

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
PROGRAMA DA PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

EDERSON CIVIERO

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DE MISTURAS FÍSICAS DE POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO COM ADITIVOS SEMICONDUTORES**

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

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

– FLORIANÓPOLIS, 2010 –

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DE MISTURAS FÍSICAS DE POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO COM ADITIVOS SEMICONDUTORES**

EDERSON CIVIERO

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

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

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

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Hazim Ali Al-Qureshi,
Ph.D.**
Presidente – EMC

Prof.^a Cláudia Sayer, Dr.
Membro Externo – EQA

**Prof. Pedro Henrique
Hermes de Araújo, Dr. Sc.**
Membro Externo –EQA

-FLORIANÓPOLIS, 2010-

Civiero, Ederson

Obtenção e Avaliação das Propriedades Elétricas de Misturas Físicas de Poliuretano Termoplástico com Aditivos Semicondutores / Ederson Civiero – Florianópolis: UFSC / Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

Dissertação (Mestrado) – UFSC / Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.

Orientador: Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Referências Bibliográficas: p. 62-69.

1. Blendas 2. Compósitos 3. Polianilina 4. Negro de Fumo 5. Poliuretano Termoplástico (TPU)

"O que fizemos apenas por nós mesmos
morre conosco; o que fizemos pelos outros e
pelo mundo permanece e é imortal."

(Albert Pike)

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e amigo Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra pelo envolvimento, dedicação, valiosos ensinamentos, incentivo e o entusiasmo que contagia e revela sua paixão pela pesquisa e vida acadêmica.

À UFSC, à Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e aos professores que possibilitaram meu aperfeiçoamento acadêmico e disponibilização de laboratórios para a avaliação dos experimentos.

Aos professores Hazim, Pedro e Cláudia que aceitaram integrar a banca de avaliadores contribuindo com valorosas observações.

À empresa Cristal Master de Joinville e em especial do Sr. Luiz Carlos Reinert dos Santos, diretor administrativo, por abrir as portas de sua empresa e ceder dois funcionários para auxiliar na geração de amostras. Ao Engenheiro Luiz Felipe Nascimento e ao técnico Jean Carlos Carvalho pelo auxílio na geração dos corpos de prova.

À empresa Apta Resinas, em especial ao Sr. Rafael Nedel pelo fornecimento do TPU e auxílio técnico.

Aos colegas do laboratório de materiais da UFSC pelo auxílio durante a manipulação e preparação das cargas condutoras.

À empresa Amanco pelos dias que precisei me deslocar a Florianópolis para a realização de provas, ensaios e discussões referentes à dissertação.

Aos amigos Murilo Fendrich e André Michel Kehrwald “Espuma” por disponibilizarem moradia nas ocasiões que precisei ficar em Florianópolis por mais de um dia.

Ao amigo Julio Nelson Scussel pelo auxílio prestado durante esse trabalho e amizade desde a época da graduação.

À minha namorada Deisi, pela paciência e compreensão por ser trocada por livros e artigos durante o tempo que me dediquei a esse trabalho.

Em especial aos meus pais Laurindo e Rosires, que são grandes batalhadores e meus maiores incentivadores. Espero que esse trabalho os empolgue a voltar aos bancos escolares onde tiveram que abandonar cedo para trabalhar e auxiliar seus pais no sustento da casa.

