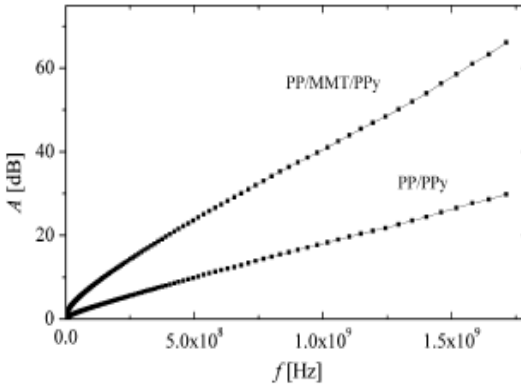
Um grande esforço vem sendo empregado na obtenção de nanocompósitos de MMT/PPy com estrutura esfoliada, uma vez que esta estrutura resulta em propriedades físico-químicas superiores aos nanocompósitos intercalados. A esfoliação de MMT/PPy na matriz de polímero isolante induz a formação de caminhos condutores com concentrações inferiores às de misturas físicas com uma mesma matriz de polímero isolante e polipirrol puro. No entanto, a maioria dos trabalhos revela a obtenção de nanocompósitos de MMT/PPy com estrutura intercalada. Estes nanocompósitos são materiais promissores para serem utilizados em fluidos eletreolíticos, revestimentos anticorrosivos e aditivos condutores para serem incorporados em matrizes de polímeros isolantes.^{27, 112-114, 119} Quando incorporados numa matriz polimérica a MMT aumenta a mobilidade dos portadores de carga e a interação do PPy com a matriz (grau de compatibilidade), melhorando as propriedades mecânicas e de absorção de micro-ondas. Em comparação com o PPy puro, no nanocompósito de MMT/PPy a presença da MMT resulta na formação de mais interfaces, devido ao aumento da anisotropia do material. O aumento da anisotropia dos materiais contribui para o aumento da polarização interfacial, e conseqüentemente para o aumento das perdas dielétricas, resultando em melhores valores de absorção de micro-ondas.

Trabalhos na literatura mostram que nanocompósitos constituídos por matrizes poliméricas de polipropileno (PP) ou poliamida 6 (PA6) contendo MMT/PPy, como fase condutora, apresentam maiores valores de condutividade elétrica e menores limiares de percolação, quando comparados com as misturas de PP ou PA6 com o PPy^{24, 136}.

Moučka et al.²³ desenvolveram blendas e nanocompósitos de polipropileno com polipirrol (PP/PPy) e polipropileno com montmorilonita e polipirrol (PP/MMT/PPy). Estes materiais foram preparados por polimerização *in situ* utilizando o cloreto férrico (FeCl₃) como agente oxidante e o DBSA como surfactante. Os resultados de eficiência de blindagem eletromagnética (SE), na frequência de banda das telecomunicações, para os nanocompósitos (PP/MMT/PPy) (60 dB) é três vezes superior ao valor encontrado para a blenda (PP/PPy) (20 dB), como mostra a Figura 24. Este resultado é explicado pelas maiores perdas dielétricas encontradas PP/MMT/PPy e pelo fato de a argila se apresentar parcialmente esfoliada onde as partículas lamelares se

encontram cobertas pelo polipirrol, favorecendo o aumento da permissividade complexa do nanocompósito ²³.

Figura 24 – Eficiência de blindagem (parte correspondente à absorção (A)) em função da frequência para o compósito com espessura de 0,1m.



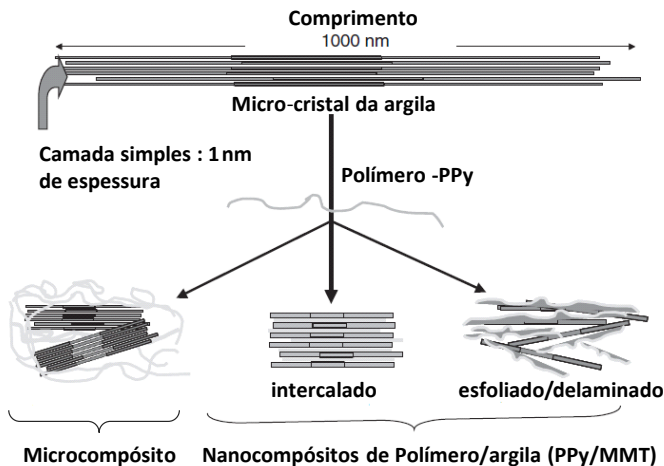
Fonte: Moučka et al. ²³.

2.4.2.1 Classificação dos nanocompósitos polipirrol/montmorilonita

Nanocompósitos de polímero/argila podem ser classificados de acordo com o grau de dispersão da argila na matriz polimérica, conforme ilustrado na Figura 25. Analogamente, nanocompósitos de PPy/MMT podem ser classificados da mesma forma. Para a obtenção de nanocompósitos, a argila deve estar uniformemente distribuída, caso contrário o material será descrito como microcompósito. Nestes, as cadeias do polímero são incapazes de se difundirem por entre as camadas 2:1 da argila e o empilhamento dessas camadas manterão a sua estrutura. Por outro lado, quando a argila está bem dispersa entre as cadeias do polímero, dois tipos de nanocompósitos podem ser obtidos: a) nanocompósitos intercalados e b) nanocompósitos esfoliados ^{124, 128-131, 133}.

Em estruturas intercaladas, as cadeias poliméricas podem penetrar por entre as camadas 2:1 da argila, aumentando a distância entre as camadas sem as desorganizar, resultando em uma estrutura multicamadas bem ordenada (camadas de polímero alternadas com camadas de argila). Em estruturas esfoliadas ou delaminadas, a argila está total e aleatoriamente dispersa na matriz polimérica ^{124, 128-131, 133}.

Figura 25 – Diferentes tipos de morfologia possíveis obtidos durante a síntese dos nanocompósitos polímero/argila.



Fonte: adaptado de Ruiz-Hitzki e Meerbeek ¹³⁷.

A esfoliação induz um aumento das interações entre o polímero e a argila devido à maior exposição da área de superfície das camadas da argila, promovendo uma melhoria significativa nas propriedades dos nanocompósitos. A formação de nanocompósitos esfoliados depende de vários fatores como: composição do polímero e da argila e tamanho do modificador orgânico sobre as camadas de silicato. Para a maioria das aplicações, a esfoliação completa da argila na matriz polimérica é desejada, uma vez que podem ser atingidas propriedades físico-químicas superiores aos microcompósitos ^{128, 129, 131}.

2.5. MATRIZ POLIMÉRICA: ELASTÔMERO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO

A utilização de matrizes de elastômeros como material de suporte na mistura com polipirrol é uma alternativa interessante, para a produção de materiais flexíveis com propriedades adequadas à aplicação em blindagem eletromagnética ¹³⁸. No entanto, trabalhos mostram que o processo de vulcanização de elastômeros pode reduzir a condutividade elétrica da mistura obtida ¹³⁹, e sob o ponto de vista de sustentabilidade, estes materiais tem como desvantagem o fato de não poderem ser reproprocessados ou reciclados. Os elastômeros termoplásticos vêm sendo

bastante utilizados para este fim, por combinarem as propriedades dos polímeros termoplásticos com as propriedades da borracha vulcanizada, sem a necessidade de se utilizarem agentes de vulcanização.

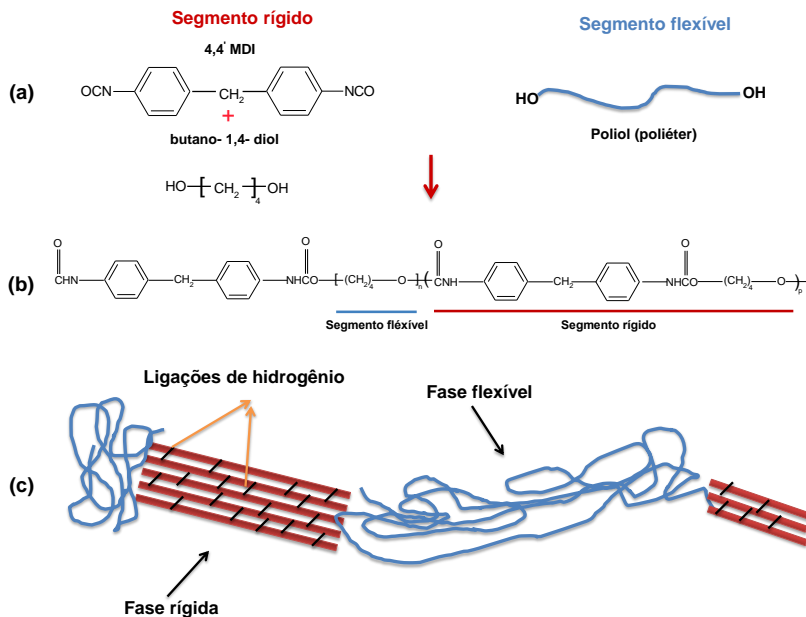
Entre os elastômeros termoplásticos, o poliuretano termoplástico (TPU) é atualmente um dos materiais mais versáteis dentro do grupo dos termoplásticos de engenharia ^{140, 141}, pois conferem elevada elasticidade combinada com alta resistência à abrasão ^{141, 142}. Os TPU's possuem resistência à hidrólise e a solventes, facilidade de processamento por extrusão e injeção, fácil pigmentação e aditivação ^{141, 143}. Devido às suas excelentes e variadas propriedades, o TPU é utilizado numa ampla variedade de aplicações, desde a indústria automotiva, calçadista e vestuário, até a indústria de construção civil, de cabos e fios elétricos, filmes, etc ^{28, 144}. Na literatura são reportados vários trabalhos que mostram o potencial da aplicação de compósitos e nanocompósitos de TPU com diferentes aditivos condutores como material para blindagem eletromagnética ^{42, 145}.

2.5.1 Morfologia e propriedades do poliuretano termoplástico

A síntese do TPU ocorre via polimerização por rearranjo ou por adição ¹⁴⁵. O produto final resulta em copolímeros em bloco lineares, constituídos por segmentos flexíveis de baixa polaridade e longos, alternados com segmentos rígidos mais curtos e com alta polaridade. Os segmentos flexíveis são constituídos por cadeias de poliésteres, poliéteres ou hidrocarbonetos, que interligam com os segmentos rígidos covalentemente, de modo a formar efetivamente copolímeros em blocos. Os segmentos rígidos são formados pela adição de isocianato e extensor

de cadeia resultando na formação grupos uretano ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$), os quais formam ligações intermoleculares de hidrogênio, que agem como ligações físicas cruzadas entre os segmentos rígidos, reforçando o material mecanicamente (maior módulo de elasticidade e resistência mecânica) (Figura 26). Os segmentos flexíveis, por sua vez são responsáveis pelas propriedades elastoméricas e de flexibilidade do TPU.

Figura 26 – (a) Representação dos segmentos, rígido e flexível, (b) estrutura da unidade de repetição dos segmentos, rígidos e flexíveis alternados, de um poliuretano à base de poliéter e (c) ilustração da morfologia dos domínios rígidos e flexíveis do TPU.



Fonte: desenvolvido pela autora.

Os segmentos rígidos e flexíveis são incompatíveis termodinamicamente à temperatura ambiente, como resultado, ocorre a segregação da fase rígida dispersa (semicristalina) em uma matriz flexível (amorfa). A separação de fases entre os segmentos, rígido e flexível dependerá da diferença de polaridade e ponto de fusão entre os segmentos, composição química, cristalinidade dos segmentos rígidos, ligações de hidrogênio inter-uretano, massa molar da cadeia flexível, condições de síntese e processamento, entre outras. É relatado na literatura que a cristalinidade é o fator principal para a ocorrência de separação de fases. As fases formadas podem ser amorfas ou parcialmente cristalinas, com temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente para a fase flexível. A fase rígida pode apresentar T_g e/ou temperatura de fusão (T_m) elevada (acima da temperatura ambiente). Em geral, a T_g dos segmentos flexíveis é influenciada pela quantidade de segmentos rígidos presente na cadeia

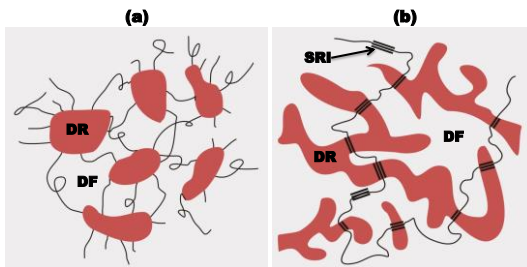
polimérica. Isto indica que os TPUs preparados com maior quantidade de segmentos rígidos possuem menor grau de separação de fases entre os segmentos, e maiores temperaturas de transição vítrea da fase flexível, quando comparados aos TPUs com menor fração de fase rígida¹⁴⁷.

Devido ao elevado grau de ligações de hidrogênio presentes nos TPUs, as ligações entre o hidrogênio do uretano com: i) a carbonila do uretano (C=O) ii) a carbonila do segmento flexível (poliéster) e iii) o oxigênio do segmento flexível do éter (-O-), têm sido utilizadas para avaliar o grau de interação entre os segmentos rígidos e flexíveis, e determinar o grau de separação de fases. Esta característica dos TPUs pode ser determinada por espectroscopia no infravermelho (FTIR), a partir do cálculo da razão de bandas da C=O com ligação de hidrogênio e C=O livre. Quanto maior a razão, maior a grau de separação de fases.

Com o aumento da temperatura (acima da T_{fus} dos segmentos rígidos) os segmentos rígidos dissolvem nos segmentos flexíveis. Após o resfriamento, a estrutura original é formada, resultando novamente na separação de fases. Esta característica permite que o TPU possa ser processado a partir dos métodos de processamento utilizados em termoplásticos.

No entanto, a separação de fases é geralmente incompleta, ou seja, alguns dos domínios de segmentos rígidos podem formar fibrilas, estruturas lamelares ou globulares isoladas, dentro dos domínios flexíveis contínuos. Dependendo da quantidade de segmentos rígidos a morfologia pode mudar de uma de domínios isolados para uma rede de domínios rígidos interligados (Figura 27)¹⁴².

Figura 27 – Domínios rígidos (DR) e domínios flexíveis (DF) do TPU com (a) baixa concentração de domínios rígidos, (b) alta concentração de domínios rígidos, e com segmentos rígidos isolados (SRI).



Fonte: elaborado pela autora.

Na literatura, alguns autores referem a existência de uma terceira fase, a interface entre os domínios rígidos e flexíveis.

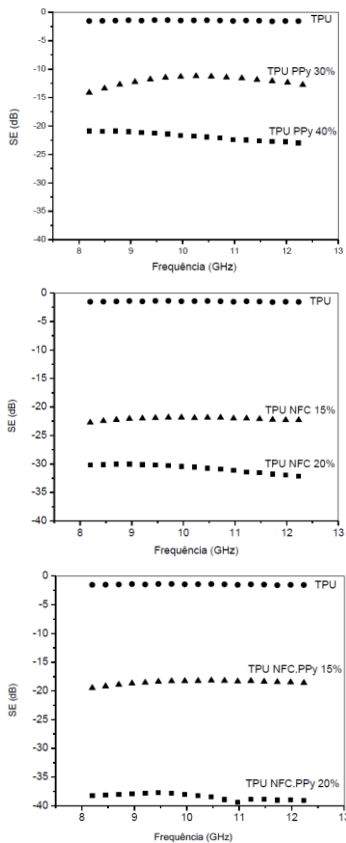
A morfologia do TPU afeta significativamente as propriedades físicas do polímero. Assim se a morfologia for alterada, as propriedades do TPU também serão modificadas. Com o aumento do teor de segmentos rígidos, o PU geralmente apresenta um aumento na dureza, acompanhado pelo aumento da temperatura de transição vítrea. TPUs com 20 a 25% em massa de segmentos rígidos são flexíveis e TPUs com 50% de segmentos rígidos são rígidos ¹⁴⁸.

A maioria dos TPUs disponíveis comercialmente é à base de poliéter e poliéster. Neste estudo será utilizado o TPU à base de poliéter por ser mais resistente à hidrólise, comparando com o TPU à base de éster. Além disso, o estudo da interação e grau de separação de fases é mais exato no TPU à base de poliéter, devido à contribuição da C=O apenas dos segmentos rígidos.

2.5.2 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética baseados em poliuretano termoplástico e aditivos nanoestruturados de MMT/PPy

Em seu trabalho de mestrado, Rosa ¹¹⁶ (nosso grupo de pesquisa) preparou misturas de TPU à base de poliéster com diferentes concentrações de polipirrol (PPy), negro de fumo condutor (NFC) e negro de fumo/polipirrol (NFC.PPy), a partir da mistura mecânica por fusão. Os resultados obtidos mostraram que a mistura de TPU com 40 % de PPy alcançou uma eficiência de blindagem de aproximadamente -21 dB, na faixa de frequências de 8,2 – 12,4 GHz, que corresponde à atenuação de ~99,3% de da radiação eletromagnética (Figura 28). O valor de condutividade elétrica obtido foi na ordem de 10^{-7} S/cm para misturas com 40% de PPy.

Figura 28 – Eficiência de blindagem em função da frequência para o TPU e misturas de TPU com PPy, NFC e NFC.PPy.



Fonte: Rosa, 2014 ¹¹⁶.

Além desse estudo, não foram encontrados na literatura trabalhos a respeito da preparação de misturas de TPU com PPy ou MMT/PPy via mistura mecânica por fusão, para aplicação em blindagem e/ou absorção da radiação eletromagnética, ou qualquer outra aplicação.

No entanto, a utilização do TPU para preparação de materiais para aplicação em blindagem eletromagnética tem sido bastante discutida na literatura, principalmente com a incorporação de nanotubos de carbono, negro de fumo e grafeno ^{42, 138, 145, 149}.

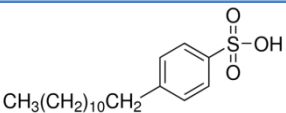
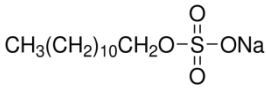
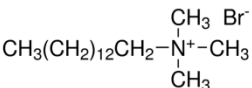
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados na síntese química do polipirrol (PPy) e aditivos nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol (MMT/PPy), com e sem surfactante foram: o monômero Pirrol (Aldrich; 98%) com massa molar 67,09 g/mol, que foi destilado sob vácuo e armazenado na geladeira, a 4 °C, antes de ser utilizado; o agente oxidante cloreto de ferro (III) hexahidratado (Vetec, P.A), (FeCl₃.6H₂O) com massa molar 270,33 g/mol. Foram também utilizados os surfactantes: ácido dodecil benzeno sulfônico, DBSA, (Aldrich) com massa molar 326,54 g/mol; dodecil sulfato de sódio, SDS, (Vetec), com massa molar 288,38 g/mol; e o brometo de cetil trimetil amônio, CTAB, (Vetec) com massa molar de 364,52 g/mol. A estrutura química de cada surfactante encontra-se representada no Quadro 1. O FeCl₃.6H₂O e os surfactantes foram usados sem qualquer purificação prévia.

Quadro 1 – Surfactantes utilizados e suas estruturas químicas.

Estrutura	Tipo	Abreviatura
 <chem>CCCCCCCCCCCCc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	Aniônico	DBSA
 <chem>CCCCCCCCCCCCOS(=O)(=O)[O-].[Na+]</chem>	Aniônico	SDS
 <chem>CCCCCCCCCCCCCN(C)(C)C.[Br-]</chem>	Catiônico	CTAB

Fonte: elaborado pela autora.

3.1.2 Argila – Montmorilonita (MMT)

Na preparação dos aditivos nanoestruturados (MMT/PPy) foi utilizada a argila, bentonita sódica natural, (MMT-Na⁺), produzida por Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda (VULGEL CN 45), de alta pureza, com pH 5,5 e condutividade elétrica de 10⁻⁶ S/cm. Esta foi gentilmente cedida pela IOTO INTERNACIONAL. Os resultados da análise química da argila seca encontram-se sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da análise química realizada na argila seca.

<i>Análise Química</i>	<i>% em massa</i>
Anidrido Silício (SiO ₂)	64,75
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃)	3,55
Óxido de Cálcio (CaO)	0,60
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	17,90
Óxido de Magnésio (MgO)	3,00
Óxido de Potássio (K ₂ O)	0,15
Óxido de Sódio (Na ₂ O)	2,35
Óxido de Titânio (TiO ₂)	0,40

Fonte: Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda¹⁵⁰.

3.1.3 Poliuretano termoplástico

O elastômero utilizado como matriz na incorporação dos PPy e aditivos nanoestruturados (MMT/PPy) com e sem surfactante foi o poliuretano termoplástico (TPU) à base de poliéter, Basf – Brasil (Elastollan® 1180 A10), formulado especificamente para extrusão. Este material exibe excelente resistência à abrasão, fungos e à hidrólise. Algumas das propriedades deste TPU encontram-se apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades do TPU.

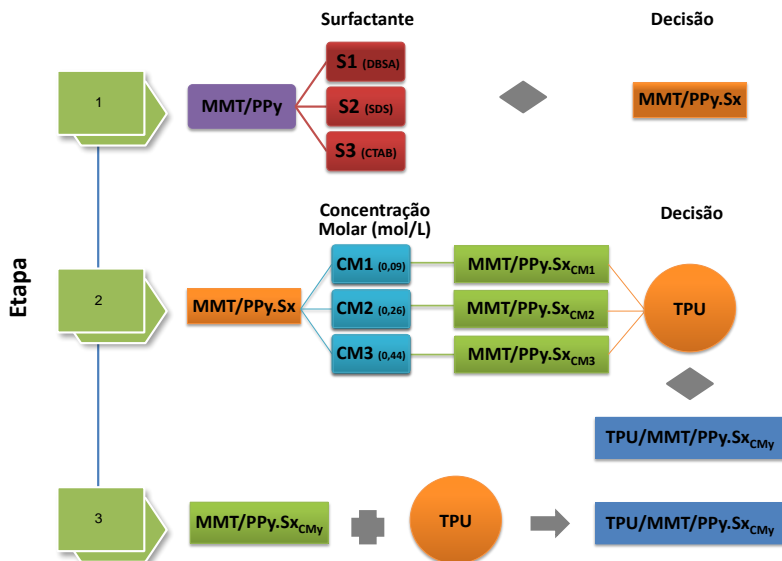
<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
Densidade (g/cm ³)	1,11
Dureza Shore A	80
Módulo de Young (MPa)	11,70
Resistência à tração (MPa)	32,00
Tensão na ruptura (%)	45
Alongamento na ruptura (%)	600
Condutividade elétrica (S/cm)	10 ⁻¹³

Fonte: Basf-Brasil¹⁵¹.

3.2 MÉTODOS

A metodologia experimental divide-se em três etapas principais (Figura 29). Na primeira etapa foi avaliado o efeito do tipo de surfactante (DBSA, SDS ou CTAB), com identificador S1, S2 ou S3 respectivamente, na estrutura e propriedades dos aditivos nanoestruturados (MMT/PPy) utilizando uma concentração molar de pirrol igual a 0,07 mol/L. O nanoaditivo que apresentou melhores propriedades elétrica e térmica foi escolhido (MMT/PPy.Sx), onde x corresponde ao surfactante a ser utilizados nas próximas sínteses. Na segunda etapa, o aditivo nanoestruturado MMT/PPy.Sx foi preparado com diferentes concentrações molares de pirrol, e a influência da concentração de pirrol utilizada na síntese (0,09, 0,26 ou 0,44 mol/L), com código CM1, CM2 ou CM3 respectivamente, foi avaliada na estrutura e propriedades elétricas, reológicas e eletromagnéticas. Para isso, 20 % em massa de cada aditivo (MMT/PPy.Sx_{CM1}, MMT/PPy.Sx_{CM2} ou MMT/PPy.Sx_{CM3}) foram incorporados na matriz de TPU via mistura mecânica por fusão. A mistura física de TPU que apresentou melhores propriedades elétricas, reológicas e de absorção eletromagnética (TPU/MMT/PPy.Sx_{CM_y}) foi então escolhida para a realização da terceira etapa, onde, Sx corresponde ao surfactante escolhido na primeira etapa e CM_y a concentração molar escolhida na segunda. Por fim, na última etapa, diferentes proporções em massa (%m) do aditivo MMT/PPy.Sx_{CM_y} foram incorporados na matriz de TPU a partir da mistura mecânica por fusão e a influência da fração mássica dos aditivos nas propriedades elétricas, reológicas e eletromagnéticas foi avaliada. Para fins de comparação, polipirróis com ou sem surfactante (PPy.Sx e PPy.Cl), e nanoaditivo sem surfactante (MMT/PPy.Cl), foram também sintetizados e misturados no TPU.

Figura 29 – Ilustração das principais etapas da metodologia.



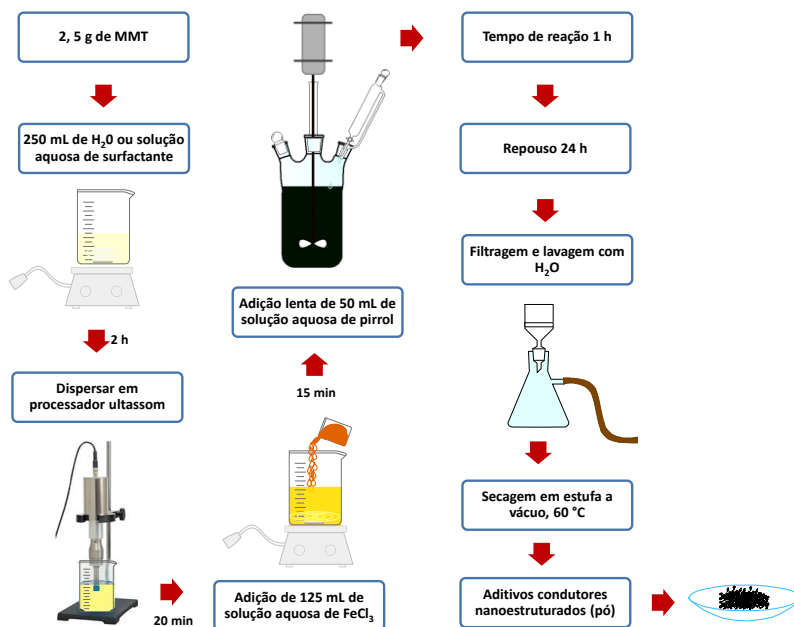
Fonte: elaborado pela autora.

3.2.1 Síntese dos aditivos condutores nanoestruturados

O procedimento da síntese dos aditivos condutores nanoestruturados de MMT/PPy baseado no trabalho de Mravčáková et al. ^[134] encontra-se ilustrado na Figura 30. Estes foram obtidos por meio da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol em solução aquosa, contendo surfactante apropriado na presença da argila MMT. Primeiramente, 2,5 g de argila foram misturados em 250 mL de água destilada contendo surfactante apropriado, DBSA, SDS ou CTAB, (razão molar surfactante/Py = 1:5), durante 2 h sob agitação, à temperatura ambiente. Seguidamente, a mistura foi dispersa em um processador de ultrassom Sonics modelo VCX 750, por 20 min, com potência de 35% (263 W). Após este procedimento, 125 mL de solução aquosa contendo FeCl₃.6H₂O foram adicionados (razão molar oxidante/pirrol = 2,3:1) à dispersão de MMT, sob agitação, à temperatura ambiente. Após 15 min, foram gotejados na dispersão, 50 mL de solução aquosa contendo concentração molar adequada de 0,07; 0,09; 0,26 ou 0,44 mol/L de pirrol. A reação decorreu por 1 h sob

agitação constante, à temperatura ambiente. Depois de 24 h em repouso, os aditivos condutores nanoestruturados de MMT/PPy com DBSA, SDS ou CTAB, denominados de MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS ou MMT/PPy.CTAB, respectivamente, foram filtrados e lavados diversas vezes com água destilada e secos em estufa a vácuo, a 60 °C, até massa constante. Polipirróis com e sem surfactantes, bem como, aditivo condutor nanoestruturado sem surfactante (MMT/PPy.Cl), foram preparados seguindo o procedimento descrito anteriormente. Neste trabalho, os diferentes tipos de PPy e aditivos condutores nanoestruturados foram denominados de aditivos condutores.

Figura 30 – Procedimento da síntese dos aditivos condutores nanoestruturados.



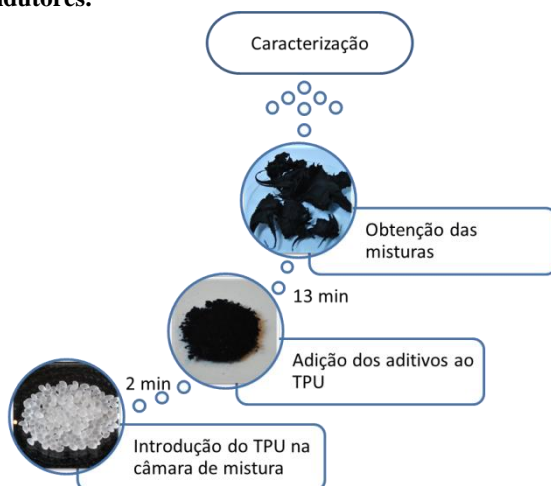
Fonte: elaborado pela autora.

3.2.2 Incorporação dos aditivos condutores na matriz de TPU

Os aditivos condutores foram incorporados no TPU a partir da mistura mecânica por fusão em um misturador interno (Haake PolyLab QC), localizado no Laboratório Materiais (LABMAT), da Universidade

Federal de Santa Catarina. As misturas e o TPU puro foram processados utilizando rotores do tipo roller (volume interno 70 cm³) a uma temperatura de 170 °C, com velocidade de rotação de 50 rpm, por um tempo total de mistura de 15 min. Aditivos condutores de MMT/PPy sem surfactante, e polipirrol com e sem o surfactante, correspondente à mistura escolhida, também foram misturados com o TPU para fins de comparação. As misturas foram preparadas de acordo com o roteiro ilustrado na Figura 31, onde: o TPU foi primeiramente introduzido na câmara de mistura e, após 2 min, foram adicionados os aditivos condutores; após 13 min obtiveram-se as misturas.

Figura 31 – Roteiro para a preparação das misturas de TPU como os aditivos condutores.



Fonte: elaborado pela autora.

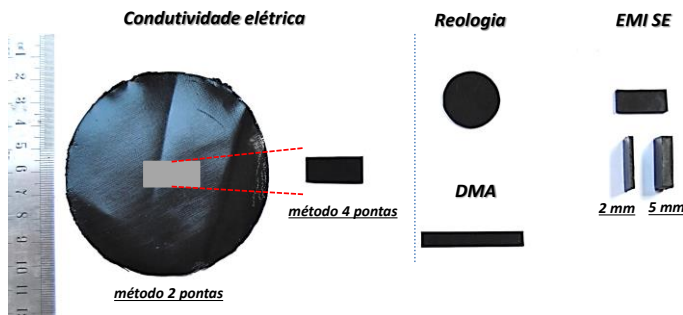
As proporções de aditivos utilizadas na preparação das misturas foram: 5, 10, 15, 20, 25 e 30% em massa. Antes de serem utilizados o TPU e aditivos foram secos em estufa a 60 °C, durante 24 h.