RESUMO

A obtenção de materiais poliméricos com a combinação das propriedades de polímeros de engenharia e propriedades elétricas de materiais condutores ou semicondutores tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa devido ao grande potencial em aplicações tecnológicas. Várias estratégias têm sido adotadas para obter materiais com tais propriedades, uma técnica muito utilizada é a preparação de misturas físicas de polímeros isolantes e materiais condutores ou semicondutores. Neste trabalho, foram preparadas misturas físicas de poliuretano termoplástico (TPU) com polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PAni.DBSA), negro de fumo condutor (NFC) e NFC aditivado com PAni.DBSA (NFC-PAni.DBSA), respectivamente, em um misturador de dois cilindros. A PAni e NFC-PAni foram sintetizadas a partir da polimerização em emulsão da anilina na presença do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e negro de fumo condutor, respectivamente. A PAni.DBSA, NFC e NFC-PAni.DBSA foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e no ultravioleta-visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a condutividade elétrica avaliada pelo método padrão quatro pontas. As blendas de TPU/PAni.DBSA apresentaram condutividade elétrica da ordem de 10^{-6} S.cm⁻¹ para concentrações de 20% em massa de PAni.DBSA e limiar de percolação inferior aos compósitos de TPU/NFC e TPU/NFC-PAni.DBSA. Análises de FTIR mostraram que existe interação entre os grupos (NH) da polianilina com os grupos (C=O) presentes no poliuretano para as misturas de TPU/PAni.DBSA e TPU/NFC-PAni.DBSA. Entretanto, por esta técnica não foi possível verificar interações entre os componentes presentes na mistura de TPU/NFC. As micrografias das amostras de TPU/PAni.DBSA e TPU/NFC-PAni.DBSA obtidas por MEV evidenciaram que as partículas de PAni.DBSA e NFC-PAni.DBSA estão bem dispersas e distribuídas na matriz de TPU, porém não foi possível evidenciar os caminhos condutores os quais são responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica da mistura. Ensaaios de absorção de radiação eletromagnética mostraram que as misturas obtidas neste trabalho são capazes de absorver ondas eletromagnéticas.

ABSTRACT

To obtain polymeric materials by combining the properties of engineering polymers and electrical properties of conductor or semiconductor materials has attracted the attention of several groups of researchers due to the great potential for technological applications. Several strategies have been adopted to obtain materials with such properties. A technique often used is the preparation of physical mixtures of insulating polymers and conductors or semiconductors materials. In this work were prepared physical mixtures of thermoplastic polyurethane (TPU) with polyaniline doped with acid dodecylbenzene sulfonic (PAni.DBSA), carbon black conductor (NFC) and NFC modified with PAni.DBSA (NFC-PAni.DBSA), respectively in a two cylinders mixer. PAni and NFC-PAni.DBSA were synthesized through emulsion polymerization of aniline in the presence of dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) and carbon black conductor, respectively. The PAni.DBSA, NFC and NFC-PAni.DBSA were characterized by thermo gravimetric analysis (TGA), absorption spectroscopy by Fourier transform infrared (FTIR) and in the ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), scanning electron microscopy (MEV) and electrical conductivity evaluated by the standard method four corners. The Blends of TPU/PAni.DBSA showed electrical conductivity of 10^{-6} S.cm⁻¹ at 20 wt.% of PAni.DBSA content, and threshold of percolation less than TPU/NFC and TPU/NFC-PAni.DBSA composites. FTIR analyzes showed that there is an interaction between groups (NH) of polyaniline with groups (C=O) present in polyurethane in the TPU/PAni.DBSA and TPU/NFC-PAni.DBSA mixtures. However, by using this technique it was not possible to verify interactions between the components present in the mixture of TPU/NFC. The micrographs of samples of TPU/PAni.DBSA and TPU/NFC-PAni.DBSA obtained by MEV evidenced that PAni.DBSA and NFC-PAni.DBSA particles are well dispersed and distributed in the TPU matrix. However it was not possible to evidence the conductor paths which are responsible for increasing the electric conductivity of the mixture. Experiments using absorption of electromagnetic radiation revealed that mixtures obtained in this work are able to absorb electromagnetic waves.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
2. Objetivos.....	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos	16
3. Revisão Bibliográfica.....	17
3.1. Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC).....	17
3.2. Polianilina.....	18
3.3. Aditivos Condutores: Negro de Fumo Condutor	22
3.4. Blendas e Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade.....	26
3.5. Poliuretano.....	28
3.5.1 – Obtenção.....	28
3.5.2 – Poliuretano Termoplástico (TPU).....	30
4. Materiais e Métodos.....	32
4.1. Materiais	32
4.2. Equipamentos	32
4.3. Síntese da Polianilina.....	33
4.4. Aditivação do Negro de Fumo Condutor com PANi.DBSA	34
4.5. Preparação das Blendas e Compósitos.....	34
4.6. Caracterização da Polianilina, Blendas e Compósitos	35
4.6.1 - Determinação da Condutividade Elétrica	35
4.6.2 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	38