3.2.3 Preparação dos corpos de prova

Após o processamento por fusão, as misturas obtidas foram moldadas por compressão. A moldagem por compressão foi realizada em uma prensa hidráulica manual da BOVENAU, modelo P15 ST, à temperatura de 170 °C por 5 min, com pressão de 12 MPa. Os corpos de prova com diferentes geometrias (circular e retangular) e espessuras (0,5

a 5 mm) foram obtidos, dependendo do tipo de caracterização realizada, como mostra a Figura 32.

Figura 32 – Amostras obtidas por moldagem por compressão



Fonte: elaborado pela autora.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Análise Elementar

A composição das amostras (C, H, N) foi determinada através da análise elementar em um equipamento Perkim-Elmer, modelo CHN 2400, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). O processo de combustão foi realizado a 925 °C, utilizando oxigênio com pureza de 99,995%. As amostras analisadas foram a MMT e aditivos condutores (PPy e MMT/PPy). Através da análise elementar foi determinado o teor de polipirrol (T_{PPy}), em % de massa, presente nos aditivos nanoestruturados MMT/PPy de acordo com a equação 20:

$$T_{PPy} = \frac{N_{nano}}{N_{PPy}} \times 100 \quad (20)$$

Onde: N_{nano} e N_{PPy} correspondem à quantidade de nitrogênio presente no aditivo nanoestruturado e PPy puro, respectivamente.

3.3.2 Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas à temperatura ambiente, através do método padrão duas pontas (método

do eletrômetro) e método padrão quatro pontas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos (PoliCom) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.2.1 Método do Eletrômetro

A condutividade elétrica (método padrão duas pontas) foi determinada pelo método do eletrômetro como ilustrado na Figura 33, utilizando um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, e um sistema de medida da Keithley, modelo 8009. O método do eletrômetro foi utilizado para avaliar a condutividade das amostras mais resistivas, como a matriz de TPU, e misturas de TPU com condutividade elétrica menor do que 10^{-7} S/cm.

Figura 33 – Ilustração do equipamento eletrômetro para medição da condutividade elétrica.



Fonte: elaborado pela autora.

A medidas foram obtidas em valores de resistividade de acordo com a equação 21¹⁵²:

$$\rho = \frac{(d+g)^2 \pi}{4} \frac{V}{I} w \quad (21)$$

Onde: ρ é a resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$); d é o diâmetro do suporte da amostra (8 cm); g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de

segurança (0,4 cm); w é a espessura da amostra (cm); V é a diferença de potencial (V); e I a corrente elétrica (A).

Como a condutividade elétrica é definida como sendo o inverso da resistividade elétrica do material, a condutividade elétrica foi obtida de acordo com a equação 22.

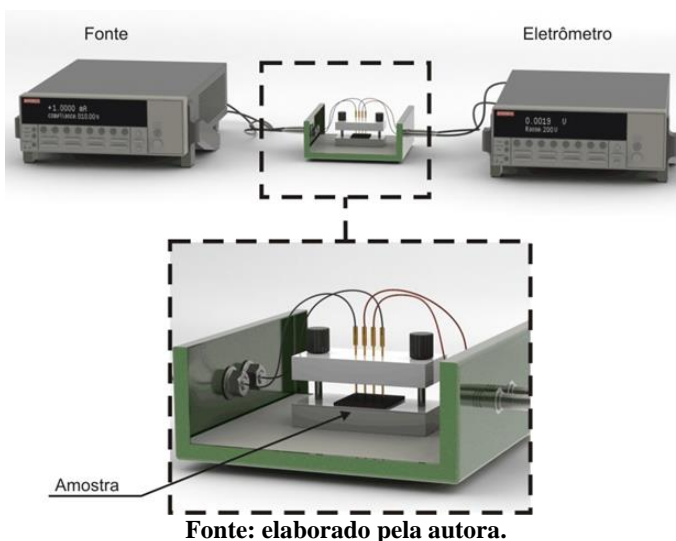
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (22)$$

Onde: σ é a condutividade elétrica do material e ρ a resistividade elétrica do material.

3.3.2.2 Método padrão quatro pontas

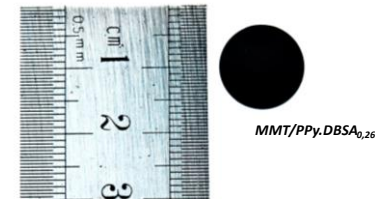
O método padrão quatro pontas foi utilizado para avaliar a condutividade elétrica dos aditivos, sob a forma de pó, e das misturas de TPU com condutividade acima 10^{-7} S/cm. Neste método a corrente é aplicada entre os terminais externos, com uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220, e a diferença de potencial é medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, como ilustrado na Figura 34.

Figura 34 – Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas.



Para cada amostra foram realizadas 5 medidas de condutividade. As amostras em pó foram compactadas em uma prensa hidráulica manual Specac, modelo Atlas T15, à temperatura ambiente por 3 min, a uma pressão de 6 MPa, obtendo-se pastilhas, como mostra a Figura 35, com espessura de aproximadamente 0,5 mm. As misturas de TPU obtidas por fusão foram moldadas por compressão como explicado na seção 3.2.3, com espessura de aproximadamente 0,5 mm.

Figura 35 – Amostra do aditivo condutor MMT/PPy.DBSA compactado.



Fonte: elaborado pela autora.

A condutividade elétrica foi calculada a partir da equação 23, substituindo-se os valores de corrente e diferença de potencial ¹⁵³.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (23)$$

Onde: σ é a condutividade elétrica (S/cm); I é a corrente elétrica (A); d é a espessura da amostra (cm); V é a diferença de potencial (V); e $\ln 2/\pi$ é o fator de correção. Os valores foram obtidos em valor médio e desvio padrão.

3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas no modo refletância total atenuada (ATR) em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, Bruker modelo TENSOR 27, localizado no Laboratório Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os espectros foram obtidos diretamente do pó, para as amostras de MMT e aditivos condutores (PPy e MMT/PPy); e dos filmes para o TPU e misturas de TPU moldadas por compressão. As análises foram realizadas com 32 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} ,

na faixa de 2000 a 600 cm^{-1} para os aditivos condutores, e de 4000 a 600 cm^{-1} para o TPU e misturas (TPU/PPy e TPU/MMT/PPy). A análise de FTIR foi utilizada para identificar bandas de absorção características dos materiais descritos acima, além de deslocamentos nessas bandas que podem indicar a ocorrência de possíveis interações entre os componentes das misturas.

3.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro modelo ESCA3000 V.G. Microtech do Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI/LACTEC) na Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizado-se uma linha de $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 eV). As análises foram realizadas em uma câmara de ultra alto vácuo que opera em aproximadamente 10^{-9} mbar. Os resultados foram avaliados no software XPSPEAK41 gratuito. A análise de XPS foi utilizada para determinar a composição elementar da argila (MMT), além da determinação da quantidade de amina (-NH-) e de nitrogênios positivos (NH^+) presentes nos aditivos condutores (PPy e MMT/PPy) e grau de protonação, através da proporção de N^+ .

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia da MMT e aditivos (PPy e MMT/PPy) na forma de pó foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). A microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (SEM) Jeol modelo JSM-6390 LV operando a uma tensão de 15 kV ou 20 kV. A morfologia das misturas físicas (TPU/PPy e TPU/MMT/PPy) e aditivos MMT/PPy, a bem como a dispersão e distribuição dos aditivos na matriz de TPU foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo, SEM-FEG. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (SEM-FEG) Jeol modelo JSM – 6701F operando a uma voltagem de 10 kV ou 15 kV. Ambas as microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para a MMT e aditivos condutores, sob a forma de pó, e para as misturas de TPU/PPy e TPU/MMT/PPy, na forma de filmes. Na preparação das amostras, os aditivos condutores foram dispersos em álcool etílico em banho de ultrassom, e uma gota da

dispersão foi colocada em um porta-amostra de alumínio. As amostras em filme foram fraturadas criogenicamente (imersão dos filmes em nitrogênio líquido) e a sua superfície da fratura analisada. Para isso as amostras foram colocadas em um porta-amostra de alumínio contendo uma fita de carbono dupla-face. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e analisadas.

3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para avaliar a intercalação e esfoliação da argila nos aditivos (MMT/PPy) e o grau de intercalação e esfoliação da argila no TPU, bem como a dispersão dos aditivos na matriz de TPU. As análises de TEM foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Jeol modelo JFM 1011 operando a uma tensão de aceleração de 80 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), para as amostras em pó. Para as misturas de TPU, as análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Philips modelo CM 120 operando a uma tensão de aceleração de 80 kV, localizado na Universidade de Lyon (Lyon-França). As amostras em pó foram preparadas a partir da evaporação de uma gota de solução dos aditivos dispersos em água destilada (1 mg/100 mL), em uma grade de cobre com filme de carbono 300 mesh. Os filmes das misturas de TPU foram cortados em lâminas finas com aproximadamente 70 nm de espessura por ultramicrotomia em um ultramicrotomo, Leica Ultracut UCT, equipado com faca de diamante, e coletados em uma grade de cobre 200 mesh.

3.3.7 Difração de raios X (XRD)

As medidas de difração de raios X (XRD) foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento PHILIPS modelo X'PERT, localizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A análise foi realizada utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A argila (MMT) e aditivos condutores (PPy e MMT/PPy) foram analisados no intervalo de 2θ entre 2° e 10° , e o TPU e misturas físicas (TPU/PPy e TPU/MMT/PPy) foram analisados no intervalo de 2θ entre 2° e 50° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de passo de 1 s. As amostras foram analisadas na forma de pó para a MMT e aditivos (PPy e

MMT/PPy), e na forma de filmes obtidos através da moldagem por compressão para o TPU puro e misturas físicas de TPU com MMT, PPy e MMT/PPy. A partir da análise do pico de difração (001) da argila foi possível avaliar o grau de intercalação (deslocamento do pico para menores ângulos) e esfoliação (desaparecimento do pico) da MMT; além do cálculo do espaçamento basal (d_{001}) obtido de acordo com a equação de Bragg (24).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (24)$$

Onde: n é um inteiro; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d é o espaçamento basal; θ é o ângulo de incidência em relação ao plano.

3.3.8 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica da MMT e aditivos condutores (PPy e MMT/PPy), e o teor de PPy calculado a partir dos resíduos do aditivos de MMT/PPy, de acordo com Merlini et al.¹⁵⁴, foram avaliados a partir da análise termogravimétrica, realizada em um STA 449 F1 Jupiter (Netzsch), localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises foram realizadas em atmosfera de ar, com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A faixa de temperatura empregada variou de 35 °C a 950 °C. A quantidade de amostra analisada foi de aproximadamente 15 mg.

3.3.9 Análises reológicas

O comportamento reológico do TPU e misturas (TPU/PPy e TPU/MMT/PPy) foi analisado em um reômetro (Thermo Haake MARS II) equipado com uma geometria de placas paralelas com diâmetro de 20 mm, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). As medidas foram realizadas no regime de viscoelasticidade liner, com amplitude de 1% à temperatura de 170 °C em atmosfera de nitrogênio. A varredura de frequência (0,1 a 100 Hz) foi realizada do maior valor para o menor. Os corpos de prova com 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro foram obtidos de acordo com a seção 3.2.3.

3.3.10 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas, DMA, do TPU e misturas (TPU/PPy e TPU/MMT/PPy) foram realizadas em um equipamento da TA Instruments Q800 no modo de tração, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Para a realização das análises foi utilizada uma amplitude de deformação de 0,1%, em um intervalo de temperatura de -60 a 100 °C. A taxa de aquecimento foi fixada em 3 °C/min e a frequência mantida em 1 Hz. As dimensões dos corpos de prova foram as seguintes: 30(L)×5,3(w)×0,3(T) mm. A partir da análise de DMA foram obtidas as curvas de módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') e em função da temperatura. O valor da T_g foi obtido a partir do máximo do pico da $\tan \delta$ (razão entre E'' e E'), e avaliado o efeito da incorporação dos aditivos no valor da T_g .

3.3.11 Atenuação da radiação eletromagnética (EMI SE)

Para avaliar a atenuação da energia da onda eletromagnética incidente (EMI SE), determinar o principal mecanismo de blindagem eletromagnética e a permissividade (ϵ) complexa nas misturas de TPU/PPy e TPU/MMT/PPy, foi utilizado um guia de ondas retangular, acoplado a um analisador de redes modelo N5230C/PNA-L da Agilent Co, com radiação na faixa de frequências de 8,2 – 12,4 GHz (banda X das micro-ondas). Este equipamento encontra-se localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Este sistema de medição avalia a atenuação apresentada pela amostra, através dos parâmetros S, como explicado na seção 2.2.2.2.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESES DOS ADITIVOS CONDUTORES MMT/PPy

Nesta primeira etapa foi estudado o efeito do tipo de surfactante na estrutura e propriedades dos polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB) e respectivos aditivos nanoestruturados (MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB), mantendo fixas a concentração molar de pirrol (Py), 0,07 mol/L, e razões molares de agente oxidante/pirrol (2,3/1) e surfactante/pirrol (1/5).

4.1.1 Efeito do tipo de surfactante na estrutura e propriedades

A composição elementar da argila pura (MMT), dos polipirróis (PPy) e aditivos nanoestruturados (MMT/PPy), teor de PPy calculado nos aditivos nanoestruturados e valores de condutividade elétrica, encontram-se registrados na Tabela 3. As amostras de polipirrol (PPy.DBSA e PPy.SDS) exibiram maiores frações de C e H, contudo apresentaram um menor teor de N quando comparadas com as amostras de PPy.Cl e PPy.CTAB. Este resultado pode ser atribuído à presença das cadeias aromáticas e alifáticas dos surfactantes aniônicos, nas amostras de PPy⁹³. Além disso, os aditivos nanoestruturados apresentaram praticamente a mesma concentração de PPy (~ 47% em massa), com exceção do MMT/PPy.SDS (~ 61% em massa), provavelmente devido à boa afinidade entre a MMT e o PPy.SDS. Como esperado, a condutividade elétrica das amostras de PPy preparadas na presença de surfactantes aniônicos (DBSA e SDS) é maior, quando comparada ao PPy.Cl e PPy.CTAB. De acordo com Omastová et al.⁹³, o surfactante aniônico atua como um agente de estabilização para a formação e dimerização do cátion de pirrol, reduzindo a formação de defeitos nas cadeias de PPy (reticulações e desordenamento das cadeias) durante a polimerização, e conseqüentemente contribuindo para o aumento na condutividade elétrica. A amostra de PPy.SDS apresentou a maior condutividade elétrica (14,7 S/cm), enquanto que a MMT pura exibiu uma condutividade elétrica de $4,3 \times 10^{-6}$ S/cm, que é de 5 a 7 ordens de grandeza menor do que os valores observados para os aditivos condutores nanoestruturados (ver Tabela 3). Os aditivos de MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB apresentaram condutividades elétricas semelhantes às amostras dos polipirróis puros (PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB). No entanto, a condutividade

elétrica do aditivo nanoestruturado MMT/PPy.Cl é mais elevada do que a encontrada para o PPy.Cl, provavelmente devido a uma menor quantidade de defeitos nas cadeias de PPy inseridas entre as camadas da MMT; ou devido a uma protonação adicional durante a polimerização *in situ* do pirrol na dispersão aquosa contendo MMT, como será discutido nas análises de FTIR e XPS.

Tabela 3 – Composição elementar (% massa), teor de PPy e condutividade elétrica da argila (MMT) e aditivos com diferentes surfactantes (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS, PPy.CTAB e respectivos aditivos nanoestruturados).

Amostra	Composição			Teor de PPy* (%)	Condutividade elétrica (S/cm)
	C	H	N		
MMT	0,1±0,1	1,9±0,1	0	0	(4,3±0,5)×10 ⁻⁶
PPy.Cl	55,2±0,3	3,7±0,1	16,2±0,1	100	0,5±0,2
PPy.DBSA	63,3±0,5	6,5±0,1	9,3±0,1	100	2,4±0,3
PPy.SDS	59,9±0,4	6,4±0,2	11,0±0,2	100	14,7±0,1
PPy.CTAB	55,6±0,2	3,7±0,1	16,1±0,3	100	0,2±0,1
MMT/PPy.Cl	26,4±0,1	2,6±0,1	7,8±0,2	48,1±0,2	4,4±0,1
MMT/PPy.DBSA	37,5±0,2	4,7±0,2	4,4±0,1	47,3±0,2	1,2±0,3
MMT/PPy.SDS	36,4±0,2	4,4±0,1	6,7±0,1	60,9±0,3	10,8±0,2
MMT/PPy.CTAB	34,4±0,2	4,0±0,1	7,5±0,1	46,6±0,3	0,1±0,2

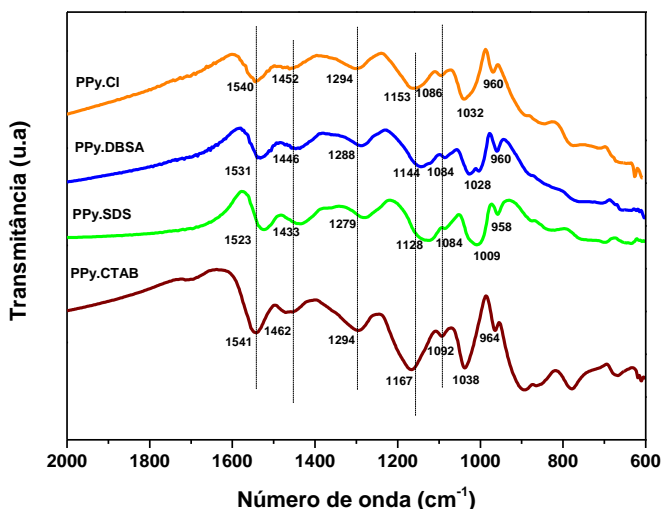
* calculado a partir do conteúdo de nitrogênio como explicado em materiais e métodos (seção 3.3.1).

Fonte: elaborado pela autora

Os espectros de infravermelho para as amostras de PPy com e sem os diferentes surfactantes, na região de 2000-600 cm⁻¹, estão apresentados na Figura 36. O espectro de infravermelho do PPy preparado apenas com FeCl₃.6H₂O apresenta bandas de absorção características do PPy dopado com Cl^{47, 93, 94}. As bandas de absorção relacionadas à vibração do anel de pirrol em 1540 cm⁻¹ e 1452 cm⁻¹ são atribuídas à combinação do modo de estiramento das ligações C=C e C-C e modo estiramento das ligações C-N, respectivamente⁴⁷. A banda de absorção em 1294 cm⁻¹ é atribuída à deformação no plano das ligações de C-H ou C-N, enquanto que a banda de absorção em 1153 cm⁻¹ é atribuída à deformação no plano da ligação C-H. A banda de absorção em 1086 cm⁻¹ corresponde à deformação no plano da vibração do grupo N⁺H₂, que é formado no PPy dopado⁸⁷, enquanto que as bandas em 1032 cm⁻¹ e 960 cm⁻¹ são atribuídas à deformação vibracional no plano e fora do plano das ligações de C-H do anel de pirrol, respectivamente. Comparando os espectros de infravermelho do PPy.Cl com os PPy (PPy.DBSA, PPy.SDS), observa-se um deslocamento na banda em 1540 cm⁻¹ para 1531 cm⁻¹ e 1523 cm⁻¹ nos espectros de PPy.DBSA e PPy.SDS, respectivamente. De igual modo,

observa-se um deslocamento na banda de absorção em 1452 cm^{-1} no espectro de PPy.Cl, para valores de 1446 cm^{-1} e 1435 cm^{-1} nos espectros de PPy.DBSA e PPy.SDS, respectivamente. Para o espectro de PPy.CTAB observa-se um deslocamento para 1462 cm^{-1} . As variações nos modos vibracionais da cadeia de PPy.Cl observadas pelos deslocamentos das bandas de absorção, 1600 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} , e a maior condutividade elétrica para o PPy dopado com os surfactantes aniônicos (DBSA e SDS), sugerem que este comportamento pode ser causado pelo maior grau de dopagem destas amostras e maior deslocalização dos elétrons π ^{47, 93}, conforme será discutido posteriormente. Igualmente, menores valores de condutividade elétrica e deslocamentos para a região do azul observados no espectro de PPy.CTAB, sugerem que o grau de dopagem e/ou a deslocalização dos elétrons π , nesta amostra, é menor do que o encontrado para o PPy.Cl e PPy dopado com DBSA e SDS.

Figura 36 – Espectros de FTIR-ATR do polipirrol sem surfactante (PPy.Cl) e polipirróis com surfactantes: DBSA (PPy.DBSA), SDS (PPy.SDS) e CTAB (PPy.CTAB).

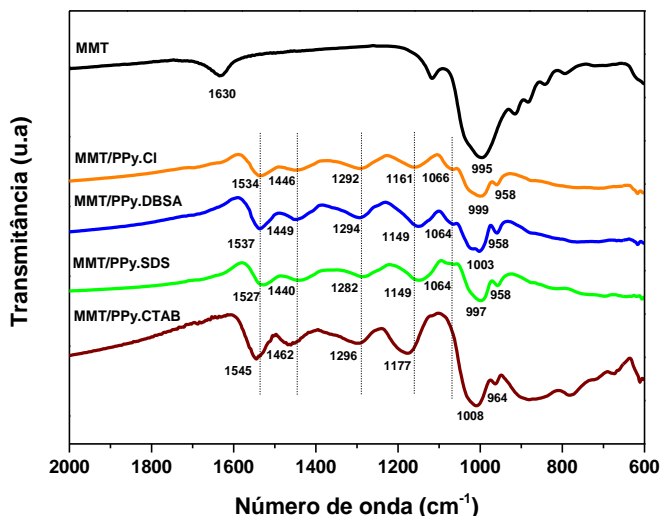


Fonte: elaborado pela autora.

O espectro da MMT e aditivos nanoestruturados de MMT/PPy com e sem os diferentes surfactantes (DBSA, SDS e CTAB) encontram-se apresentados na Figura 37. A MMT apresenta uma banda larga em 995 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento dos grupos Si-O-Si. A banda

em 1630 cm^{-1} é atribuída à deformação dos grupos OH, e está relacionada com a presença de água adsorvida na superfície da MMT¹⁵⁵. Os espectros para os aditivos condutores nanoestruturados com ou sem os diferentes surfactantes exibem bandas sobrepostas associadas à MMT e aos diferentes polipirróis, exceto para os modos de estiramento C-C, C-N e deformação N^+H_2 do anel de pirrol¹⁵⁶. No espectro de infravermelho do MMT/PPy.Cl, observa-se as bandas de absorção do PPy.Cl correspondentes ao estiramento das ligações C-C e C-N em 1534 cm^{-1} e 1446 cm^{-1} . As intensidades das bandas referentes aos modos de deformação dos grupos OH e de vibração dos grupos Si-O-Si da MMT diminuíram, indicando a presença de PPy na MMT. Além disso, comparando o espectro de infravermelho do PPy.Cl (Figura 36) com o espectro de infravermelho do MMT/PPy.Cl (Figura 37), observa-se um deslocamento nas bandas de absorção em 1540 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} e 1086 cm^{-1} para 1534 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} e 1066 cm^{-1} , respectivamente. Este comportamento sugere que os modos de vibração da cadeia do PPy envolvendo a deslocalização dos elétrons π é afetada pela presença da MMT. As mudanças observadas na região de 1100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} para todos os aditivos nanoestruturados, também podem ser atribuídas à ligação química entre o grupo amina (NH^+) do anel de pirrol e os grupos negativos do Si-O-Si da MMT⁸⁷, o que pode induzir um maior grau de dopagem nas cadeias de PPy. No entanto, as bandas de absorção em 1545 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} no espectro PPy.CTAB são semelhantes às encontradas para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.CTAB, sugerindo que as interações entre os grupos amina do PPy e o grupo Si-O-Si da MMT são mais fracas, quando comparadas com as dos outros aditivos MMT/PPy.

Figura 37 – Espectros de FTIR-ATR da argila pura (MMT) e aditivos nanoestruturados: MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB.



Fonte: elaborado pela autora.

Análises teóricas de deslocalização dos elétrons π realizadas por Tian e Zerbi^{157, 158} estabeleceram uma relação entre a deslocalização dos elétrons π e a intensidade, e deslocamento das bandas de infravermelho do PPy, nomeadamente as bandas em torno de 1540 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} (valores de PPy.Cl tomados como base), que são afetados pelo comprimento da conjugação da macromolécula. A partir da razão entre as áreas das bandas de absorção em 1540 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} (I_{1540}/I_{1452}) é possível determinar a deslocalização dos elétrons π ^{158, 159}. O valor da razão I_{1540}/I_{1452} é inversamente proporcional ao comprimento da conjugação¹⁵⁸. Assim sendo, os resultados de FTIR foram utilizados para avaliar o comprimento da conjugação das amostras de PPy dopado com Cl e os diferentes surfactantes, e respectivos aditivos nanoestruturados (ver Tabela 4). Os valores da razão I_{1540}/I_{1452} para os polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB) foram de 0,48; 0,34; 0,20 e 0,61, respectivamente, indicando que a utilização de surfactante aniônico aumenta o comprimento da conjugação das cadeias PPy. Por outro lado, os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB apresentaram razões de I_{1540}/I_{1452} em torno de 0,20, 0,36, 0,22 e 0,63, respectivamente. Estes resultados mostram que para os aditivos contendo os surfactantes

CTAB, DBSA e SDS, o comprimento da conjugação do PPy não foi afetado pela presença da MMT, ao contrário do resultado obtido para a amostra de MMT/PPy.Cl. O aditivo de MMT/PPy.Cl exibiu uma razão de I_{1540}/I_{1452} menor do que a observada no PPy.Cl, ou seja, o comprimento da conjugação do aditivo nanoestruturado de MMT/PPy.Cl foi maior do que a exibida pelo PPy.Cl puro. Este resultado sugere que a MMT induz a uma diminuição da quantidade de defeitos e aumento na ordenação da cadeia do PPy.Cl, aquando da polimerização *in situ*, resultando num aumento da condutividade elétrica para os aditivos de MMT/PPy.Cl.

Tabela 4 – Valores das razões de bandas da absorção em 1540 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} (I_{1540}/I_{1452}), para os polipirróis e aditivos nanoestruturados com e sem surfactantes: DBSA, SDS e CTAB.

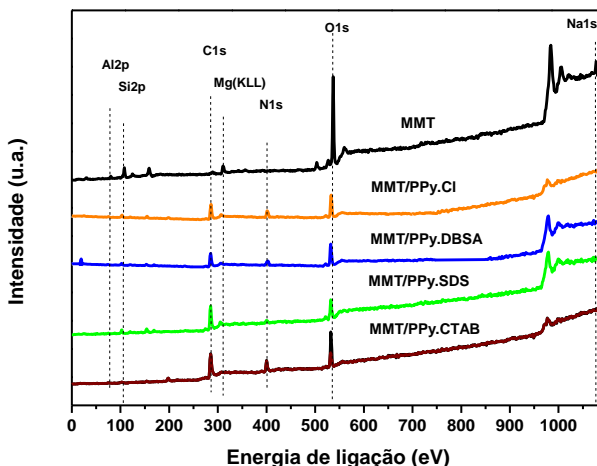
Tipo de surfactante	Razão de bandas I_{1540}/I_{1452}	
	PPy	MMT/PPy
Sem surfactante	0,48	0,20
DBSA	0,34	0,36
SDS	0,20	0,22
CTAB	0,61	0,63

Fonte: elaborado pela autora

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi realizada para avaliar a composição da superfície e grau de dopagem nas amostras de PPy e seus respectivos aditivos nanoestruturados MMT/PPy. Na Figura 38 estão apresentados os principais picos observados para a MMT e aditivos nanoestruturados com e sem os surfactantes, obtidos a partir da análise de XPS. Os principais picos encontrados para a MMT foram em: 75 eV (Al 2p), 106 eV (Si 2p), 285 eV (C 1s), 311 eV (Mg ($KL_{23}L_{23}$)), 536 eV (O 1s) e 1076 eV (Na 1s). A presença das cadeias de PPy nas camadas da MMT resultam em mudanças nas áreas dos picos, principalmente em 106 eV (Si 2p), 285 eV (C 1s), 400 eV (N 1s), 536 eV (O 1s) e 1076 eV (Na 1s). Observa-se para os aditivos que as intensidades dos picos de Si2p e O1s diminuem, enquanto que o pico correspondente a N 1s aparece em todos os aditivos, devido à presença das moléculas de PPy. Além disso, comparando os espectros dos aditivos nanoestruturados com o espectro da MMT pura, observa-se que as energias de ligação dos picos de O 1s são deslocadas para energias menores, sugerindo que ocorrem interação entre o PPy e a MMT, confirmando assim os resultados observados na análise de FTIR.

Observa-se também, que o pico correspondente ao Na 1s quase desaparece, devido à troca de cátions Na^+ e íons de PPy^{23, 101}.

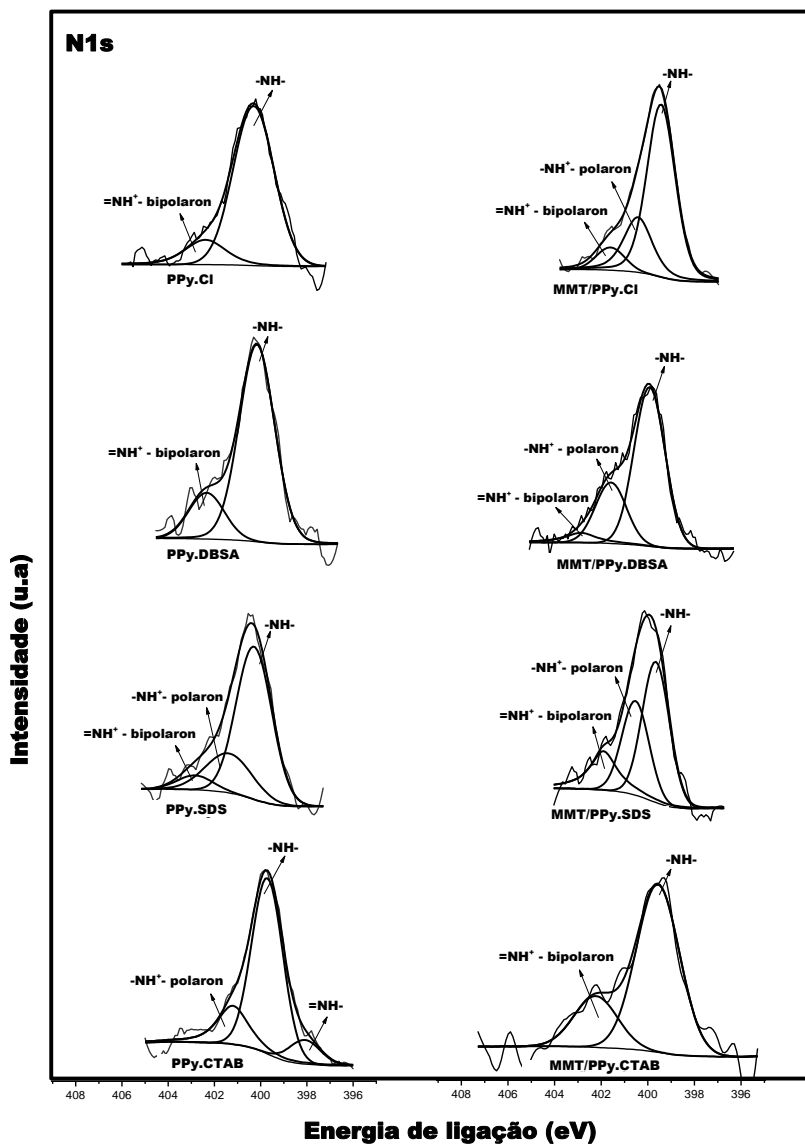
Figura 38 – Espectro de XPS da argila pura (MMT) e aditivos nanoestruturados: MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB.



Fonte: elaborado pela autora.

As posições dos picos N 1s atribuídas ao grupo amina (-NH-) e nitrogênio carregado positivamente (N^+), podem ser identificadas a partir da energia de ligação fotoeletrônica (EL) característica para cada elemento, como se observa na Figura 39. Observa-se que as amostras de PPy apresentam picos para EL em aproximadamente 399,4 eV e 401,6 eV, atribuídos ao grupos amina (-NH-) e ao nitrogênio carregado positivamente (N^+), respectivamente^{23, 101, 160}. Com a adição do SDS observa-se o aparecimento de mais um pico, com EL em aproximadamente 402, 6 eV atribuído aos portadores de carga bipolaron ($=\text{NH}^+$). No entanto com a adição do CTAB observa-se o aparecimento de um pico em menor energia de ligação em aproximadamente 398 eV, atribuído a defeitos estruturais na forma de imina ($=\text{N}-$). O aparecimento destes dois picos no PPy.SDS e PPy.CTAB corroboram os resultados observados na análise de FTIR relacionados ao maior e menor comprimento de conjugação para estas amostras, respectivamente (razão de I_{1540}/I_{1452} igual 0, 20 e 0,61, respectivamente), quando comparado com o comprimento de conjugação do PPy sem surfactante PPy.Cl (razão de $I_{1540}/I_{1452} = 0,48$).

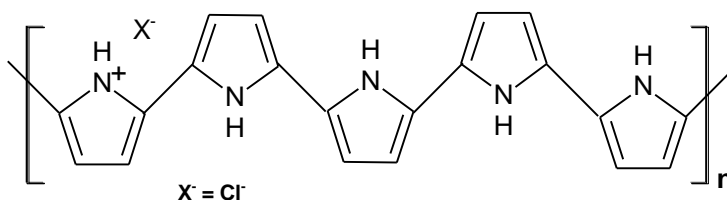
Figura 39 – Espectros de XPS do nitrogênio 1s (N-1s) do PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS, PPy.CTAB e aditivos nanoestruturados: MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB.



Observa-se o aparecimento de um pico em maior energia de ligação para os aditivos de MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA, enquanto que ocorre o desaparecimento do pico em menor energia de ligação no aditivo MMT/PPy.CTAB. Estes resultados indicam que a incorporação da argila diminui os defeitos estruturais nas cadeias do PPy e induzem maior ordenamento das cadeias de PPy, podendo resultar no aumento do grau de dopagem. A proporção de nitrogênio carregado positivamente, e o grau de dopagem dos polipirróis puros (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB) e respectivos aditivos nanoestruturados (MMT/PPy) estão resumidos na Tabela 5.

A proporção de nitrogênio carregado positivamente (N^+) para o PPy sintetizado sem surfactante foi de aproximadamente 0,20, o que implica que as cadeias de polímero contêm um nitrogênio protonado (N^+) pelo contra-íon, para cada cinco unidades de pirrol como ilustra a Figura 40.

Figura 40 – Estrutura química para a unidade de repetição do pirrol com grau de dopagem de 20%.



Fonte: elaborado pela autora.

Por outro lado, as proporções de nitrogênio protonado (N^+) para as amostras de PPy sintetizadas na presença de DBSA, SDS e CTAB foram de 0,25, 0,32 e 0,16, respectivamente. Portanto, as amostras de PPy.DBSA e PPy.SDS contêm, respectivamente, quatro e três unidades de pirrol para cada nitrogênio protonado (N^+), enquanto que a amostra de PPy.CTAB contém um nitrogênio protonado (N^+) para cada seis unidades de pirrol. Assim, o grau de dopagem para as amostras de PPy, em ordem crescente foram PPy.CTAB (16%), PPy.Cl (20%), PPy.DBSA (25%) e PPy.SDS (32%). Estes dados corroboram com os valores de condutividade elétrica (Tabela 3) para as amostras dos polipirróis (0,1 S/cm, 0,5 S/cm, 2,4 S/cm e 14,7 S/cm para: PPy.CTAB, PPy.Cl, PPy.DBSA e PPy.SDS, respectivamente). Observa-se também na Tabela 5, que todos os aditivos nanoestruturados (MMT/PPy) contêm

uma proporção mais elevada de nitrogênio carregado positivamente quando comparado com os respectivos polipirróis puros. Estes resultados indicam uma protonação adicional, durante a polimerização *in situ* do pirrol na dispersão aquosa contendo MMT. A diminuição na razão C/O, N/O e N/Si para os aditivos nanoestruturados, exceto para o aditivo MMT/PPy.CTAB (Tabela 5), pode ser atribuído ao recobrimento da superfície da MMT pelo PPy. A maior razão entre C/O, N/O e N/Si observada para o aditivo de MMT/PPy.CTAB em comparação com os outros aditivos nanoestruturados (MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.SDS), sugere que a polimerização *in situ* do pirrol na presença do CTAB ocorre preferencialmente na superfície da MMT, ou seja, para o aditivo de MMT/PPy.CTAB uma maior quantidade de PPy está presente na superfície da MMT^{23, 101}.

Tabela 5 – Dados do XPS: Proporção de –NH- e N⁺; grau de dopagem e razão molar: Cl/N, C/O, N/O e N/Si dos polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS, PPy.CTAB) e respectivos aditivos nanoestruturados.

Amostra	Proporção de		Grau de dopagem (%)	°Cl/N ou °S/N	C/O	N/O	N/Si
	-NH-	N ⁺					
PPy.Cl	0,80	0,20	20	0,19	4,34	1,04	----
PPy.DBSA	0,75	0,25	25	0,24	6,74	1,16	----
PPy.SDS	0,68	0,32	32	0,35	5,33	0,81	----
PPy.CTAB	0,84	0,16	16	0,12	9,8	2,43	----
MMT/PPy.Cl	0,75	0,25	25	0,28	1,82	0,23	0,63
MMT/PPy.DBSA	0,67	0,33	33	0,32	1,83	0,18	0,48
MMT/PPy.SDS	0,48	0,52	52	0,45	1,67	0,13	0,38
MMT/PPy.CTAB	0,76	0,24	24	0,22	3,66	0,56	3,15

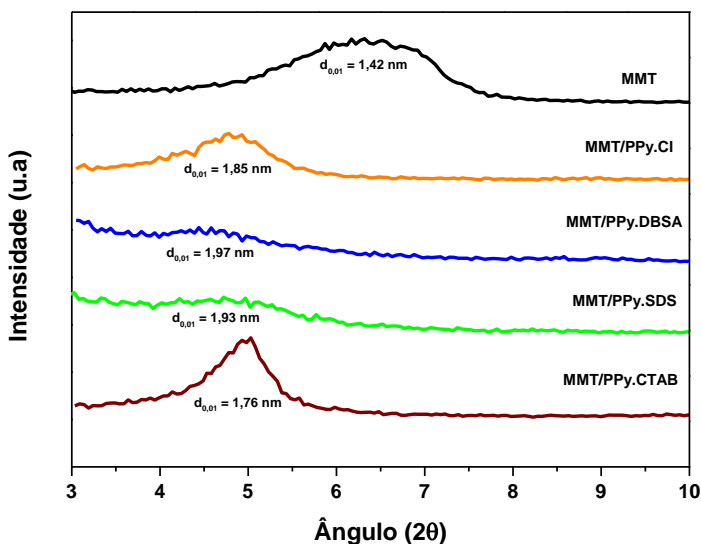
*Cl para PPy.Cl ou PPy.CTAB e respectivos aditivos nanoestruturados (MMT/Py.Cl ou MMT/PPy.CTAB). e *S para PPy.DBSA ou PPy.SDS e aditivos nanoestruturados (MMT/Py.DBSA ou MMT/PPy.SDS)

Fonte: elaborado pela autora

A intercalação/esfoliação das cadeias do PPy no espaço interlamelar da MMT foi determinada através da análise de difração de raios X (XRD). Na Figura 41 estão apresentados os difratogramas da MMT e aditivos nanoestruturados (MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB) Os resultados indicaram a formação de uma estrutura intercalada em todos os aditivos nanoestruturados. O pico característico da MMT em $2\theta=6,32^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (001). De acordo com a equação de Bragg ($n\lambda=2d \sin\theta$), o espaçamento basal (d_{001}), correspondente ao pico de difração 001, é de 1,42 nm. Para os aditivos nanoestruturados

observa-se que o pico de difração (001) é deslocado ângulo 2θ menores, o que significa um aumento do espaçamento basal, indicando a formação de uma estrutura intercalada entre os PPy e as camadas da MMT^{120, 156}. Os valores de espaçamento basal calculados para os aditivos de MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB foram de 1,85 nm, 1,99 nm, 1,91 nm e 1,74 nm, respectivamente.

Figura 41 – Difratogramas de raios X para a argila pura (MMT) e aditivos nanoestruturados: MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB.

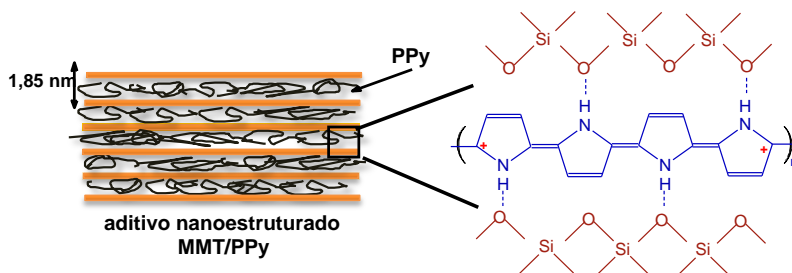


Fonte: elaborado pela autora

A diferença calculada entre o espaçamento basal dos aditivos nanoestruturados e da MMT varia de aproximadamente 0,3 a 0,5 nm, demonstrando que a camada condutora de PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB foi inserida na MMT na ordem dos nanômetros. Este resultado sugere que para todos os aditivos, ocorreu a interação dos diferentes polipirróis na MMT (Figura 42)^{120, 156}. No entanto, o menor aumento do espaçamento basal apresentado pelo aditivo de MMT/PPy.CTAB (0,3 nm), implica que as cadeias de PPy não foram apenas intercaladas entre as camadas da argila, mas também se

encontram na superfície da MMT. A fraca intensidade no pico de difração (001) apresentada nos difratogramas dos aditivos de MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.SDS indicam que além da intercalação também ocorreu a esfoliação parcial da MMT^{27, 122}.

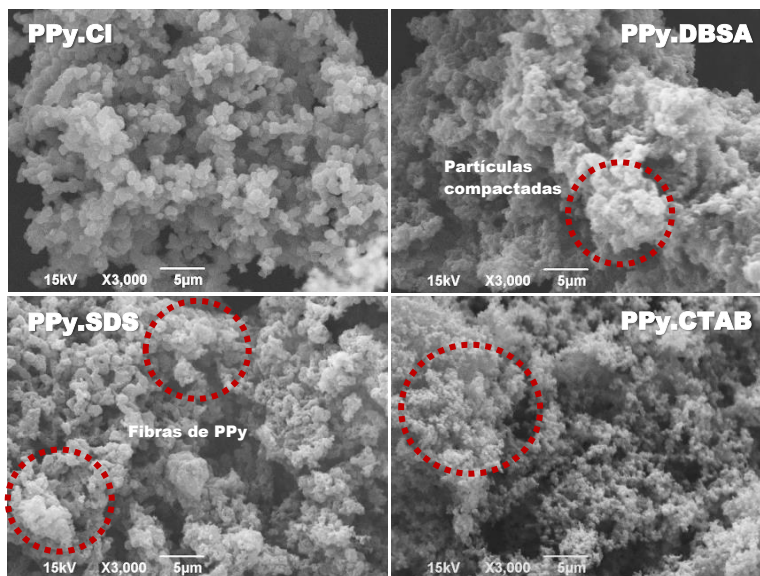
Figura 42 – Ilustração da interação entre o PPy (NH⁺) e a MMT (Si-O-Si).



Fonte: elaborado pela autora.

A Figura 43 apresenta as imagens de SEM do PPy.Cl puro e com os diferentes surfactantes (PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB). Observa-se que com a incorporação dos surfactantes (DBSA, SDS e CTAB) a morfologia das partículas do PPy é alterada. Os aglomerados de PPy formados por partículas com diferentes tamanhos tornam-se mais densos para todos os PPy com surfactantes. As diferenças observadas na morfologia dos PPy podem ser explicadas devido às mudanças ocorridas no meio reacional, provocadas pelas diferentes estruturas químicas de cada surfactante, que conseqüentemente alteram os valores de condutividade elétrica. A maior densidade observada para as partículas de PPy.DBSA e PPy.SDS resultam em maiores valores de condutividade elétrica.

Figura 43 – Imagens obtidas a partir do SEM para o polipirrol sem surfactante (PPy.Cl) e com os surfactantes: DBSA (PPy.DBSA), SDS (PPy.SDS) e CTAB (PPy.CTAB).

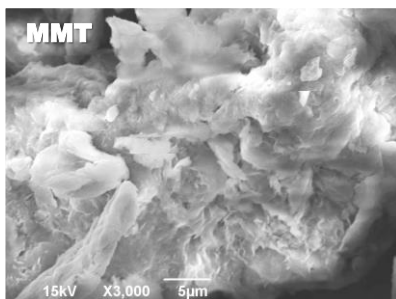


Fonte: elaborado pela autora

A MMT (Figura 44) possui microestrutura constituída de partículas que se associam formando aglomerados de tamanho maior. A partir da Figura 45, observam-se mudanças estruturais dos aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB. Para o aditivo nanoestruturado de MMT/PPy observa-se que a polimerização do PPy ocorre entre as camadas da MMT, pois o tipo de morfologia observada é indicativo de uma estrutura intercalada¹⁶¹. Este tipo de morfologia é caracterizado pela expansão do espaço entre as camadas de MMT (lascas separadas), indicando a ocorrência da intercalação do PPy nas camadas da argila. Morfologia semelhante foi encontrada por Karim e Yeum¹²⁴. Outra explicação para este tipo de morfologia é devido ao alinhamento da cadeia de PPy com a superfície externa das partículas da argila, dando origem a uma morfologia lamelar em vez de globular¹²⁰. No entanto, observa-se que a incorporação dos surfactantes DBSA, SDS e CTAB provocou uma expansão menor da MMT (MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB), formando aglomerados mais densos do que os apresentados pelo aditivo de MMT/PPy. Na micrografia do aditivo

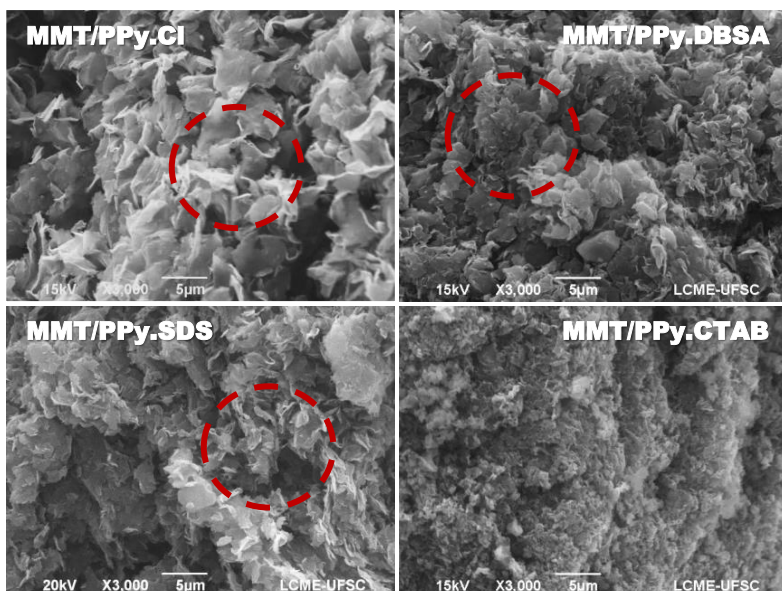
nanoestruturado de MMT/PPy.CTAB pode-se ainda observar que a cadeia de PPy não foi apenas polimerizada no interior das galerias da MMT, mas também na superfície das partículas da MMT, pois a sua morfologia assemelha-se mais com a do PPy.CTAB do que com a MMT.

Figura 44 – Imagem obtida a partir do SEM para a argila pura (MMT).



Fonte: elaborado pela autora

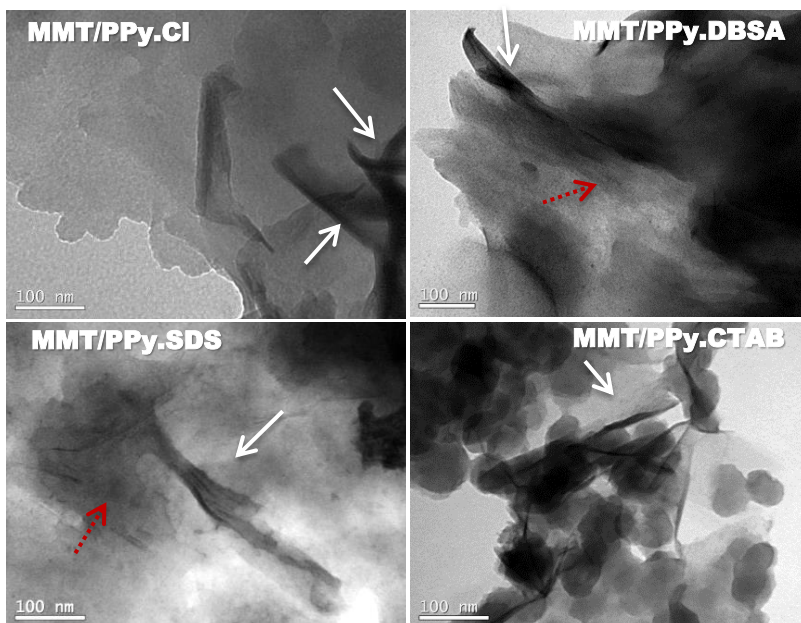
Figura 45 – Imagens obtidas a partir do SEM para: os aditivos sem surfactante (MMT/PPy.Cl) e com diferentes surfactantes: DBSA (MMT/PPy.DBSA), SDS (MMT/PPy.SDS) e CTAB (MMT/PPy.CTAB).



Fonte: elaborado pela autora

As imagens de TEM para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB (Figura 46) mostram a formação, em escala nanométrica, de uma estrutura predominantemente intercalada para todos os aditivos (seta branca). Além da intercalação, também se observa que os aditivos de MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.SDS exibem uma estrutura parcialmente esfoliada (seta vermelha), enquanto que o aditivo MMT/PPy.CTAB apresenta partículas esféricas de PPy.CTAB, parecendo que algumas delas se encontram aderidas à superfície da MMT.

Figura 46 – Imagens obtidas a partir do TEM para os aditivos sem surfactante (MMT/PPy.Cl) e com diferentes surfactantes: DBSA (MMT/PPy.DBSA), SDS (MMT/PPy.SDS) e CTAB (MMT/PPy.CTAB).

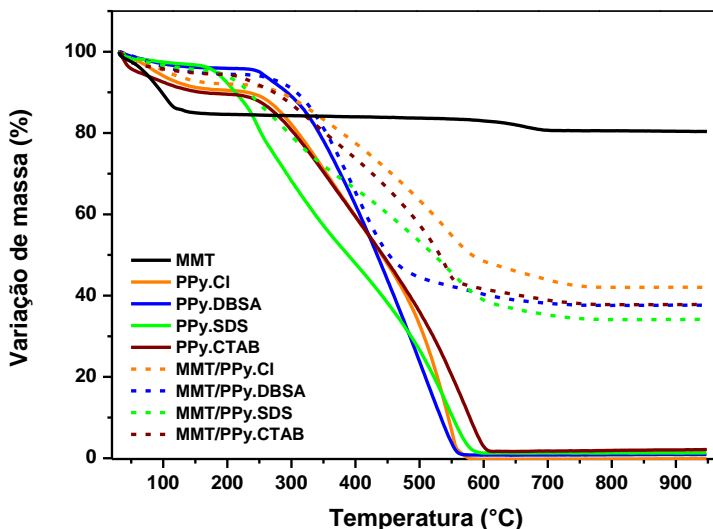


Fonte: elaborado pela autora

As curvas de TG da MMT, polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB) e respectivos aditivos nanoestruturados estão apresentadas na Figura 47. Na MMT observam-se dois estágios de variação de massa: o primeiro inicia-se abaixo de 100 °C e é atribuído à eliminação de água (~15%); o segundo acima de 600 °C corresponde à desidroxilação do aluminossilicato (~5%)¹⁶². A curva correspondente à

amostra de PPy sem surfactante (PPy.Cl) exibe duas etapas principais de variação de massa. A primeira está relacionada com a eliminação de água e moléculas adsorvidas (~10%), e a segunda é atribuída à degradação das cadeias do PPy, que se inicia em aproximadamente 240 °C, e apresenta uma perda de massa de 100%. Comparando as curvas de TG do PPy.Cl com as do PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB, observa-se que o DBSA e o CTAB aumentam a estabilidade térmica do PPy (temperatura de início da degradação), enquanto que o SDS induz à diminuição dessa estabilidade, uma vez que a temperatura de início da degradação do SDS é menor do que a da cadeia de PPy⁹³. Para todos os PPy com surfactante a perda de massa total foi de aproximadamente 100%. Os valores da temperatura de início da degradação, determinada a partir da *onset*, e resíduo final para os diferentes PPy encontram-se na Tabela 6.

Figura 47 – Curvas de TG da argila pura (MMT), polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB) e aditivos nanoestruturados (MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB).



Fonte: elaborado pela autora

O perfil das curvas de TG para os aditivos nanoestruturados MMT/PPy são semelhantes aos observados para os respectivos PPy puros. No entanto, os aditivos nanoestruturados apresentam maior estabilidade térmica, uma vez que as temperaturas de início de

degradação (*onset*) para os polipirróis nanoestruturados foram superiores às encontradas para os PPy puros, exceto para o aditivo de MMT/PPy.CTAB (ver Tabela 6). Os valores superiores das temperaturas de início de degradação apresentados para os aditivos de MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.SDS podem ser atribuídos ao efeito de barreira das camadas de argila, e às interações interfaciais entre os grupos funcionais de PPy e da MMT, devido à formação de uma estrutura intercalada e/ou parcialmente esfoliada nos aditivos nanoestruturados. Aparentemente, a menor temperatura de início de degradação apresentada pelo aditivo nanoestruturado de MMT/PPy.CTAB, em relação ao PPy.CTAB, é devido à presença de partículas de PPy depositadas sobre a superfície da MMT durante a polimerização *in situ*^{118, 124}. No entanto, para todos os polipirróis nanoestruturados observa-se que à medida que a temperatura aumenta a taxa de decomposição dos polipirróis nanoestruturados torna-se mais lenta, quando comparada com os respectivos polipirróis, sugerindo um aumento da estabilidade térmica com o aumento da temperatura, devido à formação de uma estrutura intercalada. O teor de PPy nos aditivos de MMT/PPy.Cl, MMT/PPy.DBSA, MMT/PPy.SDS e MMT/PPy.CTAB foi calculado a partir do resíduo final das curvas de TG¹⁵². Os resultados estão apresentados na Tabela 6, os quais são muito similares com os valores obtidos a partir da análise CHN.

Tabela 6 – Valores de temperatura de início de degradação, resíduo final a 950 °C para a MMT, PPy.Cl, PPy.DBSA e respectivos aditivos nanoestruturados, e teor de PPy calculado para os aditivos nanoestruturados.

Amostra	T _{início da degradação} (°C)	Resíduo final (%)	*Teor de PPy (%)	Teor de MMT (%)
MMT	-----	80,4	0	100
PPy.Cl	242	0	100	0
PPy.DBSA	284	0,9	100	0
PPy.SDS	173	1,3	100	0
PPy.CTAB	252	2,1	100	0
MMT/PPy.Cl	283	42,1	48	52
MMT/PPy.DBSA	299	37,7	54	46
MMT/PPy.SDS	212	34,2	58	42
MMT/PPy.CTAB	244	37,8	54	46

*Teor de PPy calculado a partir do resíduo final como explicado em materiais e métodos (seção 3.3.8).

Fonte: elaborado pela autora

As diferenças observadas no resíduo final dos aditivos nanoestruturados e conseqüentemente no teor de PPy e MMT devem-se

à utilização dos diferentes surfactante (diferentes massas molares), resultando na variação da quantidade de MMT em relação à quantidade de MMT inicialmente utilizada na síntese dos aditivos nanoestruturado.

4.1.1.1 Considerações finais

Aditivos nanoestruturados de MMT/PPy foram obtidos com sucesso, a partir da polimerização *in situ* do pirrol na presença de MMT, em uma solução aquosa com e sem surfactantes (DBSA, SDS ou CTAB), contendo o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente oxidante. A condutividade elétrica para o aditivo nanoestruturado sem surfactante (MMT/PPy.Cl) aumentou em cerca de uma ordem de grandeza, de 0,5 S/cm para 4,4 S/cm, quando comparada à condutividade do PPy.Cl. Este resultado sugere que a argila (MMT) age como *template* durante a polimerização do PPy, ou seja, as dimensões manométricas e o ambiente restrito (confinado) da MMT favorece a obtenção de um PPy com elevado grau de ordenação e com baixa densidade de defeitos na cadeia. No entanto, os valores de condutividade elétrica obtidos para os aditivos nanoestruturados, preparados com os diferentes tipos de surfactante, foram muito semelhantes aos obtidos para os respectivos PPy. As análises de FTIR e XPS mostraram a ocorrência de interações entre o N protonado (N^+) do PPy, e os grupos negativos Si-O-Si da argila, para todos os aditivos nanoestruturados. A presença dos surfactantes aniônicos (DBSA e SDS) promoveram a intercalação e esfoliação parcial da argila. Por outro lado, observou-se o predomínio da intercalação das lamelas de MMT para os aditivos de MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.CTAB. Além disso, as análises de XPS, SEM, TEM e TG confirmaram que algumas das partículas do PPy.CTAB foram depositadas na superfície da MMT. A estabilidade térmica dos polipirróis nanoestruturados foi maior do que a dos respectivos PPy puros, com a exceção do aditivo MMT/PPy.CTAB. O aditivo condutor nanoestruturado que apresentou maior estabilidade térmica (temperatura de início da degradação) foi o MMT/PPy.DBSA. Estes resultados mostram que a estrutura, a condutividade elétrica e a estabilidade térmica dos aditivos nanoestruturados são significativamente influenciadas pela composição dos componentes utilizados durante a polimerização *in situ* do pirrol, especialmente no caso de CTAB.

Como o principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de nanocompósitos condutores de poliuretano termoplástico (TPU) a partir do método de mistura mecânica por fusão, o aditivo condutor

nanoestruturado com o surfactante DBSA (MMT/PPy.DBSA) por apresentar o maior valor de temperatura de início de degradação (299 °C) será o escolhido para misturar mecanicamente no TPU.

4.1.2 Efeito da concentração molar de pirrol na estrutura e propriedades do aditivo nanoestruturado de MMT/PPy.DBSA.

Após definido o surfactante a ser utilizado (DBSA), nesta segunda etapa do trabalho, foi avaliada a influência da concentração molar de pirrol (0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L) utilizada na reação de polimerização *in situ* na estrutura e propriedades dos aditivos de MMT/PPy.DBSA. As razões molares de agente oxidante/pirrol e DBSA/pirrol foram mantidas em 2,3/1 e 1/5, respectivamente. Para fins de comparação, o efeito da concentração molar de pirrol foi também avaliado em aditivos sem surfactante (MMT/PPy.Cl).

A composição elementar da argila (MMT), polipirróis (PPy.Cl e PPy.DBSA) e respectivos polipirróis nanoestruturados preparados com diferentes concentrações de pirrol, teor de PPy calculado nos aditivos nanoestruturados e valores de condutividade elétrica, encontram-se apresentados na Tabela 7. Os valores apresentados para a MMT, polipirróis (PPy.Cl e PPy.DBSA) e polipirróis nanoestruturados preparados com concentração molar de 0,07 mol/L de pirrol são os mesmos apresentados e discutidos na seção anterior (Tabela 3). O teor de C, H, N para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.Cl aumenta com o aumento da concentração de pirrol. Nota-se que os valores de C, H, N encontrados para os aditivos de MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.Cl, obtidos a partir da polimerização *in situ* utilizando 0,44 mol/L de pirrol (Py), são próximos aos encontrados para o respectivo polipirrol puro. A quantidade de PPy calculada a partir da análise elementar para estes aditivos nanoestruturados (concentração utilizada de pirrol na reação de 0,44 mol/L) é de 95,7 e 91,4% em massa para MMT/PPy.DBSA_{0,44} e MMT/PPy.Cl_{0,44}, respectivamente. Os valores de condutividade elétrica dos aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA, obtidos a partir da polimerização *in situ* utilizando diferentes concentrações molares de pirrol, são similares entre si, apresentando valores na mesma ordem de grandeza do PPy.DBSA puro. No entanto, foi observado que para o aditivos nanoestruturados obtidos com concentração molar de 0,26 mol/L de Py (MMT/PPy.DBSA_{0,26}), a condutividade elétrica encontrada foi de 10,3 S/cm, representando um aumento de uma ordem de grandeza em relação à encontrada para o PPy.DBSA puro (2,4 S/cm). Como observado na seção 4.1.1, a

condutividade elétrica do aditivo MMT/PPy.Cl é uma ordem de grandeza superior para todas as concentrações molares utilizadas, em comparação à do PPy.Cl puro. Este comportamento pode ser atribuído à mudança conformacional das moléculas de PPy, passando da forma enovelada (PPy puro) para estendida (cadeias de PPy estendidas entre as galerias de MMT). Este efeito, conhecido como dopagem secundária, já foi reportado para a polianilina dopada com ácidos orgânicos funcionalizados¹⁶³.