4.6.3 - Espectrometria de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) .	38
4.6.4 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	38
4.6.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.6.6 – Absortividade Eletromagnética	39
5. Resultados e Discussões	40
5.1. Obtenção da PAni.DBSA e NFC-PAni.DBSA	40
5.2. Caracterização de Aditivos Condutores	42
5.2.1 - Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) .	42
5.2.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	44
5.2.3 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	46
5.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
5.3. Caracterização de Blendas e Compósitos.....	49
5.3.1 - Condutividade Elétrica das Misturas Físicas de TPU	49
5.3.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	52
5.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
5.3.4 - Absorção de Radiação Eletromagnética	58
6. Conclusões	60
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	61
8. Referências Bibliográficas.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Estrutura química de polímeros condutores em sua forma isolante.	18
Figura 02 - Estrutura química, representada pela unidade de repetição da polianilina [14].	18
Figura 03 - Processo de polimerização da polianilina [15].....	20
Figura 04 - Unidade de repetição do sal de esmeraldina.	20
Figura 05 - Esquema da protonação da base de esmeraldina (polímero conjugado - estado isolante) em um meio ácido para a formação do sal de esmeraldina (estado condutor) [19].	21
Figura 06 - Reação de protonação da base de esmeraldina para formar PAAni-DBSA [21].	22
Figura 07 - Esquema ilustrativo da produção do negro de fumo [27].....	23
Figura 08 - Tipos de negro de fumo: a) esferoidal; b) elipsoidal; c) linear; d) ramificado [26].	24
Figura 09 - (a) Estrutura química de um negro de fumo [26]; (b) partícula primária, agregado e aglomerado; (c) morfologia [28].....	25
Figura 10 - Representação da dependência da condutividade elétrica de um polímero condutor em função da concentração de carga condutora [36].	28
Figura 11 - Reação de formação do uretano [15].	29
Figura 12 - Reação de formação do poliuretano [15].	29
Figura 13 - Estrutura química dos primeiros tipos de poliuretanos [41].....	30
Figura 14 - Reação para formação da TPU, onde: R' representa a cadeia carbônica longa (poliol); R'' um anel aromático e R''' uma cadeia carbônica curta (glicol) [44].	31
Figura 15 – Esquema ilustrativo da desprotonação da PAAni.DBSA com hidróxido de amônio.....	33
Figura 16 - Célula utilizada nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas.....	36

Figura 17 - Sistema utilizado para a medida padrão dois pontos, Eletrômetro e célula de medida Keithley mod. 8009.....	37
Figura 18 - Efeito da razão oxidante/monômero na condutividade elétrica da PAni.DBSA e rendimento da reação.....	40
Figura 19 - Espectro de UV-Visível da: a) PAni.DBSA (sal de esmeraldina) e b) base de esmeraldina.....	43
Figura 20 - Espectro de UV-Visível da: a) PAni.DBSA, b) NFC-PAni.DBSA e c) NFC.....	44
Figura 21 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos aditivos condutores: a) PAni.DBSA, b) NFC-PAni.DBSA e c) NFC.	46
Figura 22 - Curvas de TGA da PAni.DBSA, NFC-PAni.DBSA e NFC.....	47
Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos aditivos condutores: (A),(D) PAni.DBSA; NFC-PAni.DBSA (B),(E) e NFC (C),(F)....	48
Figura 24 - Logaritmo da condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor.	49
Figura 25 - Esquema representativo da distribuição do aditivo condutor em uma matriz polimérica: (a) antes e (b) depois do limiar de percolação [58].	50
Figura 26 - Logaritmo da condutividade elétrica em função do log ($f-f_p$) (m/m): (a) TPU/Pani.DBSA e (b) TPU/NFC-PAni.	52
Figura 27 - Espectroscopia de infravermelho do (a) TPU, (b) TPU/PAni.DBSA, (c) TPU/NFC-PAni.DBSA e (d) TPU/NFC.	53
Figura 28 - Espectroscopia de infravermelho do (a) TPU, (b) TPU/PAni.DBSA, (c) TPU/NFC-PAni.DBSA e (d) TPU/NFC.	54
Figura 29 – Representação da carbonila ligada/livre das moléculas de TPU.....	55
Figura 30 – Deconvolução calculada a partir do modelo de Gauss dos espectros das amostras de (a) TPU, (b) TPU/PAni.DBSA, (c) TPU/NFC-PAni.DBSA e (d) TPU/NFC. Todas as misturam possuem a mesma fração em massa (10%).....	57
Figura 31 - MEV do (a) TPU, (b) TPU/PAni.DBSA (80/20), (C) TPU/NFC-PAni (80/20) e (d) TPU/NFC (90/10).....	58
Figura 32 - Curvas de atenuação na faixa de 8-12 GHz para blendas de TPU/PAni.DBSA, TPU/NFC-PAni.DBSA e compósitos de TPU/NFC.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Composição das misturas físicas de TPU e aditivos condutores.....	35
Tabela 02 - Rendimento, densidade e condutividade elétrica da PA _{ni} .DBSA, NFC- PA _{ni} e NFC.....	41
Tabela 03 - Principais bandas de absorções e suas atribuições dos espectros da PA _{ni} .DBSA, NFC-PA _{ni} .DBSA e NFC.....	45
Tabela 04 - Limiar de percolação e t obtido a partir das curvas X para cada mistura TPU.	51
Tabela 05 - Atribuições das principais absorções do espectro de TPU.	53