Tabela 7 – Composição elementar (% massa), teor de PPy e condutividade elétrica da argila (MMT), polipirróis (PPy.Cl, PPy.DBSA) e aditivos nanoestruturados com e sem DBSA, obtidos com diferentes concentrações molares de pirrol (Py) (0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L).

Amostra	Composição			Teor PPy (%om)	Condutividade elétrica (S/cm)
	C	H	N		
MMT	0,1±0,1	1,9±0,1	0	0	(4,3±0,5)×10 ⁻⁶
PPy.DBSA	63,3±0,5	6,5±0,1	9,3±0,1	100	2,4±0,3
MMT/PPy.DBSA _{0,07}	37,5±0,2	4,7±0,2	4,4±0,1	47,3±0,2	1,2±0,3
MMT/PPy.DBSA _{0,09}	46,5±0,1	4,8±0,1	7,2±0,1	77,4±0,1	1,4±0,2
MMT/PPy.DBSA _{0,26}	54,3±0,1	5,9±0,1	8,4±0,1	90,3±0,3	10,3±0,8
MMT/PPy.DBSA _{0,44}	56,6±0,1	6,2±0,1	8,9±0,1	95,7±0,2	6,1±0,2
PPy.Cl	55,2±0,3	3,7±0,1	16,2±0,1	100	0,5±0,2
MMT/PPy.Cl _{0,07}	26,4±0,1	2,6±0,1	7,8±0,2	48,1±0,2	4,4±0,1
MMT/PPy.Cl _{0,09}	32,1±0,1	2,6±0,1	9,8±0,2	60,5±0,1	5,4±0,4
MMT/PPy.Cl _{0,26}	45,0±0,2	3,0±0,1	13,5±0,3	83,3±0,3	4,3±0,1
MMT/PPy.Cl _{0,44}	48,7±0,3	3,5±0,2	14,8±0,1	91,4±0,1	1,3±0,1

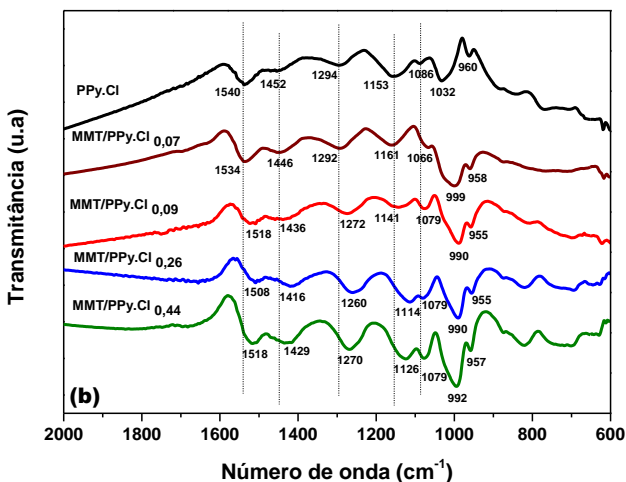
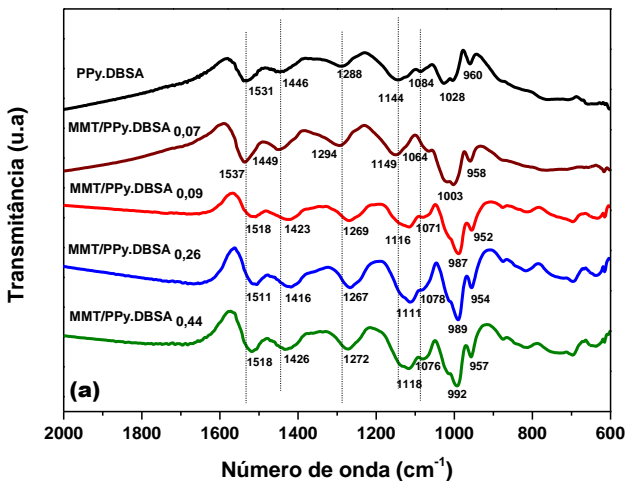
* calculado a partir do conteúdo de nitrogênio, como explicado em materiais e métodos (seção 3.3.1).

Fonte: elaborado pela autora

Na Figura 48 são apresentados os espectros de infravermelho, na região de 2000 a 600 cm⁻¹, para as amostras de polipirrol dopado com DBSA e respectivos aditivos nanoestruturados obtidos com diferentes concentrações molares de pirrol (Figura 48 (a)). Comparando os espectros dos aditivos de MMT/PPy.DBSA, observa-se um deslocamento nas bandas relacionadas com a vibração do anel de pirrol em 1537 cm⁻¹ e 1449 cm⁻¹, para números de onda menores, com o aumento da concentração molar de pirrol, sendo o maior deslocamento observado para o aditivo nanoestruturado com concentração molar de 0,26 mol/L de pirrol (1511 cm⁻¹ e 1416 cm⁻¹). Estes resultados sugerem que o aumento da concentração molar de pirrol utilizado na reação para obtenção dos aditivos nanoestruturados afeta a deslocalização dos elétrons π , principalmente para o aditivo MMT/PPy.DBSA_{0,26}. Além

disso, observou-se que o valor de condutividade elétrica apresentado por este aditivo foi maior, indicando que os maiores deslocamentos observados podem ser atribuídos ao aumento do grau de dopagem nestes aditivos nanoestruturados. No entanto, para a banda atribuída à deformação no plano do grupo N^+H_2 em 1064 cm^{-1} , observa-se um deslocamento para números de onda maiores, com o aumento da concentração de pirrol, devido à maior quantidade de PPy na superfície da MMT. É interessante relembrar que quando comparado com o PPy.DBSA (1084 cm^{-1}), o aditivo MMT/PPy.DBSA_{0,07} apresenta um deslocamento para menores números de onda (1064 cm^{-1}). Comportamento semelhante foi observado para os aditivos sem DBSA (MMT/PPy.Cl_{0,07}) (Figura 48(b)).

Figura 48 – Espectros de FTIR-ATR (a) polipirrol com DBSA (PPy.DBSA) e aditivo nanoestruturado (MMT/PPy.DBSA) e (b) polipirrol sem DBSA (PPy.Cl) e aditivo nanoestruturado (MMT/PPy.Cl), obtidos com diferentes concentrações molares de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.



Fonte: elaborado pela autora

A razão entre as áreas das bandas de absorção em aproximadamente 1540 cm⁻¹ e 1452 cm⁻¹ (I_{1540}/I_{1452}) foi calculada, e os resultados estão apresentados na Tabela 8. Observa-se que o aumento da concentração molar de pirrol para os dois polipirróis nanoestruturados

(MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.Cl) não altera de forma expressiva a razão entre as áreas, indicando que o comprimento de conjugação da cadeia do PPy não é afetado com o aumento de concentração molar de pirrol.

Tabela 8 – Valores das razões de bandas, I_{-1540}/I_{-1452} , para os aditivos nanoestruturados com e sem DBSA obtidos com diferentes concentrações molares de pirrol: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44.

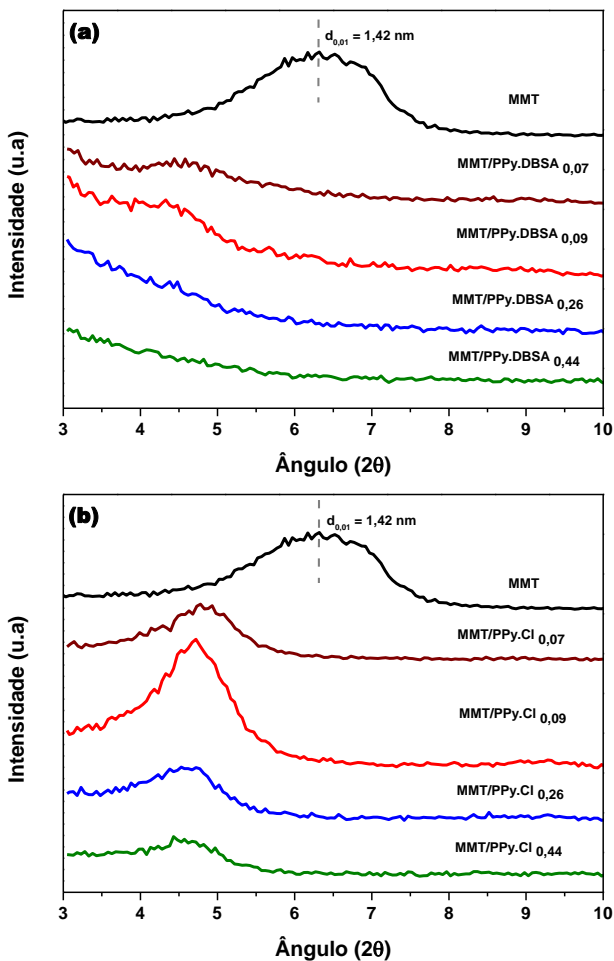
Concentração molar de pirrol (mol/L)	Razão de bandas I_{-1540}/I_{-1452}	
	MMT/PPy.DBSA	MMT/PPy.Cl
0,07	0,36	0,20
0,09	0,39	0,18
0,26	0,40	0,19
0,44	0,41	0,18

Fonte: elaborado pela autora

Os difratogramas apresentados na Figura 49 mostram a influência do aumento da concentração molar de Py utilizado na reação de polimerização, na intercalação e/ou esfoliação da argila nos aditivos nanoestruturados com DBSA (MMT/Py.DBSA) e sem DBSA (MMT/Py.Cl). Os resultados revelam que com o aumento da concentração molar de pirrol utilizada nos aditivos nanoestruturados com DBSA (Figura 49 (a)), o pico de difração (001) da MMT ($2\theta=6,23^\circ$) é deslocado para ângulos de 2θ menores, para as amostras de MMT/PPy.DBSA_{0,07} e MMT/PPy.DBSA_{0,09}, sugerindo a formação de uma estrutura intercalada. Os valores calculados de espaçamento basal foram de 1,97 nm e 2,06 nm, para os aditivos de MMT/PPy.DBSA_{0,07} e MMT/PPy.DBSA_{0,09}, respectivamente, mostrando que a utilização de maior concentração molar de Py aumenta a distância interlamelar, devido ao maior teor de PPy difundido entre as lamelas da argila. Para os aditivos de MMT/PPy.DBSA_{0,26} e MMT/PPy.DBSA_{0,44} o pico de difração (001) desaparece. Este resultado pode ser indicativo da formação de uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Comparando com os compósitos sem DBSA (Figura 49 (b)), observa-se sempre a presença do pico de difração (001), no entanto este é deslocado para ângulos de 2θ menores, indicando a formação de uma estrutura intercalada em todos os aditivos nanoestruturados. Os valores calculados do espaçamento basal (d_{001}) encontram-se apresentados na Tabela 9. Com o aumento da concentração molar de pirrol utilizada na reação de polimerização observa-se um aumento no valor de espaçamento basal,

explicado pelo aumento do teor de PPy, confirmado pela análise de CHN.

Figura 49 – Difratogramas de raios X para a argila pura (MMT), (a) aditivo nanoestruturado MMT/PPy.DBSA e (b) aditivo nanoestruturado MMT/PPy.Cl; obtidos com diferentes concentrações molares de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.



Fonte: elaborado pela autora

As diferenças calculadas entre o espaçamento basal dos aditivos nanoestruturados e da MMT encontram-se apresentadas na Tabela 9. Como esperado, e devido ao maior teor de PPy incorporado na MMT, a diferença calculada é maior com o aumento da concentração molar de pirrol utilizada na reação de polimerização. Devido ao desaparecimento dos picos de difração (001), não foi possível calcular a diferença entre o espaçamento basal (d_{001}), para os aditivos com DBSA MMT/PPy.DBSA_{0,26} e MMT/PPy.DBSA_{0,44}. No entanto, observa-se que a diferença entre o espaçamento basal para os aditivos nanoestruturados com DBSA é maior do que a encontrada para os aditivos nanoestruturados sem DBSA. Utilizando 0,07 mol/L de pirrol na reação de polimerização, o aditivo MMT/PPy.DBSA_{0,07} apresenta uma diferença de 0,55, que é semelhante à encontrada para o aditivo MMT/PPy.Cl preparado com 0,44 mol/L de pirrol.

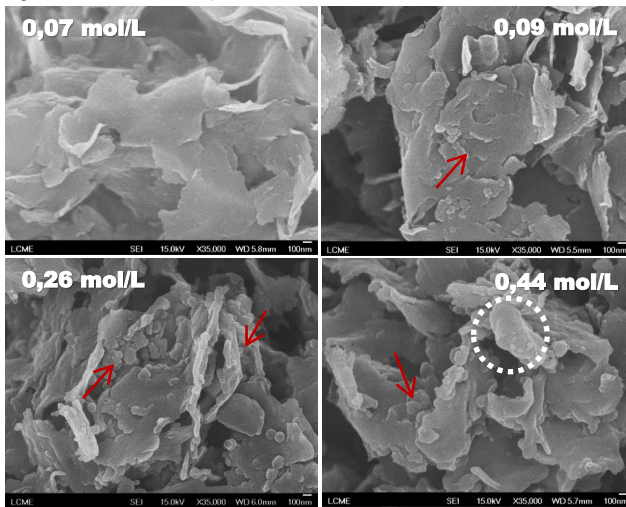
Tabela 9 – Valores de espaçamento basal (d_{001}) e diferença calculada entre o espaçamento basal apresentado pela argila (MMT) e aditivos nanoestruturados com e sem DBSA, obtidos com diferentes concentrações molares de Py (0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L).

Concentração de pirrol (mol/L)	Espaçamento basal; d_{001} (nm)		Diferença entre d_{001} dos polipirróis nanoestruturados e MMT (nm)	
	MMT/PPy.DBSA	MMT/PPy.Cl	MMT/PPy.DBSA	MMT/PPy.Cl
0,07	1,97	1,85	0,55	0,43
0,09	2,06	1,87	0,64	0,45
0,26	----	1,91	----	0,49
0,44	----	1,95	----	0,53

Fonte: elaborado pela autora

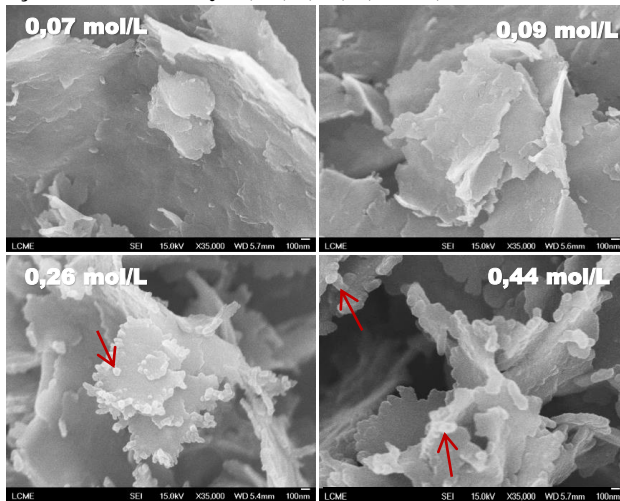
Mudanças na microestrutura dos aditivos nanoestruturados são observadas a partir das Figuras 50 e 51. Com o aumento da concentração de Py no meio reacional é possível observar que para os aditivos de MMT/PPy.DBSA_{0,07} (Figura 50) e MMT/PPy.Cl_{0,07} (Figura 51), a morfologia lamelar (*flakes*) é modificada. Observa-se um aumento dos aglomerados na superfície da MMT tanto para os aditivos nanoestruturados com e sem DBSA. Este fato era esperado uma vez que o rendimento reacional é maior, ou seja, maior teor de PPy foi incorporado na MMT, como observado na análise de CHN e XRD.

Figura 50 – Imagens obtidas a partir do SEM-FEG para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA, preparados com diferentes concentrações molares de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.



Fonte: elaborado pela autora

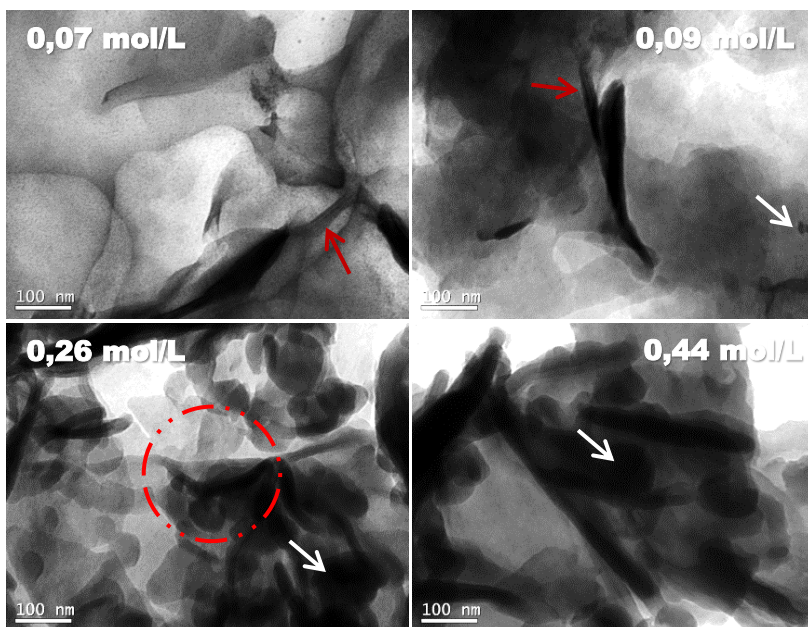
Figura 51 – Imagens obtidas a partir do SEM-FEG para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.Cl, preparados com diferentes concentrações molares de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.



Fonte: elaborado pela autora

As imagens de TEM para os aditivos nanoestruturados com DBSA (Figura 52) confirmam os resultados observados na difração de raios X e SEM-FEG. Como esperado, observa-se que com o aumento da concentração de pirrol no meio reacional o conteúdo de polipirrol incorporado na MMT aumenta, evidenciado pelo aparecimento de partículas de PPy na imagem (seta branca). É observada também a formação de uma estrutura intercalada (setas vermelhas). No entanto com o aumento da concentração molar de pirrol, observa-se o aumento do tamanho e número de tactóides de argila. Além disso, é interessante referir que para o aditivo MMT/PPy.DBSA_{0,26}, observa-se a formação de fibras, e menos tactóides.

Figura 52 – Imagens obtidas a partir do TEM para os aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA, preparados com diferentes concentrações de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.

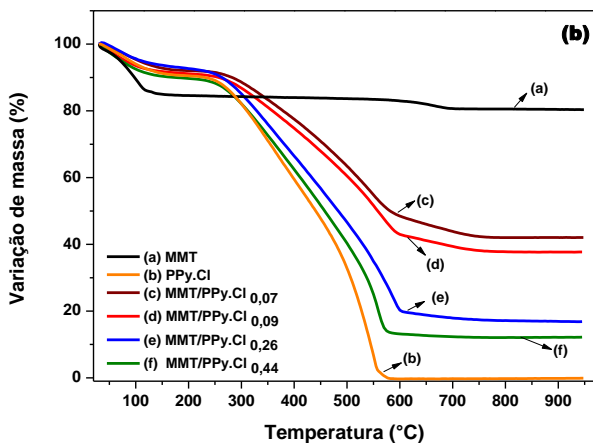
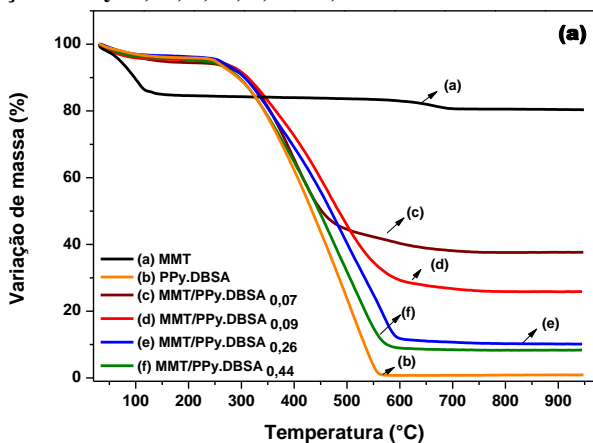


Fonte: elaborado pela autora

A influência da concentração de pirrol utilizada para a preparação dos aditivos nanoestruturados na estabilidade térmica (temperatura de início da degradação) dos materiais obtidos foi avaliada por termogravimetria (Figura 53). O início da temperatura de

degradação dos aditivos nanoestruturados preparados na presença de MMT e DBSA (Figura 53 (a)) não é alterado com o aumento da quantidade de PPy.DBSA presente no aditivo (Tabela 10).

Figura 53 – Curvas de TG da MMT, (a) PPy.DBSA e (b) PPy.Cl e respectivos aditivos nanoestruturados, obtidos com diferentes concentrações de Py: 0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L.



Fonte: elaborado pela autora

Comportamento semelhante foi observado para os aditivos nanoestruturados obtidos sem a presença de DBSA na reação (Figura 53 (b)), exceto para os aditivos MMT/PPy.Cl_{0,44}, onde se observa uma

ligeira diminuição na temperatura de início de degradação, aproximando-se do perfil apresentado pelo PPy.Cl.

Como esperado, observou-se que o aumento da concentração molar de pirrol (Py) no meio reacional diminui a percentagem de resíduo final e consequentemente o teor de MMT, conforme evidenciado na Tabela 10. Como explicado anteriormente a partir dos resíduos finais foi possível calcular o teor de PPy nos aditivos nanoestruturados e os resultados corroboram os resultados obtidos para a análise de CHN. Maiores percentagens de PPy são incorporadas nos aditivos com DBSA.

Tabela 10 – Valores de temperatura de início de degradação, resíduo final a 950 °C para a MMT, PPy.Cl, PPy.DBSA e respectivos aditivos nanoestruturados obtidos com diferentes concentrações de Py; e teor de PPy calculado para os aditivos nanoestruturados.

Amostra	T _{início de degradação} (°C)	Resíduo final (%)	*Teor de PPy (%)	Teor de MMT (%)
MMT	-----	80,4	0	100
PPy.DBSA	252	0,9	100	0
MMT/PPy.DBSA _{0,07}	305	37,7	54	46
MMT/PPy.DBSA _{0,09}	313	25,9	69	31
MMT/PPy.DBSA _{0,26}	309	10,1	88	19
MMT/PPy.DBSA _{0,44}	292	8,4	91	9
PPy.Cl	240	0	100	0
MMT/PPy.Cl _{0,07}	283	42,1	48	52
MMT/PPy.Cl _{0,09}	280	37,7	53	47
MMT/PPy.Cl _{0,26}	276	16,8	79	21
MMT/PPy.Cl _{0,44}	260	12,2	85	15

*Teor de PPy calculado a partir do resíduo final como explicado em materiais e métodos (seção 3.3.8).

Fonte: elaborado pela autora

4.1.2.1 Considerações finais

Aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA preparados a partir da polimerização *in situ* do pirrol com diferentes concentrações molares (0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L) na presença de MMT foram obtidos com sucesso. As análises de CHN, difração de raios X, microscopia e TG mostraram, como esperado, que o aumento da concentração de pirrol no meio reacional induziu num aumento no teor de polipirrol incorporado nos aditivos nanoestruturados. O aditivo de MMT/PPy.DBSA_{0,26} apresentou o maior valor de condutividade elétrica (10,3 S/cm), uma ordem de grandeza superior em relação ao PPy.DBSA e aos outros aditivos nanoestruturados. A análise de FTIR para o aditivo

MMT/PPy.DBSA_{0,26} apresentou maiores deslocamentos nas bandas de absorção atribuídas à combinação do modo de estiramento das ligações C=C e C-C (1511 cm^{-1}) e estiramento das ligações C-N (1416 cm^{-1}). Este comportamento pode ser explicado pelo aumento no grau de dopagem e/ou maior deslocalização dos elétrons π . A estabilidade térmica não foi alterada de forma significativa com o aumento da concentração molar de pirrol no meio reacional. Estes resultados mostram que as proporções de MMT/pirrol influenciam nas propriedades elétrica e estruturais do aditivo nanoestruturado MMT/PPy.DBSA, nomeadamente para o aditivo MMT/PPy.DBSA_{0,26}.

4.2 INCORPORAÇÕES DOS ADITIVOS CONDUTORES NA MATRIZ DE TPU

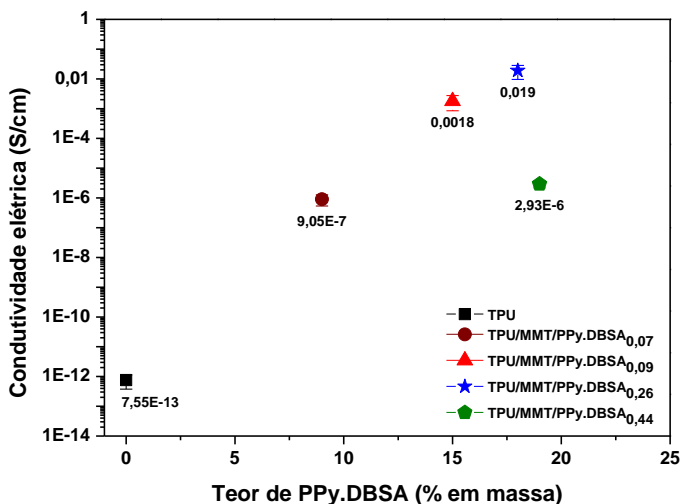
Nesta seção serão discutidos primeiramente os resultados referentes à influência do teor de polipirrol incorporado nos aditivos de MMT/PPy.DBSA nas propriedades elétricas, reológicas e eletromagnéticas da matriz de TPU. O aditivo condutor (MMT/PPy.DBSA_{0,07}, MMT/PPy.DBSA_{0,09}, MMT/PPy.DBSA_{0,26} ou MMT/PPy.DBSA_{0,44}) que promoveu uma melhora nas propriedades foi incorporado à matriz de TPU com diferentes frações em massa, e o efeito da fração mássica de aditivo condutor foi avaliado.

4.2.1 Influência do teor de polipirrol incorporado no aditivo nanoestruturado de MMT/PPy.DBSA na estrutura e propriedades do TPU.

Misturas físicas de TPU contendo 20% em massa de aditivos condutores, MMT/PPy.DBSA, obtidos com diferentes concentrações molares de pirrol (0,07; 0,09; 0,26 e 0,44 mol/L) que correspondem respectivamente, a aproximadamente 9, 15, 18 e 19 % em massa de PPy.DBSA na mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA, foram preparadas a partir do método de mistura mecânica por fusão. A influência da concentração de PPy.DBSA na variação da condutividade elétrica da matriz de TPU encontra-se apresentada na Figura 54. Observa-se que a incorporação do MMT/PPy.DBSA_{0,07} promoveu um aumento no valor da condutividade elétrica ($9,05 \times 10^{-7}\text{ S/cm}$) em 6 ordens de grandeza, quando comparado com a matriz de TPU ($7,55 \times 10^{-13}\text{ S/cm}$). Este aumento abrupto indica que com 20% em massa deste aditivo (cerca de 9% de PPy.DBSA), já ocorreu o limiar de percolação. Com o aumento do teor de PPy.DBSA, observa-se que o valor da condutividade elétrica

para as misturas com 15 e 18% em massa de PPy.DBSA, também aumenta, para valores de $1,8 \times 10^{-3}$ S/cm e $1,9 \times 10^{-2}$ S/cm, respectivamente. Estes valores correspondem a aumentos de 10 e 11 ordens de grandeza em relação à matriz de TPU, e 4 e 5 ordens em relação à mistura TPU/PPy.DBSA_{0,07}. Como esperado, estes resultados mostram que um maior teor de PPy incorporado nos aditivos (MMT/PPy.DBSA) promove um aumento da condutividade elétrica, devido à formação de uma rede percolada. No entanto, para o aditivo MMT/PPy.DBSA_{0,44} observa-se uma diminuição no valor da condutividade elétrica em 4 ordens de grandeza ($2,93 \times 10^{-6}$ S/cm), em relação à mistura com MMT/PPy.DBSA_{0,26}, que apresentou o melhor resultado de condutividade elétrica.

Figura 54 – Efeito da incorporação de 20% em massa de aditivos nanoestruturados MMT/PPy.DBSA, com diferentes teores em massa de PPy.DBSA, na condutividade elétrica das misturas físicas de TPU/MMT/PPy.DBSA, obtidas a partir do método de mistura mecânica por fusão.

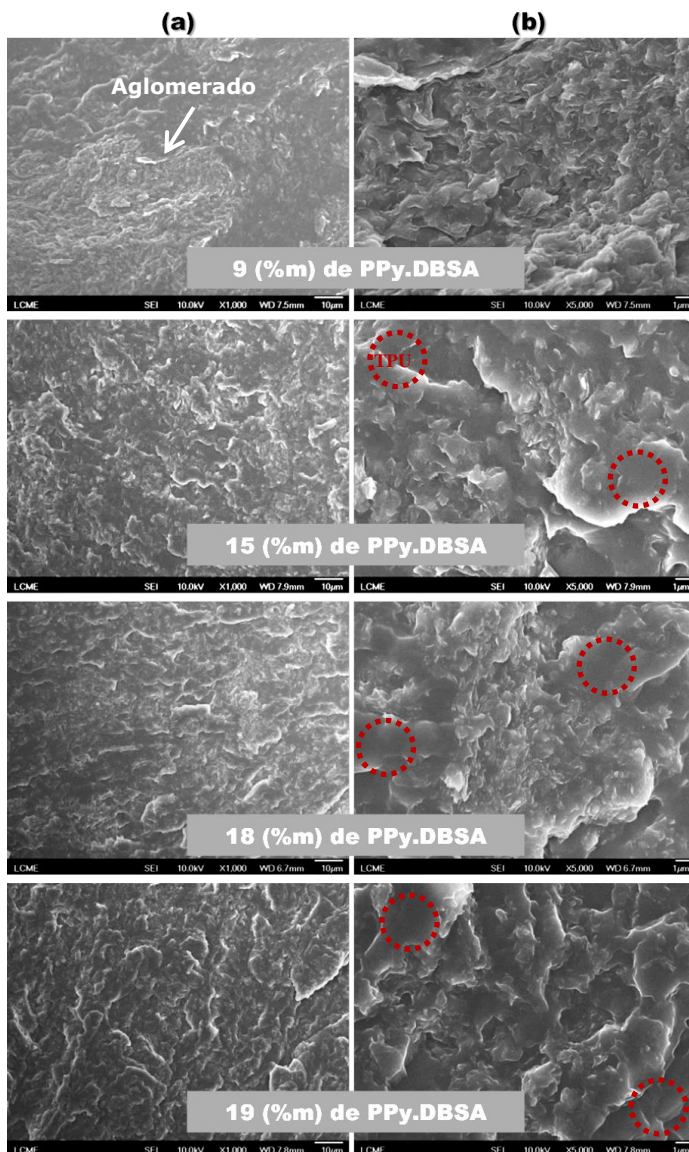


Fonte: elaborado pela autora

Observa-se na Figura 55 a presença de aglomerados de aditivo condutor (MMT/PPy.DBSA) em todas as misturas físicas com diferentes teores de PPy.DBSA. No entanto, na mistura com 9% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,07}) os aglomerados são maiores devido à pior dispersão apresentada por estes aditivos, o que

explica os menores valores de condutividade. Com o aumento da concentração de pirrol a morfologia das misturas é alterada, verificando-se a presença de aglomerados menores nas misturas com 15, 18 e 19% em massa de PPy.DBSA. No entanto, para a mistura com 18% em massa de PPy.DBSA, observa-se a formação de uma fase dispersa mais refinada (regiões com menor rugosidade), indicando que este aditivo se encontra melhor disperso na matriz de TPU.

Figura 55 – Imagens obtidas a partir do SEM-FEG para as misturas físicas de TPU contendo 20% em massa de MMT/PPy.DBSA, com diferentes teores de PPy.DBSA; (a) magnificação x1000 e (b) magnificação x5000.



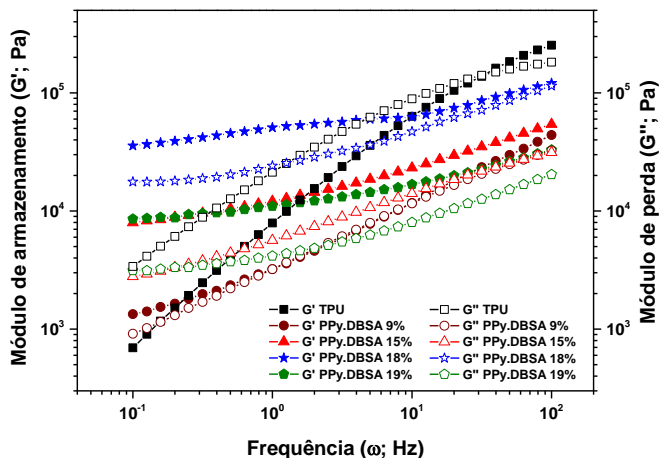
Fonte: elaborado pela autora

Para maiores aumentos x 5000 (imagem da direita), pode-se observar que na mistura com 18% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,26}), este encontra-se mais disperso na matriz de TPU, provavelmente devido à maior interação deste aditivo com a matriz de TPU, o que pode ter induzido à melhora da dispersão e o aumento da condutividade, quando comparado com os outros aditivos.

O estudo das propriedades reológicas fornece informações sobre o estado de dispersão e distribuição das partículas de aditivo condutor na matriz de TPU, e conseqüentemente, em mudanças da morfologia das misturas. Na Figura 56 estão apresentados os resultados de reologia no modo oscilatório dinâmico para G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de dissipação viscosa), em função da frequência, no estado fundido (170 °C), para o TPU puro e as misturas físicas de TPU com os aditivos condutores (MMT/PPy.DBSA) com diferentes teores em massa de PPy.DBSA. Observa-se que a baixas frequência 0,1 Hz (zona terminal), o TPU apresenta um comportamento líquido, fluido viscoso, ($G'' > G'$), devido à maior liberdade conformacional das cadeias poliméricas. Com o aumento da frequência, observa-se a mudança de comportamento para sólido, ($G' > G''$), a partir da qual as cadeias poliméricas apresentam maior dificuldade na sua movimentação.

Para todos os nanocompósitos observa-se um comportamento mais elástico quando comparado com o TPU puro, semelhante ao de um sólido na zona terminal (0,1 Hz), denominado de pseudosólido ($G' > G''$). Este comportamento pode ser atribuído à formação de uma rede percolada de aditivo. De acordo com Hyun et al.¹⁶⁴ o comportamento sólido é geralmente observado em sistemas poliméricos onde existem fortes interações entre a matriz polimérica e os aditivos. Comparando os nanocompósitos, observa-se que a mistura com 18% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,26}) é a que apresenta um maior valor de G' , resultado da melhor interação entre o aditivo condutor e a matriz de TPU.

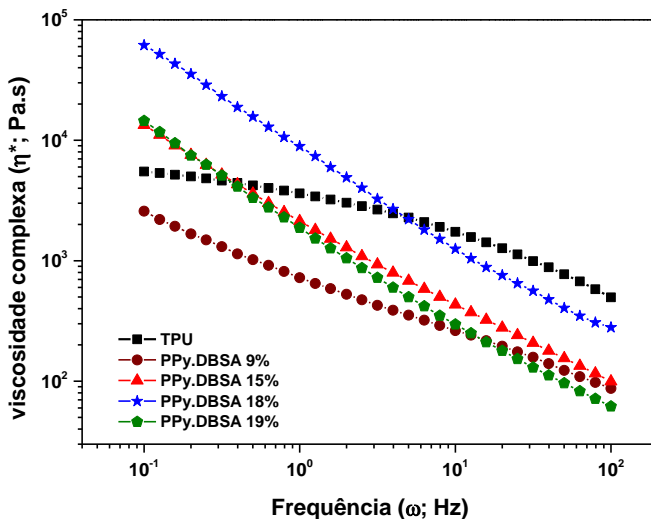
Figura 56 – Efeito da incorporação de 20% em massa dos aditivos nanoestruturados MMT/PPy.DBSA na matriz de TPU, com diferentes teores de PPy.DBSA, no módulo de armazenamento (G') e perda (G''), em função da frequência.



Fonte: elaborado pela autora

O comportamento pseudossólido apresentado pelas misturas com 18% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,26}) a baixas frequências ($G' > G''$), refletiu no aumento de viscosidade para estes nanocompósitos (ver Figura 57). Através da Figura 57, é possível observar que a mistura com 18% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,26}) é a que apresenta maior valor de viscosidade complexa (zona terminal), indicando maior dispersão do aditivo na matriz de TPU. A maior dispersão é resultado da maior área de contato e consequentemente maior interação com os grupos uretano do TPU. Do mesmo modo, para os nanocompósitos com teor de PPy.DBSA igual a 9% em massa (MMT/PPy.DBSA_{0,07}), observa-se que o menor valor de viscosidade complexa apresentado por estas misturas pode estar relacionado com a pior dispersão apresentada por estes aditivos. Estes resultados estão de acordo com o observado nas imagens de SEM-FEG, onde se observou que o aditivo obtido com 0,26 mol/L de pirrol se encontrava mais expandido, provavelmente devido à melhor interação com a matriz de TPU, e consequentemente, a formação de uma rede condutora, enquanto que o aditivo obtido com 0,07 mol/L de pirrol apresentava a formação de aglomerados maiores.

Figura 57 – Efeito da incorporação, 20% em massa, dos aditivos nanoestruturados MMT/PPy.DBSA na matriz de TPU, com diferentes teores de PPy.DBSA, na viscosidade complexa (η^*), em função da frequência.

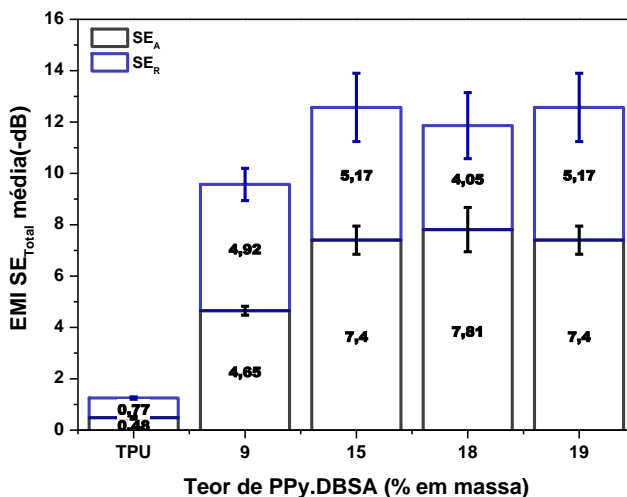


Fonte: elaborado pela autora

Os resultados da eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total ($EMI SE_{Total}$) média são apresentados na Figura 58. Como esperado, a mistura com 9% de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,07}) apresenta o menor valor médio de $EMI SE_{Total}$ ($\sim 9,57$ dB), devido ao menor valor de condutividade. A mistura com 18% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,26}) apresentou um valor médio de $EMI SE_{Total}$ ligeiramente menor ($\sim 11,8$ dB) do que o observado para as misturas com 15% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,09}) ($\sim 12,6$ dB) e 19% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,44}). ($\sim 12,6$ dB). Analisando a contribuição das frações da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), observa-se que o mecanismo de blindagem por absorção é maior para todas as misturas, exceto para a mistura física com 9% em massa de PPy.DBSA, que apresentou maior valor de SE_R . Este resultado pode ser explicado devido à menor quantidade de PPy.DBSA presente nesta mistura, quando comparada com as misturas com 15, 18 e 19 % em massa de PPy.DBSA. No entanto, a amostra com 18% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,26}) apresenta um ligeiro aumento na

absorção da radiação eletromagnética em comparação com as misturas de TPU com 15 e 19% em massa de PPy.DBSA, provavelmente devido à melhor dispersão deste aditivo, já discutida nas análises de reologia e SEM-FEG.

Figura 58 – Eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para o TPU e misturas físicas, contendo 20 % em massa de MMT/PPy.DBSA com diferentes teores de PPy.DBSA.

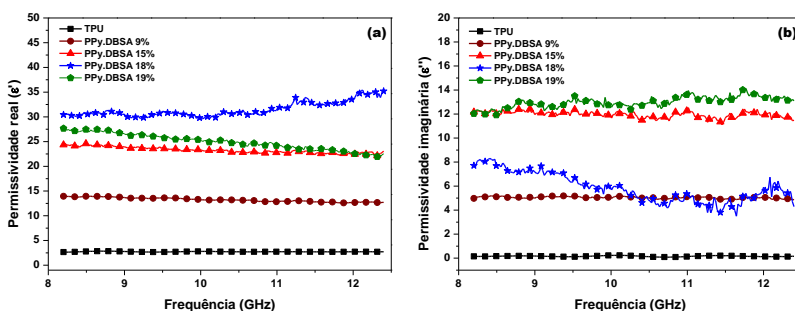


Fonte: elaborado pela autora

A eficiência de blindagem eletromagnética a partir do mecanismo de absorção (SE_A) de um material pode ser melhor entendida a partir das curvas de permissividade (ϵ) em função da frequência. A Figura 59 apresenta as partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade complexa para as misturas de TPU com 20 % em massa de MMT/PPy.DBSA com diferentes teores de PPy.DBSA. A eficiência de blindagem por absorção está relacionada aos valores elevados de ϵ' , ou seja, devido à contribuição dos mecanismos de polarização, nomeadamente a polarização interfacial. O maior valor de permissividade real (ϵ') apresentado para as misturas com 18 % em massa de PPy.DBSA pode ser explicado pela melhor dispersão e interação com a matriz de TPU, apresentada pelos aditivos MMT/PPy.DBSA_{0,26}, como explicado anteriormente pelas análises de

reologia e SEM-FEG. Aditivos condutores dispersos em uma matriz isolante resultam na formação de mais interfaces, onde o acúmulo de cargas entre as interfaces leva ao aumento da absorção. No entanto, observa-se que para as amostras com 15 e 19 % em massa de PPy.DBSA, MMT/PPy.DBSA_{0,09} e MMT/PPy.DBSA_{0,44}, respectivamente, os valores de ϵ'' são superiores aos valores de ϵ' da mistura de TPU com 18% em massa de PPy.DBSA (MMT/PPy.DBSA_{0,26}), provavelmente devido ao aumento da condutividade elétrica com a frequência.

Figura 59 – Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade complexa do TPU e misturas físicas contendo 20% em massa de MMT/PPy.DBSA, com diferentes teores de PPy.DBSA.



Fonte: elaborado pela autora

4.2.1.1 Considerações finais

Este estudo mostrou que a concentração de PPy incorporado na MMT afeta a estrutura e propriedades apresentadas pelas misturas de TPU com MMT/PPy.DBSA. Assim, para misturas físicas com aditivos condutores constituídos por dois tipos de materiais, no caso a MMT e o PPy.DBSA, as propriedades apresentadas pela mistura de TPU com MMT/PPy.DBSA não dependem apenas da concentração total de aditivo, mas também da proporção entre eles e da sua interação. Os resultados de condutividade elétrica, morfologia e propriedades reológicas indicaram que aditivo condutor apropriado para ser incorporado numa matriz de TPU é o MMT/PPy.DBSA_{0,26}. No entanto, o estudo da EMI SE mostrou que a mistura com MMT/PPy.DBSA_{0,26} apresentou uma eficiência de blindagem similar à das misturas de TPU/MMT/PPy.DBSA_{0,09} e TPU/MMT/PPy.DBSA_{0,44}. Estes resultados mostram que apesar do valor de condutividade elétrica ser um parâmetro

importante na escolha de um material para blindagem da radiação eletromagnética, este não é o mais importante. É também necessário estudar as propriedades de absorção e permissividade. Apesar do aditivo MMT/PPy.DBSA_{0,26}, com 18% em massa de PPy.DBSA, ter apresentado aproximadamente a mesma EMI SE que os aditivos com 15 e 19% em massa de PPy.DBSA, a contribuição da absorção na eficiência de blindagem foi ligeiramente maior. Além disso, o estudo da permissividade mostrou que a mistura contendo 18% em massa de PPy apresentou maior valor de ϵ' , devido à melhor dispersão, que resultou em um maior número de interfaces, contribuindo para a polarização interfacial e consequentemente, para a absorção da radiação eletromagnética.

4.2.2 Efeito da fração mássica do aditivo condutor, MMT/PPy.DBSA, na estrutura e propriedades do TPU.

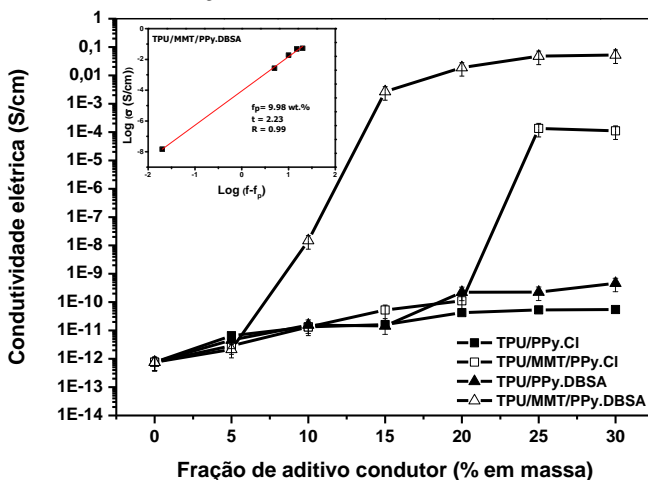
Estabelecida a concentração molar de pirrol igual a 0,26 mol/L, utilizada na reação para a obtenção do aditivo condutor, diferentes frações mássicas de MMT/PPy.DBSA foram incorporadas na matriz de TPU, a partir da mistura mecânica por fusão. Para efeito de comparação, o aditivo condutor montmorilonita contendo polipirrol sem surfactante (MMT/PPy.Cl) com a mesma concentração molar de pirrol (0,26 mol/L) utilizada na reação e os polipirróis puros (polipirrol sem surfactante (PPy.Cl) e polipirrol dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico (PPy.DBSA)) também foram incorporados na matriz de TPU, usando as mesmas condições de processamento, e frações mássicas de aditivo MMT/PPy.DBSA. O efeito da fração mássica e tipo de aditivo condutor foi avaliado na estruturas e propriedades.

O efeito da fração mássica e tipo de aditivo condutor na condutividade elétrica da matriz de TPU são apresentados na Figura 60. A adição de MMT/PPy.DBSA na matriz de TPU ($7,5 \times 10^{-13}$ S/cm) resultou em um aumento abrupto no valor da condutividade, atingindo valores de $2,7 \times 10^{-3}$ S/cm para concentrações de 15% em massa de aditivo condutor. Este comportamento pode ser atribuído à formação de uma rede ou caminho condutor contínuo de MMT/PPy.DBSA na matriz de TPU. Comparando a condutividade elétrica apresentada pela mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA com as demais misturas contendo 30% em massa de aditivo condutor, verifica-se que o valor encontrado de $5,3 \times 10^{-2}$ S/cm é maior do que o alcançado pelas misturas de TPU/MMT/PPy.Cl ($1,1 \times 10^{-4}$ S/cm), TPU/PPy.DBSA ($4,6 \times 10^{-10}$ S/cm) e TPU/PPy.Cl ($2,7 \times 10^{-11}$ S/cm). Estes resultados indicam que a presença

da argila e do surfactante promovem uma melhor dispersão do PPy na matriz de TPU.

O limiar de percolação da mistura TPU/MMT/PPy.DBSA foi calculado a partir da curva do $\log\sigma$ versus $\log(f-f_p)$ (curva inserida na Figura 59). Os valores obtidos de limiar (f_p) e expoente crítico (t) foram de 9,98% em massa de PPy.DBSA e 2,23, respectivamente. O valor de expoente crítico está de acordo com os valores encontrados para sistemas tridimensionais e pode ser explicado pela teoria clássica da percolação⁴⁹. Observa-se que as misturas com PPy.Cl e PPy.DBSA não atingiram o limiar de percolação (f_p) com 30% de aditivo condutor, indicando que o f_p para estas misturas é superior a essa fração de aditivo condutor. Este resultado está de acordo com os relatados na literatura para a preparação de misturas de polímeros termoplásticos com polipirrol ou polianilina, a partir da mistura mecânica por fusão^{17, 19, 20, 21}. Em relação ao f_p para a mistura com MMT/PPy.Cl não foi possível calcular, mas observa-se na Figura 60 que a transição de isolante para condutor ocorre entre 20 e 25% em massa de MMT/PPy.Cl. O menor valor de f_p (9,98%) e a maior condutividade elétrica das misturas de TPU/MMT/PPy.DBSA em comparação com as demais misturas, provavelmente se deve à melhor dispersão e interação deste aditivo (MMT/PPy.DBSA) na matriz de TPU. Estes resultados estão consistentes com as análises morfológicas destes materiais, discutidas a seguir.

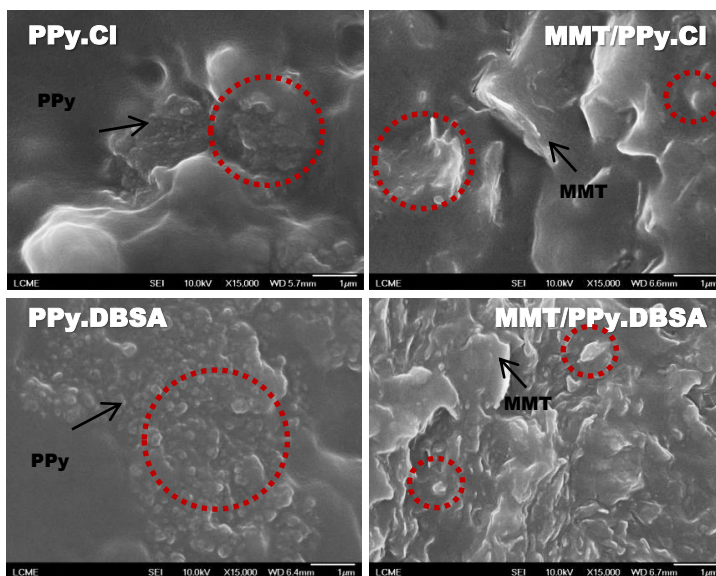
Figura 60 – Efeito da fração de aditivo condutor na condutividade elétrica.



Fonte: elaborado pela autora

As imagens de SEM-FEG das superfícies de fratura, das misturas com 20% em massa de aditivo condutor, fraturadas em nitrogênio estão apresentadas na Figura 61. A microestrutura das misturas de TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA evidencia a separação de fases com a presença de aglomerados de PPy isolados na matriz de TPU. Além disso, ainda se observa na mistura de TPU/PPy.Cl, que alguns aglomerados de PPy se encontram recobertos pela matriz de TPU. Esta morfologia pode explicar os baixos valores de condutividade elétrica alcançados para estas misturas. Por outro lado, para as misturas com MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA, observa-se que os aglomerados se encontram mais distribuídos na matriz de TPU, indicando que a MMT contribui para uma melhor distribuição do PPy. No entanto, o aditivo condutor MMT/PPy.DBSA encontra-se melhor disperso, com aglomerados e partículas menores. Este resultado é provavelmente uma consequência da influência do DBSA na dispersão e distribuição do MMT/PPy.DBSA. A melhor dispersão do aditivo (MMT/PPy.DBSA) aumenta o contato entre as partículas e consequentemente a formação de caminhos condutores, resultando no aumento da condutividade elétrica.

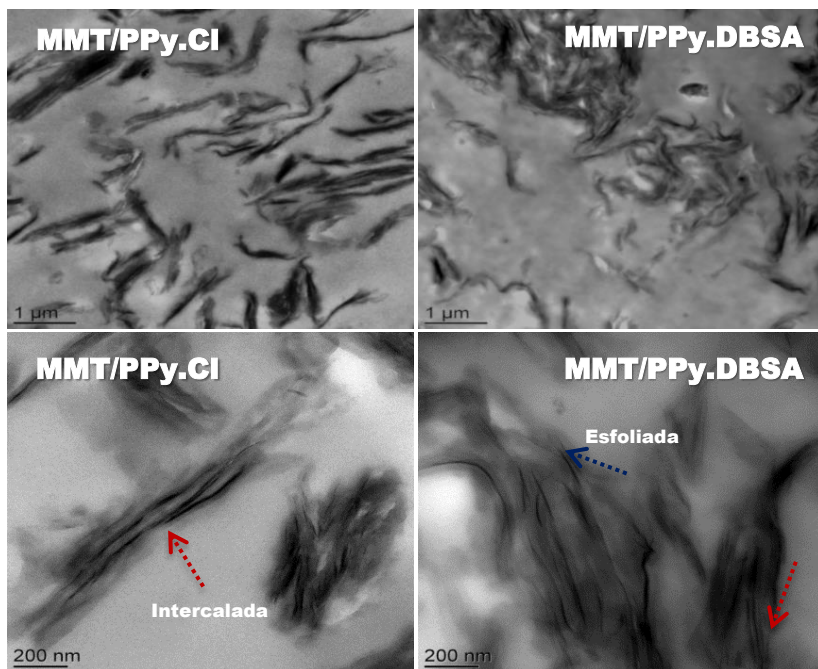
Figura 61 – Imagens obtidas por SEM-FEG das superfícies de fratura para as misturas físicas de TPU contendo 20% em massa de aditivo condutor: PPy.Cl, MMT/PPy.Cl, PPy.DBSA e MMT/PPy.DBSA.



Fonte: elaborado pela autora

As imagens de TEM (Figura 62) para as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA corroboram o observado no SEM-FEG. Verifica-se para a mistura de TPU/MMT/PPy.Cl que o aditivo MMT/PPy.Cl está bem distribuído na matriz de TPU. Comparando com o aditivo MMT/PPy.DBSA, observa-se aglomerados mais dispersos de maneira a formar caminhos condutores, provavelmente por se observar que a argila encontra-se parcialmente esfoliada (ver maior aumento, Figura 62). Esta diferença morfológica entre as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA indica que o DBSA foi capaz de melhorar a dispersão dos aglomerados do aditivo condutor, induzindo na formação de caminhos condutores na matriz de TPU e consequentemente, o aumento da condutividade elétrica. Esta morfologia pode ser atribuída à maior interação entre MMT/PPy.DBSA e o TPU.

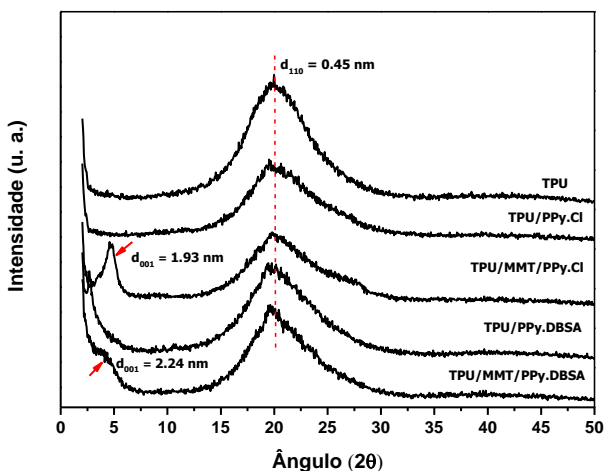
Figura 62 – Imagens obtidas por TEM para as misturas físicas de TPU contendo 20% em massa de aditivo condutor: MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA.



Fonte: elaborado pela autora

Os difratogramas do TPU puro e misturas com 20% em massa de aditivo condutor estão apresentados na Figura 63. O TPU puro exibe um pico de difração referente ao plano cristalográfico (110), largo e intenso, centrado em $2\theta = 19,98^\circ$ (espaçamento basal=0,451 nm), atribuído à mistura da estrutura regular da fase rígida (ordenamento de curto alcance) e da estrutura irregular da fase amorfa da matriz de TPU^{165, 166}. Com a incorporação dos aditivos condutores contendo MMT (MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA), observa-se o aparecimento de um pico de difração em ângulos 2θ menores, referente ao plano cristalográfico (001) da MMT. Como discutido anteriormente, a argila pura apresenta o pico de difração (001) em $2\theta = 6,32^\circ$, que corresponde a um espaçamento basal de 1,42 nm. Comparando a posição deste pico nas misturas de TPU, verifica-se que para as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA o pico é deslocado para ângulos 2θ menores $4,57^\circ$ ($d_{001}=1,93$ nm) e $3,95^\circ$ ($d_{001}=2,24$ nm), respectivamente. Estes resultados indicam que os aditivos MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA se encontram intercalados na matriz de TPU. No entanto, para a mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA verifica-se que a intensidade do pico é bem menor, sugerindo que além da intercalação, a mistura melhorou a esfoliação da argila, confirmando os resultados obtidos nas análises de TEM.

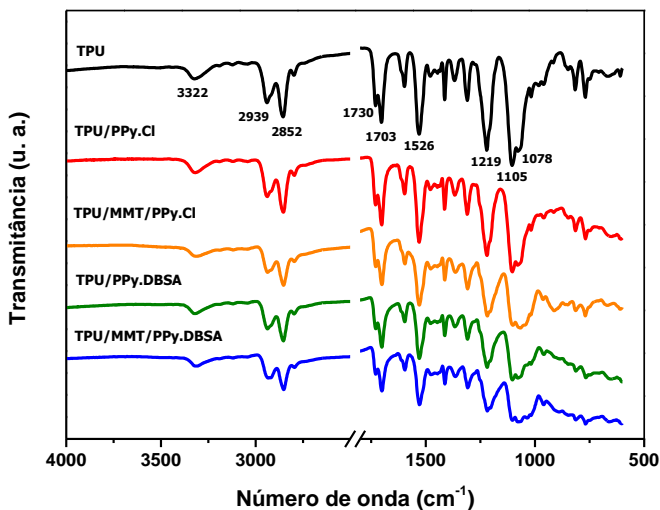
Figura 63 – Difratogramas de raios X para o TPU puro e misturas físicas contendo 20 % de aditivo condutor.



Fonte: elaborado pela autora

Os espectros de infravermelho do TPU puro e misturas com 20% em massa de aditivo condutor (PPy.Cl; MMT/PPy.Cl; PPy.DBSA e MMT/PPy.DBSA) são apresentados na Figura 64. As principais bandas de absorção observadas para o TPU puro, base de éter, são atribuídas à absorção do grupo -NH ligado (3322 cm^{-1}); à deformação axial simétrica e assimétrica do CH_2 alifático (2939 cm^{-1} e 2852 cm^{-1}); ao estiramento do grupo carbonila C=O livre (1730 cm^{-1}) e com ligação de hidrogênio (1703 cm^{-1}). A banda de absorção em 1526 cm^{-1} é atribuída ao estiramento -NH do uretano; as bandas em 1219 cm^{-1} e 1105 cm^{-1} são associadas ao grupo C-O-C do éter e a banda em 1078 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-(O)-O-C da fase rígida (uretano) ^{10-21, 167-170}. Na presença dos aditivos condutores verifica-se que os espectros apresentam bandas de absorção sobrepostas do TPU e PPy.

Figura 64 – Espectros de infravermelho para o TPU puro e misturas físicas contendo 20% de aditivo condutor: PPy.Cl, MMT/PPy.Cl, PPy.DBSA e MMT/PPy.DBSA.

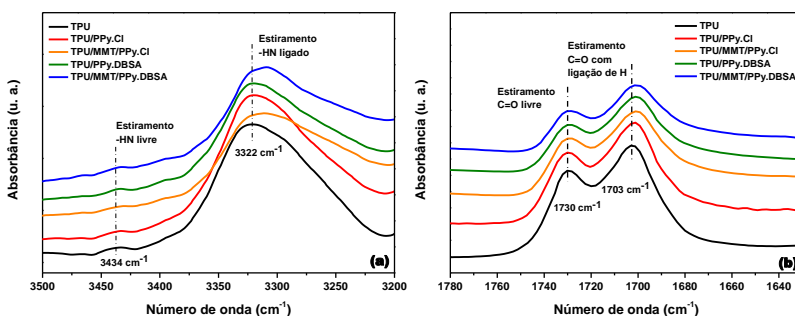


Fonte: elaborado pela autora

Verifica-se para a banda em 3322 cm^{-1} (Figura 65 (a)) relacionada com o grupo -NH ligado, que esta se desloca-se para $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ para as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA. De acordo com Petrivic e Ferguson, a frequência das ligações de

hidrogênio varia com a força das ligações, ligações mais fortes são deslocadas para comprimentos de onda maiores.¹⁷¹ Possivelmente, os deslocamentos observados se devem à maior interação entre os aditivos (MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA). Além da banda de absorção em 3322 cm^{-1} , percebe-se um ombro em 3434 cm^{-1} , atribuído ao estiramento do grupo -NH livre¹²³. Observa-se que com a adição dos aditivos, a intensidade deste ombro diminui, indicando uma diminuição na quantidade de -NH livre na presença dos aditivos. O TPU pode formar três tipos de ligações de hidrogênio entre o grupo -NH (doadores de prótons) e os aceitadores de prótons: (i) o grupo carbonila (C=O) do uretano, ii) grupo alcoxi (C(O)-O-C do uretano e o (iii) -O- do éter¹⁶⁸. A partir da (Figura 65 (b)) observa-se um deslocamento nas bandas de absorção associadas ao grupo carbonila com ligação de hidrogênio (1703 cm^{-1}) para números de onda menores, com a adição dos aditivos condutores. Este resultado, indica a ocorrência de maior número de ligações de hidrogênio entre o C=O e o -NH do uretano (segmentos rígidos) e/ou (-NH) dos aditivos condutores. No entanto, como observado na Figura 65 (a), os maiores deslocamentos são notados para a mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA, sugerindo a ocorrência de fortes interações intermoleculares (ligações de H) entre o aditivo e a matriz de TPU¹⁶⁸.

Figura 65 – Espectros de infravermelho para o TPU puro e misturas físicas contendo 20 % de aditivo condutor na região de estiramento (a) do N-H ligado e livre e (b) C=O com ligação de hidrogênio e livre.

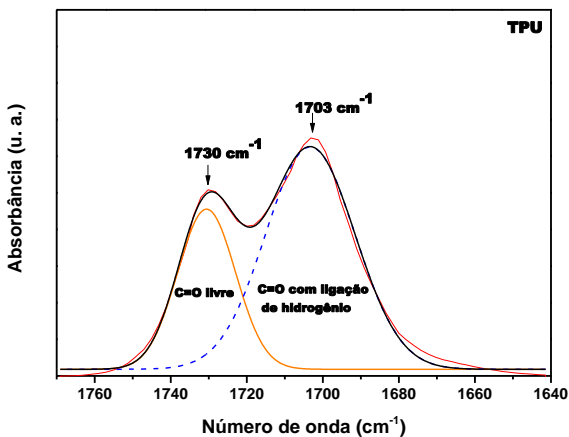


Fonte: elaborado pela autora

As ligações entre o hidrogênio (-NH) e a carbonila (C=O) do uretano têm sido utilizadas para avaliar o grau de interação, extensão de

mistura ou separação de fases, entre os segmentos rígidos e flexíveis. A partir do cálculo da razão entre as áreas das bandas do C=O com ligação de hidrogênio e C=O livre, obtidas por espectroscopia no infravermelho é possível determinar o grau de separação de fases dos segmentos rígidos e flexíveis^{19, 170, 172}. Posto isto, as áreas correspondentes às bandas de absorção do C=O com ligação de hidrogênio e livre foram determinadas. Usando a função gaussiana, a banda de absorção da C=O na região entre 1780 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} foi desconvoluída. Na Figura 66 é apresentado o resultado da desconvolução da banda de absorção, na região do C=O para o TPU puro. Observam-se duas gaussianas com absorção máxima em 1730 cm^{-1} e 1703 cm^{-1} , atribuídas ao C=O livre e com ligação de hidrogênio, respectivamente. A área da banda de absorção máxima em 1703 cm^{-1} mostra que a maior percentagem de H está ligada ao C=O do uretano (68%), indicando grande separação de fases para o TPU puro.

Figura 66 – Desconvolução das bandas de absorção no espectro de infravermelho do C=O livre e com ligação de hidrogênio, para o TPU puro

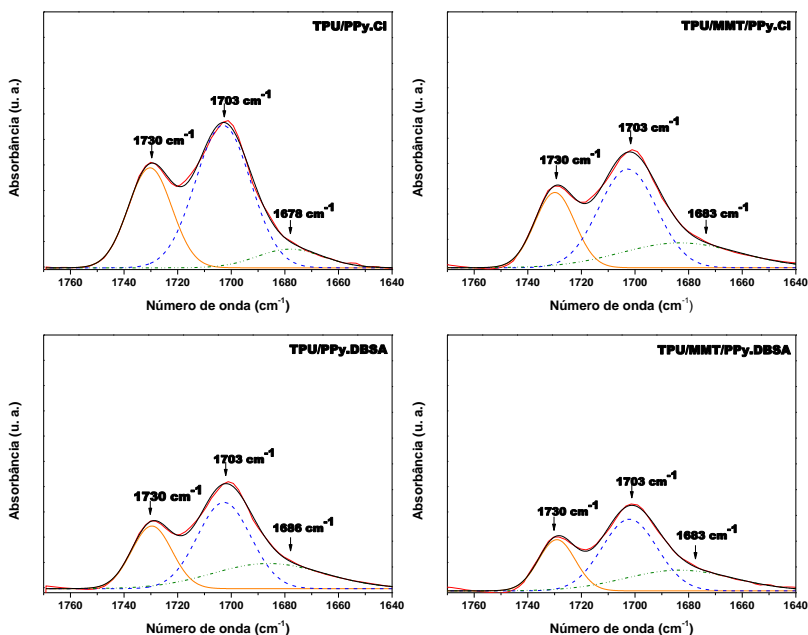


Fonte: elaborado pela autora

Com a incorporação dos aditivos condutores (Figura 67), um melhor ajuste só foi possível empregando três gaussianas. O surgimento da nova gaussiana ($\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$) é provavelmente devido às ligações de hidrogênio que ocorrem, apenas nos segmentos rígidos dos domínios cristalinos. Na literatura é citado que a região do C=O com ligação de hidrogênio possui duas vibrações de estiramento: (i) associada ao C=O

desordenado, em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, (interações com o hidrogênio em ambas as regiões, amorfa e cristalina), e (ii) associada ao C=O ordenado, fortemente ligado ao hidrogênio, em $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$, (ocorrem apenas nos segmentos rígidos dos domínios cristalinos).^{19, 170}

Figura 67 – Desconvolução das bandas de absorção no espectro de infravermelho do C=O livre e com ligação de hidrogênio, para as misturas físicas de TPU contendo 20% de aditivo condutor.



Fonte: elaborado pela autora

Na Tabela 11 estão sumarizados os resultados das desconvoluções para o TPU e misturas com 20% em massa de aditivo condutor. Verifica-se que a razão entre as áreas de absorção do C=O com ligação de hidrogênio ($\sim 1700\text{ cm}^{-1} + \sim 1680\text{ cm}^{-1}$) e livre ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$), e o grau de separação de fase (DPS) aumentam significativamente com incorporação de 20% dos aditivos, exceto para o PPy.Cl. O mesmo comportamento foi observado para menores frações de aditivo condutor. Este resultado, juntamente com as mudanças observadas na região da absorção do $-\text{NH}$ ($3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), mostram que a incorporação dos aditivos condutores (PPy.DBSA, MMT/PPy.Cl e

MMT/PPy.DBSA) promovem o aumento de interações entre os grupos C=O e –NH do uretano e/ou aditivo condutor. De acordo com Dan et al.¹⁷¹ a principal razão para o aumento da razão entre as bandas é o ordenamento dos segmentos rígidos, resultando no aumento da separação de fases (mais segmentos rígidos nos domínios rígidos, e menos segmentos rígidos nos domínios flexíveis). O aumento na separação de fases e o maior ordenamento nos segmentos rígidos são atribuídos ao aumento das ligações de hidrogênio entre os grupos uretano, e à diminuição das ligações com o segmento flexível (éter).¹⁷⁰ Além disso, a maior redução das carbonilas livres para a mistura com MMT/PPy.DBSA, sugere maior interação deste aditivo com a matriz de TPU, quando comparado com os outros aditivos, provavelmente devido à melhor dispersão destes aditivos na matriz de TPU, promovendo mais ligações de hidrogênio com os segmentos rígidos¹⁷³. Estes resultados corroboram com os discutidos anteriormente na morfologia e condutividade elétrica.

Tabela 11 – Valores das áreas normalizadas da banda C=O; razão entre as áreas das bandas do C=O com ligação de hidrogênio (HCO) e livre (CO); grau de separação de fases (DPS).

Amostra	Áreas normalizadas			A _(HCO/CO)	DPS* (%)
	A ₁₇₃₀	A ₁₇₀₀	A ₁₆₈₀		
TPU	31,8	68,4	----	2,145	68,2
TPU/PPy.Cl	32,4	58,4	9,2	2,086	67,6
TPU/MMT/PPy.Cl	25,8	49,0	25,2	2,876	74,2
TPU/PPy.DBSA	25,4	46,3	28,3	2,937	74,6
TPU/MMT/PPy.DBSA	23,3	48,8	27,9	3,292	76,7

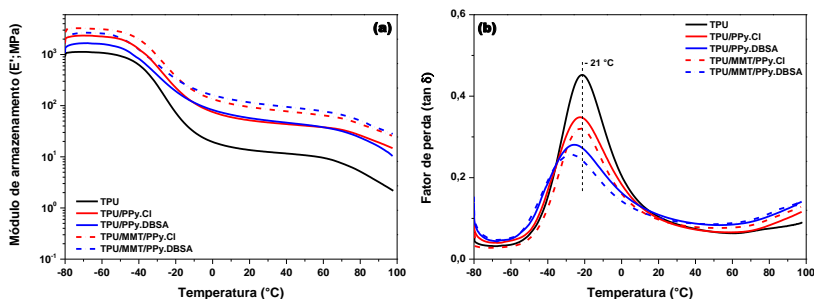
*(calculado a partir das áreas normalizadas das bandas do C=O com ligação de hidrogênio e livre).

Fonte: elaborado pela autora

A variação do módulo elástico (E') ou de armazenamento, e fator de perda ($\tan \delta$) ou amortecimento em função da temperatura, para o TPU puro e misturas com 20% em massa de aditivo condutor são apresentada na Figura 68. Com a incorporação dos aditivos condutores observa-se um aumento do módulo elástico (E') (Figura 67 (a)) do TPU em toda a faixa de temperaturas, indicando um aumento na rigidez e um efeito de reforço na matriz de TPU. A explicação para este aumento no módulo deve-se às restrições impostas pelos aditivos na mobilidade da molecular. Porém, observa-se um aumento maior para as misturas com MMT.

Como esperado, a incorporação dos aditivos condutores reduz a intensidade do pico da $\tan \delta$ (Figura 67 (b)). No entanto, apesar dos aditivos terem sido incorporados com a mesma fração mássica, observa-se que o pico da $\tan \delta$, correspondente às misturas com DBSA, apresenta menor intensidade em $\tan \delta$. Este fato pode ser atribuído à interação destes aditivos com a matriz de TPU. Estes resultados corroboram as análises de FTIR, em que foi observada uma quantidade maior de hidrogênios ligados aos segmentos rígidos para a mistura de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT/PPy.DBSA, e morfologia.

Figura 68 – Curvas de (a) módulo de armazenamento (E') e (b) fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para o TPU puro e misturas físicas contendo 20% de aditivo condutor.



Fonte: elaborado pela autora

O máximo do pico da $\tan \delta$ está associado à temperatura de transição vítrea (T_g) dos segmentos flexíveis do TPU. O máximo dos picos, para o TPU puro e misturas com 20% em massa de aditivo condutor, são mostradas na Tabela 12. Observa-se uma ligeira diminuição no valor da T_g para as misturas com PPy.DBSA e MMT/PPy.DBSA, provavelmente devido ao efeito plastificante do surfactante DBSA ou à presença dos aditivos na fase rígida (interações entre os aditivos e a C=O do uretano), como observado na análise de FTIR.

Tabela 12 – Valores da Tg da fase flexível obtidos a partir do máximo do pico do tan δ , para o TPU puro e misturas com 20% em massa de aditivo condutor.

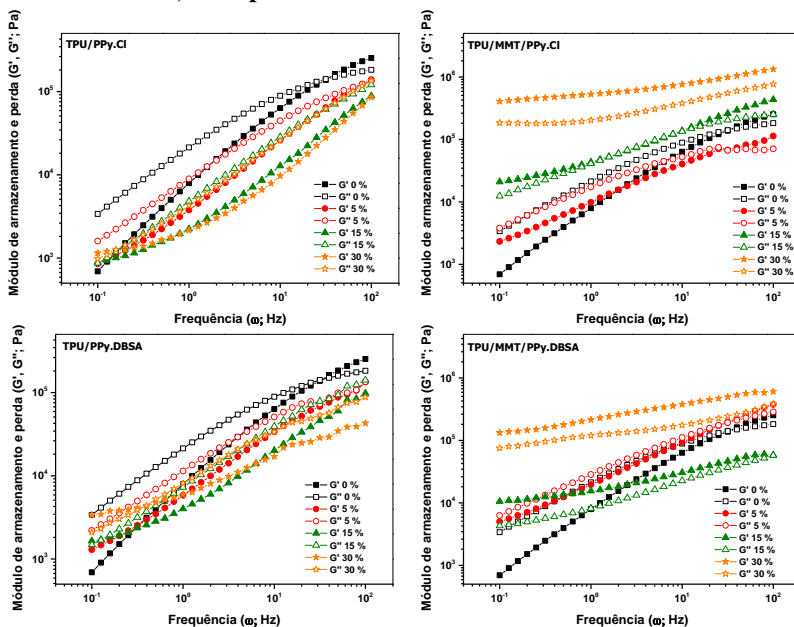
Amostra	Tg (°C)
TPU	-21
TPU/PPy.Cl	-22
TPU/MMT/PPy.Cl	-22
TPU/PPy.DBSA	-25
TPU/MMT/PPy.DBSA	-28

Fonte: elaborado pela autora

A avaliação das propriedades reológicas em misturas poliméricas fornece informações importantes a respeito do grau de dispersão das partículas, estrutura da rede percolada e interações entre as partículas dispersas e a matriz polimérica. A incorporação de aditivos na matriz polimérica altera o processo de relaxação dos polímeros levando a um patamar no módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em baixas frequências, e um comportamento não Newtoniano na viscosidade complexa (η^*). A variação do módulo de armazenamento (G') e perda (G''), no modo oscilatório dinâmico, por fusão (170 °C), medida em função da frequência (ω), para o TPU puro, e misturas (TPU/PPy.Cl, TPU/MMT/PPy.Cl, TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT/PPy.DBSA); contendo diferentes frações mássicas de aditivos condutores são apresentadas na Figura 69. Como discutido anteriormente (seção 4.2.1) observa-se que o TPU puro em baixas frequências apresenta um comportamento líquido ($G'' > G'$), mudando para sólido em elevadas frequências ($G'' < G'$). Com a adição de PPy.Cl observa-se que tanto os valores de G' como G'' são ligeiramente menores que os valores de G' e G'' do TPU puro, indicando que ocorreu a degradação do TPU com a adição do PPy.Cl. Comportamento semelhante é observado para a mistura de TPU/PPy.DBSA. No entanto, a baixas frequências observa-se um ligeiro aumento do G' com a adição do PPy.DBSA; e com 30 % em massa de PPy.DBSA, G' torna-se maior que G'' , apresentando um platô elástico. Verifica-se que o valor de G'' para estas misturas são sempre menores que o G'' do TPU puro, provavelmente devido à má dispersão e distribuição dos aditivos (PPy.Cl e PPy.DBSA) na matriz polimérica, observado nas análises de SEM-FEG. Porém, a adição do DBSA parece ter melhorado a dispersão do aditivo na matriz, pois observa-se um aumento de G' , quando comparado com o G' do TPU puro. Estes resultados confirmam os

resultados observados na análise de FTIR, onde o PPy.Cl não apresentou qualquer efeito no grau de separação de fases e aumento de ligações de hidrogênio com o C=O do uretano; e a presença do DBSA apresentou comportamento contrário.

Figura 69 – Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência (ω), para o TPU puro e misturas físicas contendo 5, 15 e 30% de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.



Fonte: elaborado pela autora

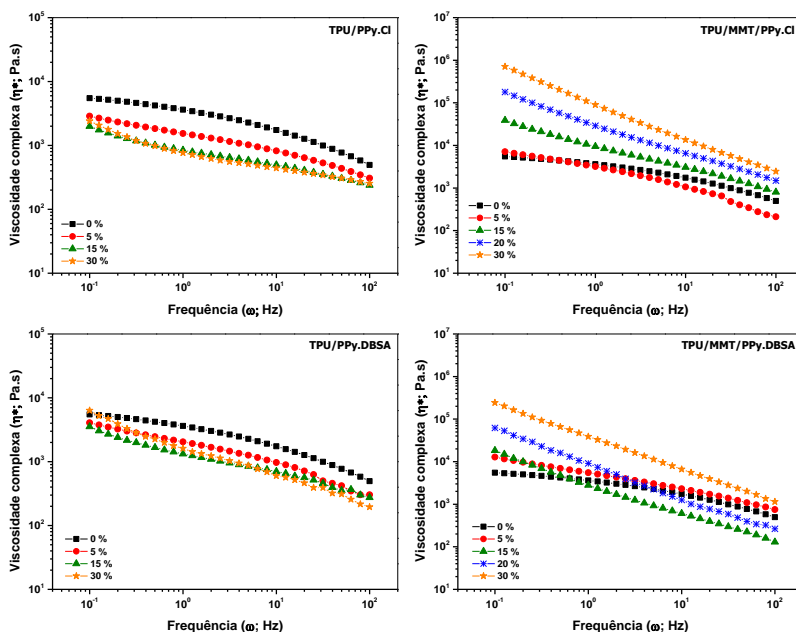
Com a incorporação dos aditivos (MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA) as misturas apresentam um comportamento bem diferente do observado para as misturas com PPy.Cl e PPy.DBSA. Observa-se que o comportamento das curvas de G' e G'' é alterado em relação ao TPU puro; G' e G'' aumentam com o conteúdo de aditivo condutor. Com a adição de 5% em massa de aditivo condutor, observa-se para ambas as misturas, uma diminuição no declive das curvas de G' em relação à curva do TPU puro, aproximando-se do valor de G'' , até se observar o cruzamento das curvas. Para ambas as misturas verificou-se que o duplo cruzamento ocorre com 10 % de aditivo condutor

(Apêndice A). Neste ponto, os aditivos alcançam o limite necessário para a formação de uma rede tridimensional, devido ao aumento do conteúdo de aditivos bem dispersos na matriz de TPU (limiar de percolação). A formação de uma rede percolada aumenta o número de interfaces entre os aditivos condutores, e conseqüentemente um aumento na resposta elástica (comportamento sólido), denominado de pseudosólido. A partir da formação de uma rede percolada (15% em massa), a curva de G' passa a ser maior do que a curva de G'' , em toda a faixa de frequências estudadas, devido à restrição da mobilidade das cadeias do TPU, provocada pelas interações com os aditivos; provavelmente devido à melhor dispersão e distribuição destes aditivos na matriz, como observado nas análises morfológicas. Estes resultados mostram que a presença da MMT influencia no comportamento reológico apresentado pelas misturas, melhorando a dispersão.

A variação da viscosidade complexa (η^*) em função da frequência no estado fundido (170 °C), para o TPU puro e misturas com diferentes conteúdos de aditivo condutor estão apresentadas na Figura 70. Como observado em G' e G'' para as misturas com PPy.Cl e PPy.DBSA, a incorporação dos aditivos provoca um decréscimo na viscosidade complexa do TPU, provavelmente devido a uma ligeira degradação do TPU. Com a incorporação dos aditivos com MMT, verifica-se um desvio em relação ao comportamento apresentado pelo TPU. O aumento da concentração de MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA, provoca em baixas frequências (região terminal), um aumento da dependência da viscosidade (η^*) com a frequência, aumentando η^* . O aumento da η^* já era esperado, pois como observado anteriormente em G' e G'' , ocorre uma diminuição de G'' em relação a G' (10% em massa), originando menor dissipação de energia e conseqüentemente, maior dificuldade na movimentação das cadeias poliméricas. O aumento na restrição da movimentação molecular é devido ao aumento do teor de aditivo e conseqüentemente, a formação de uma rede percolada. No entanto, observa-se que os aditivos MMT/PPy.Cl provocam maior aumento no valor de η^* , indicando que estes estão melhor dispersos na matriz de TPU em relação ao MMT/PPy.Cl. Os valores de η^* ligeiramente inferiores apresentados pela mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA em comparação com TPU/MMT/PPy.Cl, podem ser explicados pelo efeito plastificante do DBSA, ou o maior teor de MMT no aditivo MMT/PPy.Cl, comprovado pelas análises de CHN e TG. O aditivo MMT/PPy.DBSA contém ~90% de PPy.DBSA, enquanto que MMT/PPy.Cl contém ~80% de PPy.Cl, o que significa que na mistura com TPU, 30 % de MMT/PPy.DBSA corresponde a 20% de

MMT/PPy.Cl. Este resultado confirma a análise de TEM, onde foi observado que o aditivo MMT/PPy.Cl (intercalado) se encontrava mais distribuído em comparação com o aditivo MMT/PPy.DBSA (ver Figura 62). Porém, o aditivo com DBSA apresentava-se mais disperso, e além de intercalado, apresentava-se parcialmente esfoliado, resultando no aumento das interações com a matriz de TPU.

Figura 70 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência (ω), para o TPU puro e misturas físicas contendo diferentes frações mássicas de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.

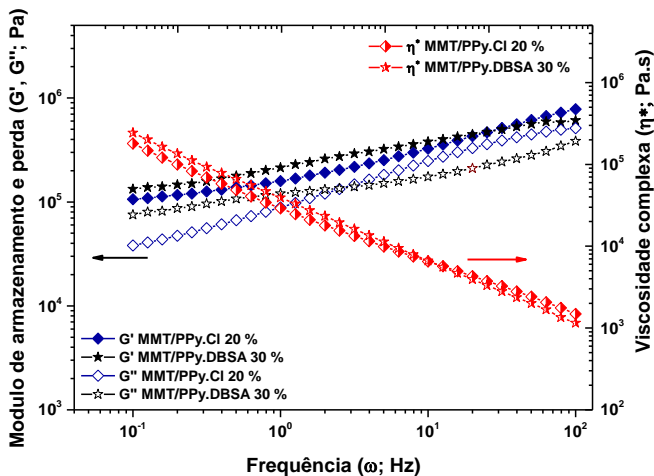


Fonte: elaborado pela autora

Plotando as curvas de G' , G'' e η^* em função da frequência (Figura 71), para as misturas com 20 e 30% em massa de MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA, respectivamente, verifica-se que a mistura com MMT/PPy.DBSA apresenta valores de G' , G'' e η^* ligeiramente superiores. Assim, pode-se inferir que o grau de esfoliação da argila (número de partículas por unidade de volume) e a dispersão dos aditivos na matriz de TPU, são os principais fatores para o comportamento pseudo-sólido apresentado pelas misturas, e têm maior influência na

melhora das propriedades apresentadas pelas misturas com MMT/PPy.DBSA.

Figura 71 – Variação do módulo de armazenamento (G') e perda (G''), viscosidade complexa (η^*)

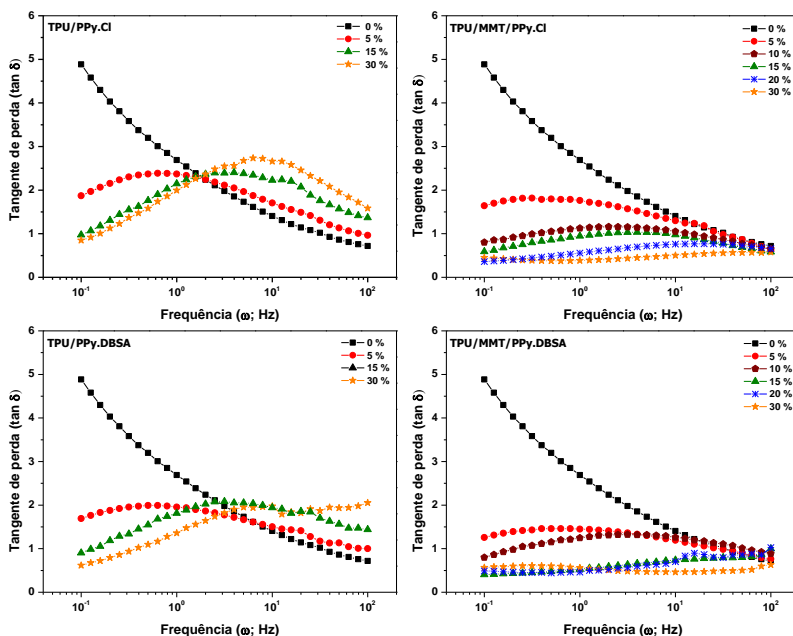


Fonte: elaborado pela autora

A dependência entre a tangente de perda ($\tan \delta$) em função da frequência pode fornecer informações importantes sobre as interações entre os aditivos e a matriz polimérica. Valores de $\tan \delta > 3$; $1 < \tan \delta < 3$ e $\tan \delta < 1$ podem ser atribuídos para as partículas não ligadas, fraca e fortemente ligadas, respectivamente ^{164, 174}. A Figura 72 mostra a dependência da $\tan \delta$ em função da frequência para o TPU puro e misturas (TPU/MMT/PPy.Cl, TPU/PPy.Cl, TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT/PPy.DBSA), contendo diferentes frações de aditivo condutor. De acordo com Han et al. ¹⁷⁵, o maior valor e intensidade de $\tan \delta$ em compósitos, quando comparado ao polímero puro pode ser atribuída à maior segregação da fase dispersa no sistema. Este comportamento foi observado para as misturas de TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA. Estes resultados sugerem a formação de aglomerados de PPy.Cl e PPy.DBSA isolados na matriz polimérica, comprovado pelas análises de SEM-FEG. Por outro lado, com a incorporação dos aditivos MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA, observa-se que com o aumento do conteúdo de aditivo, a intensidade da $\tan \delta$ é significativamente reduzida em relação à observada para o TPU puro,

sugerindo menor segregação de fases entre os aditivos e o TPU. Verifica-se para as frações superiores a 15% e 20% em massa de MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.Cl, respectivamente, que a $\tan \delta$ se torna praticamente independente da frequência. Este comportamento pode ser atribuído às fortes interações interfaciais entre a matriz de TPU e os aditivos condutores. Além disso, a dissipação de energia e o relaxamento das cadeias poliméricas são cada vez mais dificultados com o aumento da percentagem dos aditivos condutores devido às dificuldades impostas pelos aditivos condutores na mobilidade das cadeias poliméricas¹⁷⁶. Comparando os aditivos MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.Cl, observa-se que os valores de $\tan \delta$ do aditivo com DBSA são menores, indicando maior grau de interação e dispersão do aditivo condutor na matriz de TPU. Estes resultados corroboram com os resultados de FTIR e morfologia.

Figura 72 – Tangente de perda ($\tan \delta$) em função da frequência (ω), para o TPU puro e misturas físicas contendo diferentes frações de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.

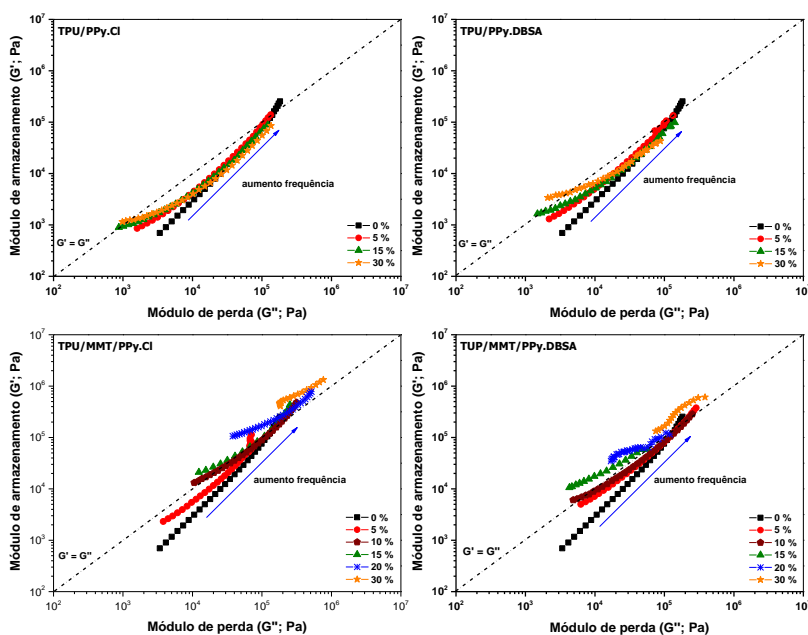


Fonte: elaborado pela autora

A Figura 73 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (G') versus módulo de perda (G'') (*Han plot*) para o TPU puro e misturas (TPU/PPy.Cl, TPU/MMT/PPy.Cl, TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT/PPy.DBSA), contendo diferentes percentagens de aditivo condutor e tendo como parâmetro a frequência (ω). Estas curvas são análogas ao Cole-Cole usadas em espectroscopia dielétrica, e têm sido amplamente utilizadas para estudar modificações na estrutura de vários sistemas poliméricos, a uma dada temperatura^{176, 177, 178}. Segundo McClory et al.¹⁷⁹ qualquer desvio na relação linear da curva G' versus G'' , ou mudança no declive da curva é indicativo da formação de uma rede percolada. Verifica-se que com o aumento do teor de PPy.Cl ou PPy.DBSA, o declive das curvas de TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA na zona terminal (baixas frequências) diminui. Este comportamento é característico de um sistema com estrutura heterogênea (sistema com estrutura diferente da estrutura do polímero puro). Por outro lado, na região de frequências mais elevadas (platô elástico), observa-se que as curvas se sobrepõem à curva de TPU puro, atribuído à formação de um sistema homogêneo (estrutura do polímero puro). Esperava-se que estas misturas apresentassem um comportamento heterogêneo em toda a faixa de frequência. De acordo com Barick e Tripathy¹⁷⁸, as diferenças observadas no comportamento das misturas, a baixas e altas frequências são atribuídas à diferença nos processos de relaxamento dinâmico para o TPU puro e misturas. Além disso, de acordo com Han et al.¹⁷⁵ em sistemas compósitos, a tensão de cisalhamento aplicada em baixas frequências, não é suficiente para romper a estrutura de rede interligada, devido às fortes interações entre os aditivos e a matriz polimérica; resultando em uma estrutura heterogênea abaixo da tensão de cisalhamento crítica. Acima deste ponto crítico, e com o aumento da frequência, a tensão de cisalhamento é capaz de separar e romper a estrutura de rede formada apresentando um comportamento homogêneo. As misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA contendo 5% de aditivo condutor, apresentam um comportamento semelhante ao das misturas TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA. No entanto, para frações acima de 10 e 15% de MMT/PPy.DBSA e MMT/PPy.Cl, respectivamente, as curvas apresentam desvios na relação linear e mudanças no declive em relação ao TPU puro, para toda a faixa de frequências. Estes resultados, indicam que as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA se tornam mais heterogêneas, quando comparadas com as misturas com TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA, provavelmente devido à formação de uma rede tridimensional interligada, que não consegue ser rompida com o

aumento da taxa de cisalhamento. Estas mudanças na inclinação da curva e os desvios da linearidade para as misturas TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA, indicam que as interações entre a matriz de TPU e os aditivos são maiores quando comparadas com as misturas sem MMT (TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA), principalmente para mistura TPU/MMT/PPy.DBSA.

Figura 73 – (Han plot) Módulo de armazenamento (G') versus módulo de perda (G'') para o TPU puro e misturas físicas contendo diferentes frações de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.



Fonte: elaborado pela autora

4.2.2.1 Considerações finais

Um novo nanocompósito polimérico condutor, com elevada condutividade elétrica, 0,05 S/cm, preparado a partir do método de mistura mecânica por fusão, de um elastômero termoplástico (TPU) e um aditivo condutor; montmorilonita/polipirrol, dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico, (TPU/MMT/PPy.DBSA) foi obtido com

sucesso. A estrutura e propriedades das misturas avaliadas dependeram fortemente do grau de esfoliação da argila e dispersão dos aditivos na matriz de TPU; e conseqüentemente, do aumento das interações entre o aditivo condutor e a matriz polimérica de TPU. As misturas de TPU/MMT/PPy.DBSA exibiram elevada condutividade elétrica e baixo limiar de percolação, em comparação com as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl, TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA. Este comportamento pode ser atribuído às interações entre as partículas do aditivo condutor (MMT/PPy.DBSA) e a matriz de TPU. Estas interações podem facilitar a dispersão e distribuição do aditivo condutor, induzindo na formação de uma rede condutora mais efetiva, quando comparada com os outros aditivos condutores (MMT/PPy.Cl, PPy.Cl PPy.DBSA). Além disso, este efeito sinérgico pode ser também atribuído à atuação da MMT como *template* para o PPy.DBSA, facilitando a distribuição e a dispersão do MMT/PPy.DBSA na matriz de TPU. Os resultados apresentados nesta seção mostraram que a morfologia, propriedades reológicas e condutividade elétrica das misturas são significativamente influenciadas pela composição do aditivo condutor utilizado na preparação da mistura, principalmente o aditivo MMT/PPy.DBSA. Além disso, este estudo mostrou o potencial da utilização do aditivo nanoestruturado MMT.PPy.DBSA como aditivo condutor na produção de nanocompósitos poliméricos altamente condutores, para serem aplicados em várias áreas tecnológicas, nomeadamente em blindagem da interferência eletromagnética e/ou absorção de micro-ondas.

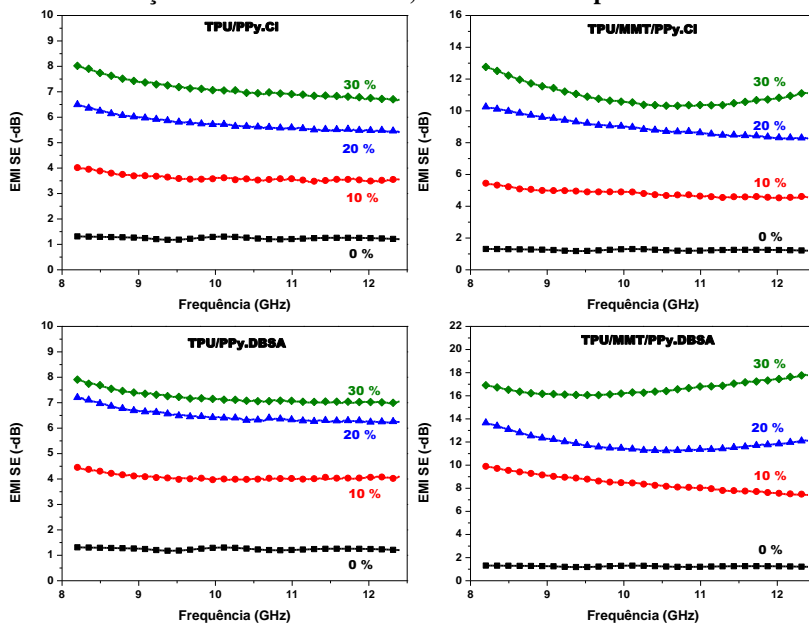
4.3 AVALIAÇÃO DA EMI SE E PROPRIEDADES DE ABSORÇÃO NOS NANOCOMPÓSITOS DE TPU/MMT/PPY

Nesta seção serão estudadas as propriedades eletromagnéticas das misturas de TPU/MMT/PPy.DBSA, preparadas a partir do método de mistura por fusão. As propriedades dos nanocompósitos de TPU/MMT/PPy.DBSA serão comparadas com as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl, TPU/PPy.DBSA e TPU/PPy.Cl. Será também discutida a viabilidade da utilização do nanocompósito MMT/Py.DBSA como aditivo condutor para ser utilizado na blindagem da interferência eletromagnética e/ou absorção de micro-ondas.

A Figura 74 apresenta o efeito da concentração de aditivo condutor na eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE) em função da frequência na faixa das micro-ondas (8,2 – 12,4 GHz). Observa-se o aumento da EMI SE com a concentração de aditivo condutor, para todas as misturas. Como esperado, devido aos maiores

valores de condutividade elétrica e menor limiar de percolação (observados anteriormente), as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA apresentam maior EMI SE. Para 30% em massa de aditivo condutor, a EMI SE varia entre -16 e -18 e entre -11 e -13 dB para a mistura com MMT/PPy.DBSA e MMT/Py.Cl, respectivamente. Estes valores são aproximadamente o dobro dos observados para as misturas de TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA. Este comportamento pode ser explicado pela razão de aspecto dos aditivos condutores, e estado de dispersão dos aditivos na matriz de TPU. Maior razão de aspecto e melhor dispersão e/ou distribuição na matriz de TPU (ver Figuras 61 e 62) induzem o aumento da condutividade e conseqüentemente, da EMI SE.

Figura 74 – Eficiência de blindagem da interferência eletromagnética (EMI SE) em função da frequência, para o TPU puro e misturas físicas contendo diferentes frações de aditivo condutor, com 2 mm de espessura.



Fonte: elaborado pela autora

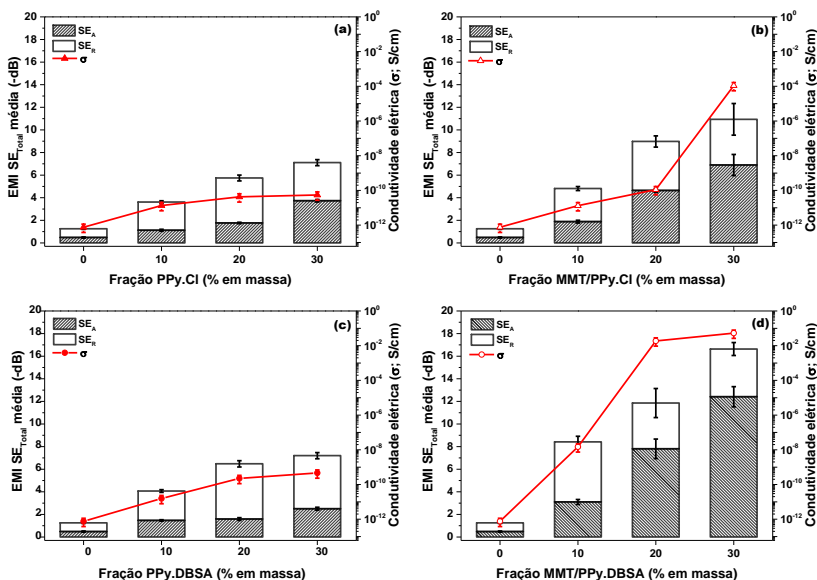
O efeito da frequência na EMI SE é mais pronunciado para maiores concentrações de aditivo condutor, principalmente para MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA, onde se observam maiores variações.

Além disso, dependendo da concentração de aditivo condutor, observa-se uma variação no perfil das curvas, em função da frequência. Esta variação provavelmente está relacionada com o limiar de percolação e consequentemente, com a formação de uma rede condutora. Lembrando, as misturas de TPU/MMT/PPy.DBSA e TPU/MMT/PPy.Cl apresentaram um limiar de percolação de ~10% e acima de 20% em massa de aditivo condutor, respectivamente. Assim, pode-se observar nas curvas de EMI SE, para as misturas com TPU/MMT/PPy.Cl (20 % em massa) e TPU/MMT/PPy.DBSA (10% em massa), que no limiar de percolação a EMI SE diminui com a frequência. Acima do limiar de percolação, a tendência é a EMI SE aumentar com a frequência, como se observa para a amostra com 30% em massa de MMT/PPy.DBSA. Valores de EMI SE entre -15 a -20 dB são considerados valores satisfatórios para aplicação em blindagem da interferência eletromagnética em computadores portáteis e de mesa ³⁸. Assim, uma possível aplicação para este material seria na fabricação deste tipo de dispositivos, uma vez que a mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA apresentaram valores superiores a -15 dB com 30% em massa de MMT/PPy.DBSA.

A fim de avaliar o mecanismo de blindagem nestas misturas e a contribuição de cada um na EMI SE, a eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R) foi calculada experimentalmente, a partir dos parâmetros S. A Figura 75 mostra o efeito da concentração de aditivo condutor na EMI SE_{Total} média, na eficiência por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R) e condutividade elétrica para o TPU e misturas físicas. Observa-se para as misturas de TPU/PPy.Cl (Figura 75(a)) que a contribuição da eficiência de blindagem por reflexão (SE_R) é maior do que a absorção (SE_A). No entanto, para 30% em massa de PPy.Cl, a SE_A torna-se ligeiramente superior. Para as misturas com PPy.DBSA (Figura 75 (C)), a contribuição da reflexão na EMI SE (SE_R) é sempre maior. Com a incorporação de MMT/PPy.Cl e MMT/PPy.DBSA (Figura 75 (b) e(d)), observa-se que com o aumento da concentração de aditivo, a eficiência de blindagem por absorção (SE_A) aumenta e por reflexão (SE_R) diminui. Além disso, acima do limiar de percolação, a SE_A torna-se o principal mecanismo de blindagem para ambas as misturas. Este comportamento pode ser explicado pela formação de uma rede condutora tridimensional na matriz de TPU, que facilita a movimentação dos portadores de carga (aumento da condutividade elétrica), e aumenta a interação com a radiação eletromagnética, aumentando a EMI SE. Ainda se observa para a mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA (Figura 75 (d)) com 30% em massa de aditivo condutor, que mesmo a

condutividade elétrica tendo se mantido com a mesma ordem de grandeza (10^{-2} S/cm) em relação à mistura com 20% em massa, a contribuição da SE_A continuou aumentando e consequentemente, a EMI SE.

Figura 75 – Efeito da fração mássica de aditivo condutor na eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para o TPU e misturas físicas e condutividade elétrica.



Fonte: elaborado pela autora

Na Tabela 13 estão registrados os valores experimentais da EMI SE_{Total} , contribuição da SE_A e SE_R e percentagem de absorção da radiação eletromagnética. Analisando os valores, verifica-se que com o aumento da concentração de aditivo condutor, para as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA, à medida que SE_A aumenta SE_R torna-se praticamente constante, indicando que o aumento da concentração de aditivo condutor tem uma relação direta com a absorção. Para as misturas com MMT, observa-se que a percentagem de SE_A é maior quando comparada com as misturas binárias (TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA), sugerindo que a MMT induz o aumento da eficiência

de blindagem por absorção (SE_A). Resultados semelhantes foram reportados por Moučka et al.²³ para misturas de PP/MMT/PPy, onde as misturas ternárias apresentaram uma SE_A (60 dB) duas vezes superior à mistura binária (PP/PPy), 20 dB, para frequências de 1,5 GHz. Estes autores atribuíram esse comportamento ao aumento das perdas dielétricas em comparação com o sistema binário.

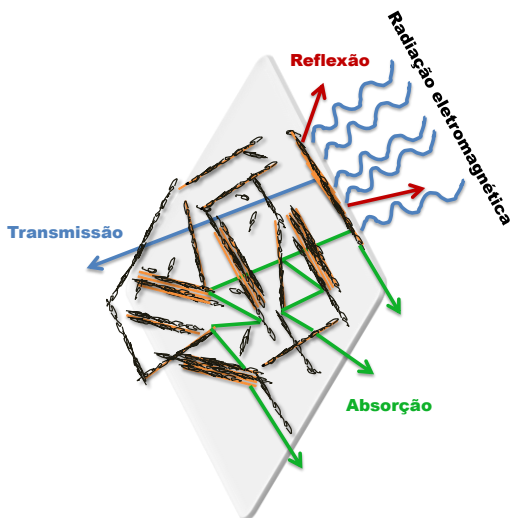
Tabela 13 – Valores de eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para o TPU e misturas físicas com 2 mm de espessura.

Amostra	Fração de aditivo condutor (%m)	EMI SE_{Total} (-dB)	SE_A (-dB)	SE_R (-dB)	SE_A (%)
TPU	0	1,2±0,1	0,5±0,0	0,8±0,0	42
TPU/PPy.Cl	10	3,6±0,1	1,1±0,1	2,5±0,1	31
TPU/PPy.Cl	20	5,7±0,3	1,8±0,1	4,0±0,2	32
TPU/PPy.Cl	30	7,1±0,3	3,7±0,1	3,4±0,3	52
TPU/MMT/PPy.Cl	10	4,8±0,2	1,9±0,1	2,9±0,2	40
TPU/MMT/PPy.Cl	20	9,0±0,6	4,6±0,2	4,3±0,5	51
TPU/MMT/PPy.Cl	30	10,9±0,6	6,0±0,9	4,0±0,4	63
TPU/PPy.DBSA	10	4,1±0,1	1,5±0,1	2,6±0,1	36
TPU/PPy.DBSA	20	6,5±0,2	1,6±0,1	4,9±0,3	25
TPU/PPy.DBSA	30	7,2±0,2	2,5±0,1	4,7±0,3	35
TPU/MMT/PPy.DBSA	10	8,4±0,7	3,1±0,2	5,3±0,5	37
TPU/MMT/PPy.DBSA	20	11,8±0,6	7,8±0,9	4,1±1,3	66
TPU/MMT/PPy.DBSA	30	16,6±0,5	12,4±0,9	4,2±0,6	75

Fonte: elaborado pela autora

Na Figura 76 ilustra os prováveis mecanismos de blindagem nas amostras de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA. Com a incidência da onda eletromagnética, esta será refletida, transmitida e absorvida. O aumento no componente de absorção possivelmente se deve a várias subetapas de absorção, resultantes de reflexões múltiplas

Figura 76 – Ilustração dos mecanismos de blindagem eletromagnética na amostra de TPU/MMT/PPy.



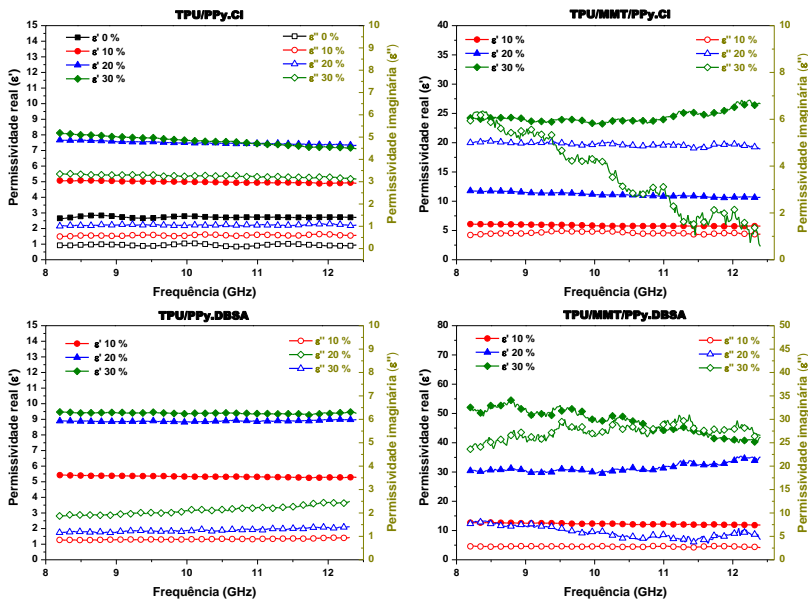
Fonte: elaborado pela autora

A Figura 77 apresenta a parte real e imaginária da permissividade complexa para o TPU e misturas contendo 10, 20 e 30% em massa de aditivo condutor. Como pode ser observado para as misturas de TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA, a permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') aumentam com a concentração de aditivo condutor, no entanto o aumento da parte real (ϵ') é maior do que a imaginária (ϵ''). Tanto ϵ' como ϵ'' não variam com a frequência. Como esperado, devido à pior dispersão e distribuição, e conseqüentemente, o menor valor da condutividade elétrica observada nestas misturas, os resultados de ϵ' e ϵ'' são bem inferiores aos observados para as misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA. Como esperado, para ambas as misturas com MMT observa-se que ϵ' e ϵ'' aumentam com a concentração de aditivo condutor. No entanto, os valores de ϵ' e ϵ'' são bem mais elevados para as misturas com MMT/PPy.DBSA, aproximadamente o dobro. Este comportamento pode ser explicado pela melhor dispersão do aditivo MMT/PPy.DBSA na matriz de TPU, como já discutido. A melhor dispersão reduziu o limiar de percolação e aumentou a condutividade elétrica devido à formação de uma rede condutora interligada, e conseqüentemente, o aumento nos valores de

ϵ'' e ϵ' . Além disso, uma melhor dispersão irá promover uma maior facilidade de polarização na interface, que conseqüentemente, devido ao acúmulo de cargas na interface, contribuem para o aumento da SE_A . Como observado anteriormente as misturas com MMT/PPy.DBSA apresentam melhor percentagem de absorção (ver Tabela 13).

É interessante observar, uma queda no valor de ϵ'' com a frequência para as misturas de TPU/MMT/PPy.DBSA e TPU/MMT/PPy.Cl, com concentrações de 20 e 30% em massa, respectivamente. Este mesmo comportamento foi observado nas curvas de EMI SE para as mesmas concentrações, provavelmente devido à formação de uma rede percolada. Além disso, observa-se o aparecimento de efeitos de ressonância (flutuações nos valores de ϵ' e ϵ'' , com o aumento da frequência) que pode ser atribuído ao fato de a mistura ser mais condutora, contribuindo para o aumento da blindagem por absorção⁹.

Figura 77 – Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade para o TPU e misturas físicas contendo 10, 20 e 30% de aditivo condutor.

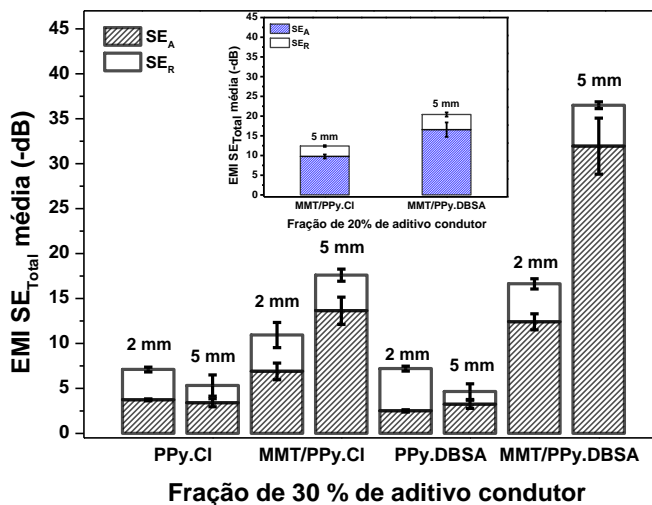


Fonte: elaborado pela autora

4.3.1 EMI SE em função da espessura da amostra

O efeito da espessura da amostra na EMI SE, para as misturas com 30% em massa de aditivos foi também estudada. A Figura 78 mostra o comportamento da EMI SE para as amostras com 2 e 5 mm de espessura. Como esperado, verifica-se que os valores de EMI SE aumentaram com a espessura, exceto para as misturas binárias (TPU/PPy), onde se observa que a EMI SE diminui ligeiramente. Este resultado provavelmente se deve à pobre dispersão destes aditivos e aos baixos valores de condutividade apresentados por estas misturas. O aumento da EMI SE nas misturas de TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA é devido principalmente ao aumento da contribuição da eficiência de blindagem por absorção (SE_A), o que já era esperado (ver Equação 7). Como observado para as misturas com 2 mm de espessura, a mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA apresenta melhores valores de EMI SE e SE_A .

Figura 78 – Efeito da espessura da amostra (2 e 5 mm) na eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para misturas físicas com 30% em massa de aditivo condutor.



Fonte: elaborado pela autora

Na Tabela 14 estão registrados os valores experimentais da EMI SE_{Total} , contribuição da SE_A e SE_R e percentagem de absorção da radiação eletromagnética para as misturas físicas com 5 mm de espessura. Analisando os valores, verifica-se que com 30% em massa de aditivo condutor a mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA apresenta uma EMI SE de ~36,5 dB, o que significa mais do dobro do valor encontrado para a mesma mistura com 2 mm de espessura (~17 dB), e para a mistura TPU/MMT/PPy.Cl com 5 mm (~17,5 dB). Estes resultados mostram que a mistura com 30% em massa de MMT/PPy.DBSA apresenta uma percentagem de absorção de 88% da radiação incidente.

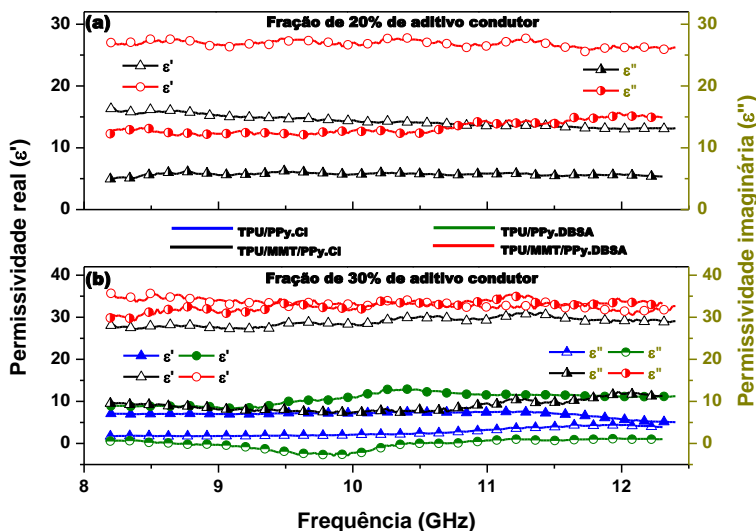
Tabela 14 – Valores de eficiência de blindagem da interferência eletromagnética total (EMI SE_{Total}) média, com a contribuição da fração da eficiência de blindagem por absorção (SE_A) e reflexão (SE_R), para as misturas físicas com 5 mm de espessura.

Amostra	Fração de aditivo condutor (%m)	EMI SE_{Total} (-dB)	SE_A (-dB)	SE_R (-dB)	SE_A (%)
TPU/PPy.Cl	30	5,3±0,8	3,4±0,4	1,9±1,2	64
TPU/MMT/PPy.Cl	20	12,4±0,7	9,8±0,5	2,6±0,2	79
TPU/MMT/PPy.Cl	30	17,5±1,0	13,6±1,5	3,9±0,7	78
TPU/PPy.DBSA	30	4,6±1,2	3,2±0,4	1,4±0,9	70
TPU/MMT/PPy.DBSA	20	20,4±1,4	16,6±1,8	3,8±0,5	81
TPU/MMT/PPy.DBSA	30	36,5±2,8	32,0±3,1	4,5±0,4	88

Fonte: elaborado pela autora

A Figura 79 apresenta a variação de ϵ' e ϵ'' para as misturas físicas com espessura de 5 mm. Como esperado os valores ϵ' e ϵ'' são maiores para as misturas com MMT. Por sua vez, a mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA apresenta maiores valores do que a mistura de TPU/MMT/PPy.Cl. Como observado anteriormente para as amostras com 2 mm, ϵ' e ϵ'' aumentam com o teor de aditivo. Comparando com as amostras com 2 mm de espessura, verifica-se para a mistura de TPU/MMT/PPy.Cl que ϵ' e ϵ'' aumentam com a espessura, no entanto, para a amostra com MMT/PPy.DBSA observa-se uma diminuição no valor de ϵ' , e um aumento no valor de ϵ'' . Com espessura de 5 mm, ϵ' e ϵ'' aproximam-se. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento do número de partículas nas amostras em uma área menor, facilitando a movimentação dos portadores de carga e consequentemente, o aumento da condutividade com a frequência, e consequentemente um aumento no valor de ϵ'' .

Figura 79 – Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade para as misturas físicas com espessura de 5 mm: (a) 20% e (b) 30% em massa de aditivo condutor.



Fonte: elaborado pela autora

4.3.1.1 Considerações finais

Os resultados mostraram que tanto a EMI SE como a permissividade são fortemente dependentes do tipo de aditivo condutor, morfologia da mistura, estado de dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz de TPU, concentração de aditivo condutor e condutividade elétrica da mistura. A mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA apresentou melhor EMI SE quando comparada com as outras misturas, devido principalmente à maior condutividade elétrica e ao melhor estado de dispersão do aditivo na matriz de TPU. A melhor dispersão do aditivo condutor na matriz facilita a formação uma rede condutora interligada, que consequentemente, irá aumentar a interação com a radiação eletromagnética, aumentando a EMI SE. A formação de uma rede interligada por sua vez aumenta a permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ''), aumentando a EMI SE. Com o aumento da concentração de MMT/PPy.DBSA, a contribuição da absorção na eficiência de blindagem também aumentou, tornando-se o principal mecanismo de blindagem. Esta mistura apresentou um valor de EMI SE

de ~ -17 dB, para 30% em massa de aditivo condutor. Além disso, o aumento na espessura da amostra promoveu um aumento na EMI SE (~ -37 dB) e SE_A (~ -32 dB), para 30% em massa de MMT/PPy.DBSA, que corresponde a 88% de absorção da radiação eletromagnética. Os resultados mostraram que o aditivo MMT/PPy.DBSA e a mistura de TPU/MMT/PPy.DBSA são materiais promissores para uma possível aplicação em blindagem da interferência eletromagnética e/ou absorção de micro-ondas.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo, um novo material para aplicação em blindagem eletromagnética (EMI SE) foi obtido com sucesso a partir da mistura mecânica por fusão de poliuretano termoplástico e aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita /polipirrol dopados com ácido dodecil benzeno sulfônico (TPU/MMT/PPy.DBSA).

Os aditivos condutores nanoestruturados de MMT/PPy foram preparados por meio da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol (Py) na presença de diferentes tipos de surfactante. Foi avaliado o efeito do tipo de surfactante (DBSA, SDS ou CTAB) na estrutura e propriedades dos aditivos nanoestruturados. A partir dos resultados concluiu-se que a estrutura, condutividade elétrica e a estabilidade térmica dos nanoaditivos são significativamente influenciadas pela composição dos componentes utilizados durante a polimerização *in situ* do pirrol.

Aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA preparados com diferentes concentrações molares de pirrol (0,07, 0,09, 0,26 e 0,44 mol/L) foram obtidos, e o efeito da concentração molar de Py na estrutura e propriedades foi avaliado. Os resultados mostraram que a proporção de MMT/PPy.DBSA influenciou na estrutura e propriedade elétricas.

O aditivo nanoestruturado de MMT/PPy.DBSA preparado com concentração molar de 0,26 mol/L de Py mostrou ser o aditivo mais adequado para incorporar na matriz de TPU, via mistura mecânica por fusão. A estrutura, propriedades elétricas, reológicas e eletromagnéticas foram avaliadas em função do efeito da fração mássica, e comparadas com as misturas de TPU com MMT/PPy sem surfactante e PPy puros (PPy.Cl e PPy.DBSA). A partir dos resultados apresentados pode concluir-se que:

- i. A estrutura, propriedades reológicas, elétricas e eletromagnéticas das misturas estudadas dependeram fortemente do grau de dispersão e distribuição dos aditivos na matriz de TPU, do tipo e concentração de aditivo condutor. Além dos aspectos citados, as propriedades eletromagnéticas dependeram ainda, da condutividade elétrica da mistura e espessura das amostras.
- ii. Os nanocompósitos de TPU/MMT/PPy.DBSA, quando comparados com as misturas poliméricas contendo PPy.Cl, PPy.DBSA e MMT/PPy.Cl, apresentaram menor limiar de

percolação, maior condutividade elétrica, maior eficiência de blindagem (EMI SE) e maior contribuição do mecanismo por absorção (SE_A) na EMI SE.

Finalizando, este estudo mostrou que tanto o aditivo condutor MMT/PPy.DBSA como a mistura com TPU (TPU/MMT/PPy.DBSA) são materiais promissores para uma potencial aplicação em blindagem da interferência eletromagnética e/ou absorção de micro-ondas.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no conhecimento adquirido durante a realização deste estudo, e tendo em vista a continuação da linha de pesquisa, são em seguida apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar a influência dos parâmetros de mistura mecânica por fusão nas propriedades elétricas, reológicas e eletromagnéticas do nanocompósito TPU/MMT/PPy.DBSA;
- Sintetizar aditivos nanoestruturados de MMT a partir da polimerização *in situ* na presença de outros polímeros intrinsecamente condutores: PANI ou PEDOT;
- Estudar a potencial aplicação dos aditivos nanoestruturados de MMT/PPy.DBSA na proteção contra a corrosão, e em fluidos eletroreológicos;
- Utilizar outras matrizes poliméricas termoplásticas na preparação das misturas com MMT/PPy.DBSA, e estudar a influência da matriz nas propriedades elétricas, reológicas e eletromagnéticas;
- Obter misturas de MMT/PPy.DBSA com matrizes termofixas, por exemplo: epóxi ou PU, para aplicação em revestimentos, e estudar a sua potencial aplicação na proteção contra a corrosão e blindagem eletromagnética.

REFERÊNCIAS

1. Saini, P.; Choudhary, V.; Singh, B. P.; Mathur, R. B.; Dhawan, S. K. Polyaniline-MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v.113, p. 919–926, 2009.
2. Eswaraiyah, V.; Sankaranarayanan, V.; Ramaprabhu, S. Functionalized graphene-PVDF foam composites for EMI shielding. **Macromolecular. Materials and Engineering**, v. 296, p. 894–898, 2011.
3. Mahapatra, S. P.; Sridhar, V.; Tripathy, D. K. Impedance analysis and electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black reinforced microcellular EPDM rubber vulcanizates. **Polymer Composites**, v. 29, p. 465–472, 2008.
4. Dias, J. C.; Martin, I. M.; Nohara, E. L.; Rezende, M. C. Refletividade de fótons micro-ondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 18, p. 24–33, 2005.
5. Kim, B. R.; Lee, H. K.; Kim, E.; Lee, S. Intrinsic electromagnetic radiation shielding/absorbing characteristics of polyaniline-coated transparent thin films. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 1838–1842, 2010.
6. Tantawy, H. R.; Aston, D. E.; Smith, J. R.; Young, J. L. Comparison of electromagnetic shielding with polyaniline nanopowders produced in solvent-limited conditions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, p. 4648–4658, 2013.
7. Sachdev, V. K.; Patel, K.; Bhattacharya, S.; Tandon, R. P. Electromagnetic Interference Shielding of Graphite/Acrylonitrile Butadiene Styrene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 1100–1105, 2011.
8. Kaur, A.; Ishpal, ; Dhawan, S. K. Tuning of EMI shielding properties of polypyrrole nanoparticles with surfactant concentration. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 1471–1477, 2012.

9. Faisal, M.; Khasim, S. Polyaniline-antimony oxide composites for effective broadband EMI shielding. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 22, p. 473–480, 2013.
10. Oyharçabal, M.; Olinga, T.; Foulc, M. P.; et al. Influence of the morphology of polyaniline on the microwave absorption properties of epoxy polyaniline composites. **Composites Science and Technology**, v. 74, p. 107–112, 2013.
11. Faez, R.; Rezende, M. C.; Martin, I. M.; De Paoli, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 130–137, 2000.
12. Hao, B.; Li, L.; Wang, Y.; et al. Electrical and Microwave Absorbing Properties of Polypyrrole Synthesized by Optimum Strategy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 4273–4279, 2013.
13. Kim, Y. Y.; Yun, J.; Kim, H. Il; Lee, Y. S. Effect of oxyfluorination on electromagnetic interference shielding of polypyrrole-coated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 392–398, 2012.
14. Pirvu, C.; Manole, C. C.; Stoian, A. B.; Demetrescu, I. Understanding of electrochemical and structural changes of polypyrrole/polyethylene glycol composite films in aqueous solution. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 9893–9903, 2011.
15. Truong, V.; Riddell, S.; Muscat, R. Polypyrrole based microwave absorbers. **Journal of materials science**, v. 3, p. 4971–4976, 1998.
16. Huang, C. Y.; Wu, J. Y.; Tsao, K. Y.; et al. The manufacture and investigation of multi-walled carbon nanotube/polypyrrole/EVA nano-polymeric composites for electromagnetic interference shielding. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 4765–4773, 2011.
17. Omastová, M.; Pionteck, J.; Kosina, S. Preparation and Characterization of Electrically Conductive Polypropylene/Polypyrrole Composites. **European Polymer Journal**, v. 32, p. 681–689, 1996.

18. Boukerma, K.; Piquemal, J. Y.; Chehimi, M. M.; et al. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 569–576, 2006.
19. Russo, P.; Lavorgna, M.; Piscitelli, F.; Acierno, D.; Di Maio, L. Thermoplastic polyurethane films reinforced with carbon nanotubes: The effect of processing on the structure and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 379–388, 2013.
20. Pattanayak, A.; Jana, S. C. Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 3394–3406, 2005.
21. Petcharoen, K.; Sirivat, A. Electrostrictive properties of thermoplastic polyurethane elastomer: Effects of urethane type and soft-hard segment composition. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 1119–1127, 2013.
22. Sudha, J. D.; Sivakala, S.; Prasanth, R.; Reena, V. L.; Nair, P. R. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties **Composites Science and Technology**, v. 69, p.358–364, 2009.
23. Moučka, R.; Mravčáková, M.; Vilčáková, J.; Omastová, M.; Sába, P. Electromagnetic absorption efficiency of polypropylene/montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Materials and Design**, v. 32, p. 2006–2011, 2011.
24. Peighambaroust, S. P.; Pourabbas, B. Preparation and Characterization of Nylon-6/PPy/MMT Composite of Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 697-705, 2007.
25. Pandis, C.; Logakis, E.; Peoglos, V.; Pissis, P.; Omastová, M.; Mravčáková, M.; Janke, A.; Pionteck, J.; Peneva, Y.; Minkova, L. Morphology, Microhardness, and electrical Properties of Composites Based on Polypropylene, Montmorillonite, and Polypyrrole. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 47, p. 407-423, 2009.
26. Sudha, J. D.; Sivakala, S.; Patel, K.; Nair, P. R. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of

polystyrene polyaniline-clay nanocomposite. **Composites: Part A**, v. 41, p.1647-1652, 2010.

27. Soto-Oviedo, M. A.; Araújo, O. A.; Faez, R.; Rezende, M. C.; De Paoli, M-A. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 1249-1255, 2006.

28. Boubakri, A.; Haddar, N.; Elleuch, K.; Bienvenu, Y. Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. **Materials & Design**, v. 31, p. 4194–4201, 2010.

29. Fernández-d'Arlas, B.; Khan, U.; Rueda, L.; et al. Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1030–1038, 2011.

30. Geetha, S.; Kumar, K. K. S.; Rao, C. R. K.; Vijayan, M.; Trivedi, D. C. EMI shielding: methods and materials – a review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 2073–2086, 2009.

31. Wang, Y.; Jing, X. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, p. 344–351, 2005.

32. National Weather Service. Disponível em: http://www.shr.noaa.gov/jetstream/remote_intro.htm. Acesso em: 10 de Abril de 2012.

33. Chung, D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon. **Materials Carbon**, v. 39, p. 279–285, 2001.

34. Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. **Carbon**, v. 47, p. 1738–1746, 2009.

35. Chistopher, J.; Klemperer, V.; Maharaj, D. Composite electromagnetic interference shielding materials for aerospace applications. **Composite structures**, v. 91, p. 467–472, 2009.

36. Yang, S. M.; Chang, Y. Y.; Hsieh, Y. C.; Lee, Y. J. Electromagnetic Shielding Effectiveness of Multilayer Metallic Thin Film on Plastic Substrates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1403–1410, 2008.
37. Saini, P.; Choudhary, V. Enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness of polyaniline functionalized carbon nanotubes filled polystyrene composites. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1415–1422, 2013.
38. Kim, B. R.; Lee, H. K.; Park, S. H.; Kim, H. K. Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 3492–3496, 2011.
39. Al-Saleh, M. H.; Gelves, G. A.; Sundararaj, U. Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: Lower percolation threshold and higher EMI shielding. **Composites: Part A**, v. 42, p. 92–97, 2011.
40. Saini, P.; Arora, M. Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers Graphene and Carbon Nanotubes. Em Gomes, S. G. *New Polymers for Special Applications*. InTech, cap.3 p. 71–112, 2012.
41. Das, N. Ch.; Liu, Y.; Yang, K.; Peng, W.; Maiti, S.; Wang, H. Single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites for electromagnetic interference shielding. **Polymer Engineering and Science**, v.49, p.1627–1634, 2009.
42. Xudong, J.; Ni, Q-Q.; Natsuki, T. Composites of multi-walled carbon nanotubes and shape memory polyurethane for electromagnetic interference shielding. **Journal of Composite Materials**, v. 45, p. 2547–2554, 2012.
43. Park, J. G.; Louis, J.; Cheng, Q.; Bao, J.; Smithyman, J.; Liang, R.; Wang, B.; Zhang, C.; Brooks, J. S.; Kramer, L.; Fanchasis, P.; Dorough, D. Electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypaper composites. **Nanotechnology**, v. 20. 415702 (7pp), 2009.

44. Li, Y.; Chen, C.; Zhang, S.; Ni, Y.; Huang, J. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyacrylate composite films. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 5766–5771, 2008.
45. Gooch, J. W.; Daher, J. K.; Electromagnetic shielding and corrosion protection for aerospace vehicles. New York: Springer, 2007.
46. Basuli, U.; Chattopadhyay, S.; Nah, C.; Chaki, T. K. Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of multiwalled carbon nanotubes-reinforced EMA nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 33, p. 897–903, 2012.
47. Håkansson, E.; Lin, T.; Wang H.; Kaynak A. The Effects Of Dye Dopants on the Conductivity and Optical Absorption Properties of Polypyrrole. **Synthetic Metals**. v. 156, p. 1194–1202, 2006.
48. Magioli, M.; Soares, B. G.; Sirqueira, A. S.; Rahaman, M.; Khashtgir, D. EMI shielding effectiveness and dielectrical properties of SBS/PAni.DBSA blends: effect of blend preparation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p.1476–1485, 2012.
49. Levon, K.; Margolina, A.; Patashinsky, A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends. **Macromolecules**, v. 26, p. 4061–4063, 1993.
50. 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.
51. Gupta, A.; Choudhary, V. Electromagnetic interference shielding behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1563–1568, 2011.
52. Liu, Z.; Bai, G.; Huang, Y.; Ma, Y.; Du, F.; Li, F.; Guo, T.; Chen, Y. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of singlewalled carbon nanotube/polyurethane composites. **Carbon**, v. 45, p. 821–827, 2007.

53. Lee, C. Y.; Song, H. G.; Jang, K. S.; Oh, E. J.; Epstein, A. J.; Joo, J. Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline mixtures and multilayer films. **Synthetic Metals**, v. 102, p.1346–1349, 1999.
54. Fletcher, A.; Gupta, M. C.; Dudley, K. L.; Vedeler, E. Elastomer foam nanocomposites for electromagnetic dissipation and shielding applications. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 953–958, 2010.
55. Schettini, A. R. A. **Compósitos poliméricos aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética**. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano. Rio de Janeiro, p. 214, 2011.
56. AGILENT –Manual do analisador de rede PNA-L N5230C.
57. Im, J. S.; Kim, J. G.; Lee, S.; Lee, Y. Enhanced adhesion and dispersion of carbon nanotube in PANI/PEO electrospun fibers for shielding effectiveness of electromagnetic interference. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 364, p. 151–157, 2010.
58. Gandhi, N.; Singh, K.; Ohlan, A.; Singh, D. P.; Dhawan, S. K. Thermal, dielectric and microwave absorption properties of polyaniline-CoFe₂O₄ nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1754–1760, 2011.
59. Brown, W, D.; Hess, D.; Desai, V.; Deen, M. J. Dielectrics. **Electrochemistry Encyclopedia**, 2006. Disponível em: <http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-d01-dielectrics.htm>.
60. Park, K-Y.; Lee, S-E.; Kim, C-G.; Han, J-H. Fabrication and electromagnetic characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structures. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 576–584, 2006.
61. Håkansson, E.; Amiet, A.; Kaynak, A. Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1–18 GHz frequency range. **Synthetic Metals**, v.156, p. 917–925, 2006.

62. Al-Saleh, M. H.; Saadeh, W. H.; Sundararaj, U. EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric materials: A comparative study. **Carbon**, v. 60, p. 146–156, 2013.
63. Varshney, S.; Ohlan, A.; Jain, V. K.; Dutta, V. P.; Dhawan, S. K. Synthesis of ferrofluid based nanoarchitected polypyrrole composites and its application for electromagnetic shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, p. 806–813, 2014.
64. Das, N. C.; Chaki, T. K.; Khastgir, D.; Chakraborty, A. Electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black and carbon fiber-filled composites based on rubber and rubber blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 20, p. 226–236, 2001.
65. Harun, M. H.; Saion, E.; Kassim, A.; Yahya, N.; Mahmud, E. Conjugated conducting polymers: A brief overview. **JASA**, v. 2, p. 63–68, 1997.
66. Yanilmaz, M.; Kalaoglu, F.; Karakas, H.; Sarac, A. S. Preparation and Characterization of Electrospun Polyurethane-Polypyrrole Nanofibers and Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 4100–4108, 2012.
67. Peighambaroust, S. P.; Pourabbas, B. Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites via One-pot Emulsion Polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 247, p. 99–109, 2007.
68. Hornbostela, B.; Leute, U.; Pötschke, P.; Kotz, J.; Kornfeld, D.; Chiud, P-W.; Rotha, S. Attenuation of electromagnetic waves by carbon nanotube composites. **Physica E**, v. 40, p. 2425–2429, 2008.
69. Håkansson, E.; Amiet, A.; Nahavandi, S.; Kaynak, A. Electromagnetic interference shielding and radiation absorption in thin polypyrrole films. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 205–213, 2007.
70. Chung, D. D. L.; Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. **Carbon**, v. 50, p. 3342–3353, 2012.

71. Luo, X.; Chung, D. D. L. Electromagnetic interference shielding using continuous carbon-fiber carbon-matrix and polymer-matrix composites. **Composites: Part B**, v. 30, p. 227–231, 1999.
72. Chou, K-S.; Huang, K-C.; Shih, Z-H. Effect of mixing process on electromagnetic interference shielding effectiveness of nickel/acrylonitrile-butadiene- styrene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 128–135, 2005.
73. Yuen, S.-M.; Ma, C.-C. M.; Chuang, C.-Y.; Yu, K.-C.; Wu, S.-Y.; Yang, C-C.; Wei, M-H. Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 963–968, 2008.
74. Koul, S.; Chandra, R.; Dhawan, S. K. Conducting polyaniline composite for ESD and EMI at 101 GHz. **Polymer**, v. 41, p. 9305–9310, 2000.
75. Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D. Dielectric properties and EMI shielding efficiency of polyaniline and ethylene 1-octene based semi-conducting composites. **Current Applied Physics**, v. 9, p. 396–403, 2009.
76. Yavuz, Ö.; Ram, M. K.; Aldissi, M.; Podbar, P.; Srikanth, H. Polypyrrole composites for shielding applications. **Synthetic Metals**, v. 151, p. 211–217, 2005.
77. Bíscaro, R. S. Botelho, E. C. Takahashi, M. F. K. Faez, R. Rezende, M. C. Estudo reológico de tintas de poliuretano contendo PANI-DBSA aplicadas como materiais absorvedores de micro-ondas (8-12GHz). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 318–327, 2002.
78. Medeiros, E. S.; Oliveira, L. E.; Consolin-Filho, N.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.2, p. 62–77, 2012.
79. De Paoli, M-A.; Zoppi R. A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**. v.16, p. 560–569, 1993.

80. Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M-A. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 13–18, 2000.
81. Rocha-Filho, R. C. Nobel 2000 Polímeros Condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova na Escola**, n. 12, p. 11–14, 2000.
82. Xia, L.; Wei, Z.; Wan, M. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, p. 1–11, 2010.
83. Vernitskaya, T. V.; Efimov, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, p. 443–457, 1997.
84. MacDiarmid, A.G., "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, p. 2581–2590, 2001.
85. Maia, D. J.; De Paoli, M-A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204–215, 2000.
86. Cho, S.H.; Song, K.T.; Lee, J.Y. **Recent Advances in Polypyrrole**. Em Skotheim, T.A.; Reynolds, J. R. Conjugated Polymers: Theory, Properties, and Characterization. Rev. ed. of: Handbook of conducting polymers. Taylor & Francis Group, 2nd ed., New York, cap.8 p.260–347, 1998.
87. Pojanavaraphan, T.; Magaraphan, R. Fabrication and characterization of new semiconducting nanomaterials composed of natural layered silicates (Na⁺-MMT), natural rubber (NR), and polypyrrole (PPy). **Polymer**, v. 51, p. 1111–1123, 2010.
88. Jesus, M. C.; Fu, Y.; Weiss, R. A. Conductive Polymer Blends Prepared by *In Situ* Polymerization of Pyrrole: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 1936–1943, 1997.
89. Yang, C.; Liu, P.; Zhao, Y. Preparation and characterization of coaxial hallosite/polypyrrole tubular nanocomposites for

electrochemical energy storage. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6857–6864, 2010.

90. Jiang, L.; Jun, H-K.; Hoh, Y-S.; Lim, J-O.; Lee, D-D.; Huh, J-S. Sensing characteristics of polypyrrole-poly(vinyl alcohol) methanol sensors prepared by in situ vapor state polymerization. **Sensors and Actuators B**, v. 105, p. 132–137, 2005.

91. Yoshino, K.; Tabata, M.; Kaneto, K.; Ohsawa, T. Application and Characteristics of Conducting Polymer as Radiation Shielding Material. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 24, p. 693, 1985.

92. Lee, J-W.; Serna, F.; Nickels, J.; Schmidt, C. E. Carboxylic Acid-Functionalized Conductive Polypyrrole as a Bioactive Platform for Cell Adhesion. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1692–1695, 2006.

93. Omastová, M.; Trchová, M.; Korávková, J.; Stjskal, J. Synthesis And Structural Study of Polypyrroles Prepared in the Presence Of Surfactants. **Synthetic Metals**, v.138, p. 447–455, 2003.

94. Reung-U-Ray, A.; Prom-Jun, A.; Prissanoroon-Ouajai, W. E. & Ouajai, S. Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 18, p. 27–31, 2008.

95. Müller, D.; Incorporação de polímeros intrinsecamente condutores em nanofibras de celulose bacteriana. Tese de Doutorado. Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2012.

96. Gupta, N. D.; Banerjee, D.; Das, N. S.; Chattopadhyay, K. K. Kinetics of micelle formation and their effect on the optical and structural properties of polypyrrole nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 385, p. 55–62, 2011.

97. Yang, C.; Wang, W.; Wang, Y.; Liu, P. Polypyrrole nanoparticles with high dispersion stability via chemical oxidative polymerization in presence of an anionic-non-ionic bifunctional polymeric surfactant. **Powder Technology**, v. 217, p. 134–139, 2012.

98. Lee, Y. H.; Lee, J. Y.; Lee, D. S. A novel conducting soluble polypyrrole composite with a polymeric co-dopant. **Synthetic Metals**, v. 114, p. 347–353, 2000.
99. Saxena, R.; Sharma, K.; Saxena, N. S.; Sharma, T. P. Effect of Annealing on Structural and Optical Properties of Polypyrrole Doped With Different Acids. **Polymer Composites**, v. 30, p. 820–826, 2009.
100. Davidson, R. G.; Turner, T. G. An IR spectroscopic study of the electrochemical reduction of polypyrrole doped with dodecylsulfate anion. **Synthetic Metals**, v. 72, p. 121–128, 1995.
101. Mravčáková, M.; Omastová, M.; Olejníková, K.; Pukánszky, B.; Chehimi, M. M. The preparation and organomodified-montmorillonite/polypyrrole composites: A comparative study. **Synthetic Metals**, v.157, p. 347–357, 2007.
102. Kudoh, Y. Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and anionic surfactant. **Synthetic Metals**, v. 79, p. 17–22, 1996.
103. Liu, Y-C.; Hwang, B-J. Enhancement of conductivity stability of polypyrrole films modified by valence copper and polyethylene oxide in an oxygen atmosphere. **Thin Solid Films**, v. 360, p.1–9, 2000.
104. Waghuley, S. A.; Yenorkar, S. M.; Yawale, S. S.; Yawale, S. P. Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 128,p. 366–373, 2008.
105. Lu, Y.; Pich, A.; Adler, H-J. P.; Wang, G.; Rais, D.; Nešpůrek, S. Composite polypyrrole-containing particles and electrical properties of thin films prepared therefrom. **Polymer**, v. 49, p. 5002–5012, 2008.
106. Kwon, W. J.; Suh, D. H.; Chin, B. D.; Yu, J-W. Preparation of Polypyrrole Nanoparticles in Mixed Surfactants System. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1324–1329, 2008.
107. Song M-K.; Kim, Y-T.; Kim, B-S.; Kim, J.; Char, K.; Rhee, H-W. Synthesis and characterization of soluble polypyrrole doped with

alkylbenzenesulfonic acids. **Synthetic Metals**, v. 141, p. 315–319, 2004.

108. Stejskal, J.; Omastová, M.; Fedorova, S.; Prokes, J.; Trchová, M. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study. **Polymer**, v. 44, p. 1353–1358, 2003.

109. Han, M.; Chu, Y.; Li, L. Properties of oligopyrrole doped dodecylbenzene-sulfonic acid prepared with different oxidants in reversed microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 324, p. 13–148, 2008.

110. Schulz, B.; Orgzall, I.; Díez, I.; Dietzel, B.; Tauer, K. Template mediated formation of shaped polypyrrole particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 354, p. 368–376, 2010.

111. Yang, S.; Lozano, K.; Lomeli, A.; Foltz, H. D.; Jones, R. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites. **Composites: Part A**, v. 36, p. 691–697, 2005.

112. Hosseini, M. G.; Raghibi-Boroujeni, M.; Ahadzadeh, I.; Najjar, R.; Dorraji, M. S. S. Effect of Polypyrrole-montmorillonite nanocomposites poder adition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, p. 321–327, 2009.

113. Hong, S. H.; Kim, B. H.; Joo, J.; Kim, J. W.; Choi, H. J. Polypyrrole-montmorillonite nanocomposites synthesized by emulsion polymerization. **Current Applied Physics**, v. 1, p. 447–450, 2001.

114. Koerner, H.; Liu, W.; Alexander, M.; Mirau, P.; Dowty, H.; Vaia, R. A. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 4405–4420, 2005.

115. Martins, N.; **Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: Obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética**. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Ciências

e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2012.

116. Rosa, B. S.; **Estrutura e propriedades de misturas de poliuretano termoplástico com aditivos condutores**. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2014.

117. Kim, B. H.; Hong, S. H.; Joo, J.; Park, I.-W.; Epstein, A. J.; Kim, J. W.; Choi, H. J. Electron spin resonance signal of nanocomposite of conducting polypyrrole with inorganic clay. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 2697–2701, 2004.

118. Kassim, A.; Mahmud, H. N. M. E.; Adzmi, F. Polypyrrole-montmorillonite clay composites: Na organic semiconductor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 10, p. 246–251, 2007.

119. Pandis, C.; Logakis, E.; Peoglos, V.; Pissis, P.; Omastová, M.; Mravčáková, M.; Janke, A.; Pionteck, J.; Peneva, Y.; Minkova, L. Morphology, Microhardness, and electrical Properties of Composites Based on Polypropylene, Montmorillonite, and Polypyrrole. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 47, p. 407–423, 2009.

120. Rizvi, T. Z.; Shakoor, A. Electrical conductivity and dielectric properties of polypyrrole/ Na^+ -montmorillonite (PPy/ Na^+ -MMT) clay nanocomposites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p. 095415 (1–6), 2009.

121. Shakoor, A.; Rizvi, T. Z.; Hina, M. Charge Transport Mechanism in Intercalated Polypyrrole Aluminum-Pillared Montmorillonite Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 3434–3439, 2012.

122. Kim, J. W.; Liu, F.; Choi, H. J.; Hong, S. H.; Joo, J. Intercalated polypyrrole/ Na^+ -montmorillonite nanocomposite via an inverted emulsion pathway method. **Polymer**, v. 44, p. 289–293, 2003.

123. Barick, A. K.; Tripathy, D. K. Effect of Organoclay on the Morphology, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Organophilic Montmorillonite Nanoclay Based Thermoplastic

Polyurethane Nanocomposites Prepared by Melt Blending. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p. 484–498, 2010.

124. Karim, M. R.; Yeum, J. H. In Situ Intercalative Polymerization of Conducting Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 46, p. 2279–2285, 2008.

125. Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A. Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. **Polymer**, v. 47, p. 6131–6139, 2006.

126. Silva, A. R. V.; Ferreira, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2, p. 26–35, 2008.

127. Sartori, R. A.; Morais, L. C.; Consolin-Filho, N.; Marques, D. D.; Gessner, F. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. **Química Nova**, v. 34, p. 584–588, 2011.

128. Chang, K-C.; Jang, G-W.; Peng C-W.; Lin, C-Y.; Shieh, J-C.; Yeh, J-M.; Yang, J-C.; Li, W-T. Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5191–5200, 2007.

129. Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p. 146–152, 2007.

130. Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187–3204, 2008.

131. Soundararajah Q. Y.; Karunaratne, B. S. B.; Rajapakse, R. M. G. Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 850–855, 2009.

132. Ray, S. S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.
133. Barbosa, R.; Morais, D. D. S.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos - Parte II. **Cerâmica**, v. 58, p. 363–367, 2012.
134. Mravčáková, M.; Boukerma, K.; Omastová, M. & Chehimi, M. M. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, p. 306–313, 2006.
135. Han, Y. Synthesis and characterization of Montmorillonite/Polypyrrole Nanocomposite. **Polymer Composites**, v. 30, p. 66–69, 2009.
136. Mravčáková, M.; Omastová, M.; Pötschke, P.; Pozsgay, A.; Pukánszky, B.; Pionteck, J. Poly(propylene)/montmorillonite/polypyrrole composites: structure and conductivity. **Polymers for Advanced Technologies**. V. 17, p. 715–726, 2006.
137. Ruiz-Hitzky, E.; Meerbeek, A. V. **Clay mineral-and organoclay-polymer nanocomposites**. Em Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. Handbook of Clay Science. Elsevier Publishers, cap. 10.3, p 583–621, 2006.
138. Gurunathan, T.; Rao, C. R. K.; Narayan, R.; Raju, K. V. S. N. Polyurethane conductive blends and composites: synthesis and applications perspective. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 67–80, 2013.
139. Soares, B. G.; Amorim, G. S.; Oliveira, M. G.; Silva, J. E. P. Conducting Elastomer Blends Based on Nitrile Rubber and Pani.DBSA. **Macromolecular Symposia**, v. 233, p. 95–101, 2006.
140. Oertel, G. **Polyurethane Handbook**. Hanser. New York, 1993.

141. Crawford, D. M.; Bass, R. G.; Haas, T. W. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **Thermochemica Acta**, v. 323, p. 53–63, 1998.
142. Qi, H. J.; Boyce, M. C. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes. **Mechanics of Materials**, v. 37, p. 817–839, 2005.
143. Lu, Q. W.; Hernandez-Hernandez M. E.; Macosko C. W. Explaining the abnormally high flow activation energy of thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 44, p. 3309–3318, 2003.
144. Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. William Andrew Publishing Inc. New York, 2007.
145. Ramôa, S. D. A. S.; Barra, G. M. O.; Oliveira, R. V. B.; Oliveira, M. G.; Cossa, M.; Soares, B. G. Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotubes composites prepared through melt processing. **Polymer International**, v. 62, p. 1477–1484, 2013.
146. Brydson, J. A. **Rubbery Materials and Their Compounds**. Elsevier Science Publishers. London, 1988.
147. Sánchez-Adsuar, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.20, p. 291–298, 2000.
148. Vilar, D. W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 2002.
149. Lakshmi, K.; John, H.; Mathew, K. T.; Joseph, R.; George, K. E. Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU-PANI composite. **Acta Materialia**, v. 57, p. 371–375, 2009.
150. Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda – Folha de dados Vulgel CN 45.
151. BASF Brasil – Folha de dados Elastollan 1180 A10.

152. Girotto, E. M.; Santos, I.A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639–647, 2002.
153. Smits, F. M. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **The Bell System Technical Journal**, p. 711-718, 1958.
154. Merlini, C.; Rosa, B.S.; Müller, D.; Ecco, L. G.; Ramôa, S. D. A. S.; Barra, G. M. O. Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization. **Polymer Testing**, v. 31, p. 971–977, 2012.
155. Calgar, B.; Afsin, B.; Tabak, A.; Eren, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 242–248, 2009.
156. Kim, J.; Jung, J. H.; Hong, S. H.; Kim, J. W.; Choi, H. J.; Joo, J. Physical characterization of emulsion intercalated polyaniline–clay nanocomposite. **Current Applied. Physics**, v. 1, p. 112–115, 2001.
157. Tian, B.; Zerbi, G.; Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole. **Journal of Chemical. Physics**, v. 92, p. 3886–3891, 1990.
158. Tian, B.; Zerbi, G.; Lattice dynamics and vibrational spectra of pristine and doped polypyrrole: Effective conjugation coordinate. **Journal of Chemical. Physics**, v. 92, p. 3892–3898, 1990.
159. Lei, J.; Cai, Z.; Martin, C.R.; Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer. **Synthetic Metals**, v. 46, p. 53–69, 1992.
160. Merlini, C.; Almeida, R.S.; D'Ávila, M.A.; Schreiner, W.H.; Barra, G.M.O.; Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 179, p. 52–59, 2014.
161. Çelik, M.; Önal, M. Synthesis, characterization, and properties of conducting polypyrrole/Na-montmorillonite nanocomposites.

Journal of Thermoplastic Composite Materials, v. 25, p. 505–520, 2011.

162. Letaïef, S.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. Influence of iron in the formation of conductive polypyrrole-clay nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 28, p. 183–198, 2005.

163. Mattoso, L. H. C. Polianilinas: Sínteses, Estrutura E Propriedades. **Quimica Nova**, v. 19, p. 388–399, 1996.

164. Hyun, Y. H.; Lim, S. T.; Choi, H. J.; John, M. S. Rheology of poly(ethylene oxide)/organoclay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, p. 8084–8093, 2001.

165. Barick, A. K.; Tripathy, D. K. Preparation and Characterization of Carbon Nanofiber Reinforced Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 765–780, 2012.

166. Barick, A. K.; Tripathy, D. K. Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, p. 1435–1447, 2011.

167. Menes, O.; Cano, M.; Benedito, A.; et al. The effect of ultra-thin graphite on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane elastomer composites. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 1595–1601, 2012.

168. Bistričić, L.; Baranović, G.; Leskovac, M.; Bajsić, E. G. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 1975–1987, 2010.

169. Ferry, A.; Jacobsson, P.; Van Heumen, J. D.; Stevens, J. R. Raman, infra-red and D.S.C studies of lithium coordination in a thermoplastic Polyurethane. **Polymer**, v. 37, p. 737–744, 1996.

170. Yilgor, I.; Yilgor, E.; Guler, I. G.; Ward, T. C.; Wilkes, G. L. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the

morphology development in model segmented polyurethanes. **Polymer**, v. 47, p. 4105–4114, 2006.

171. Petrović, Z. S.; Ferguson, J. Polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 16, p. 695–836, 1991.

172. Dan, C. H.; Lee, M. H.; Kim, Y. D.; Min, B. H.; Kim, J. H. Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 6718–6730, 2006.

173. Dan, C. H.; Kim, Y. D.; Lee, M.; Min, B. H.; Kim, J. H. Effect of Solvent on the Properties of Thermoplastic Polyurethane/Clay Nanocomposites Prepared by Solution Mixing. **Journal Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2128–2138, 2008.

174. Pistor, V.; Lizot, A.; Fiorio, R.; Zattera, A. J. Influence of physical interaction between organoclay and poly(ethylene-co-vinyl acetate) matrix and effect of clay content on rheological melt state. **Polymer**, v. 51, n. 22, p. 5165–5171, 2010.

175. Han, S. I.; Lim, J. S.; Kim, D. K.; Kim, M. N.; Im, S. S. In situ polymerized poly(butylene succinate)/silica nanocomposites: Physical properties and biodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 889–895, 2008.

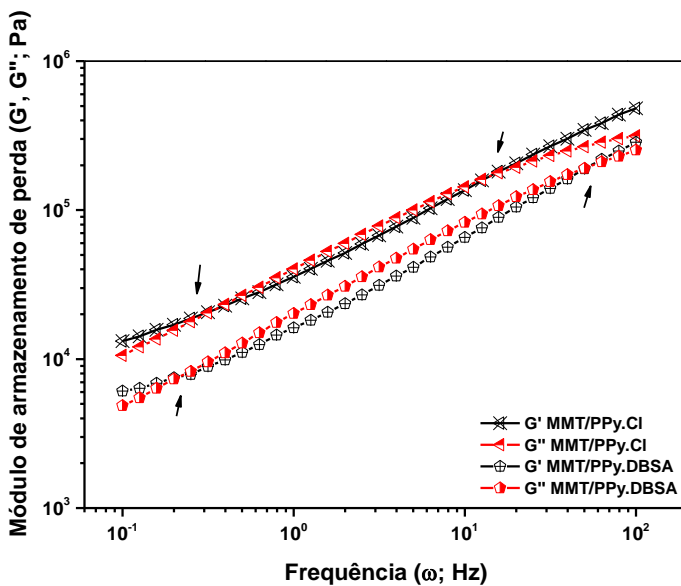
176. Pötschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composites. **Polymer**, v. 43, p. 3247–3255, 2002.

177. Di, Y.; Iannace, S.; Di Maio, E.; Nicolais, L. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 670–678, 2003.

178. Barick, A. K.; Tripathy, D. K. Nanostructure morphology and dynamic rheological properties of nanocomposites based on thermoplastic polyurethane and organically modified montmorillonite. **Polymer Bulletin**, v. 66, p. 1231–1253, 2011.

179. McClory, C.; McNally, T.; Baxendale, M.; et al. Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 854–868, 2010.

APÊNDICE A – Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência (ω), para as misturas físicas contendo 10% de aditivo condutor, à temperatura de 170 °C.



Fonte: elaborado pela autora