LISTA DE ABREVIACOES

Ani	Anilina
APS	persulfato de amônio
ATR	reflexão total atenuada
CSA	Canforsulfnico
DBSA	cido dodecilbenzeno sulfônico
EVA	poli(etileno-co-acetato de vinila)
FTIR	espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
HCl	cido clorídrico
KBr	brometo de potássio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NFC	negro de fumo condutor
NFC-Pani.DBSA	NFC aditivado com pani.DBSA
Pani	Polianilina
PAni.DBSA	PAni dopada com DBSA
PIC	polímeros intrinsecamente condutores
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PVC	poli(cloreto de vinila)
SEBS	estireno-b-etileno-ran-butadieno-b-estireno
TGA	Termogravimetria
TPU	poliuretano termoplástico
TSA	p-tolueno sulfônico
UV-vis	espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades elétricas e magnéticas semelhantes aos materiais condutores tem impulsionado avanços tecnológicos e industriais nas últimas décadas, sobretudo no setor eletro e eletrônico. Com o avanço desse setor é necessária a produção de materiais com a flexibilidade de polímeros, condutividade elétrica de condutores ou semicondutores e facilidade de processamento. Neste contexto, compósitos poliméricos condutores constituídos por uma matriz polimérica isolante e um material condutor ou semicondutor, tais como partículas de níquel, alumínio, prata, negro de fumo condutor (NFC), entre outros tem sido intensamente pesquisados por associar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros com as propriedades elétricas e magnéticas de um sólido condutor.

Por outro lado, os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) aguçaram a atenção dos pesquisadores a partir de 1977, quando Shirakawa teve a idéia de oxidar o poliacetileno com hexafluoreto de arsênio, produzindo um material orgânico com condutividade elétrica igual a do mercúrio à temperatura ambiente. As pesquisas com polímeros condutores aumentaram muito após os experimentos realizados por Shirakawa [1]. Entre os PIC, a polianilina (PAni) é um polímero condutor que apresenta estabilidade térmica, condutividade elétrica que pode ser controlada pelo seu estado de oxidação (dopagem), estabilidade ao ar e interessante comportamento eletroquímico e eletrocromático [2][3][4][5][6]. Entretanto, existem algumas limitações que dificultam o uso da PAni, bem como outros polímeros condutores, em larga escala industrial. Isto ocorre, porque estes materiais quando dopados, são insolúveis em muitos solventes orgânicos, apresentam baixa resistência mecânica e dificuldade de processamento por fusão. Uma maneira de contornar esta limitação é modificar o polímero condutor adicionando um polímero isolante, a partir da fabricação de blendas poliméricas. Estes materiais apresentam como estrutura uma matriz (em maior concentração volumétrica) do polímero isolante e uma fase constituída pelo polímero intrinsecamente condutor [7].

O desenvolvimento de blendas e compósitos poliméricos condutores de eletricidade tem atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa tanto pela sua importância científica para entender quais fatores são responsáveis pelas propriedades destes materiais, como em

aplicações tecnológicas, tais como em blindagem eletromagnética em componentes eletrônicos, dissipadores eletrostáticos, sensores de gás, adesivos condutores, sensores mecânicos, entre outros [8][9].

A incorporação de PANi e NFC em matrizes poliméricas tem como objetivo principal o desenvolvimento de misturas condutoras contendo a menor proporção possível do aditivo para preservar as propriedades mecânicas da matriz, minimizar problemas de processamento e diminuir custos. A concentração crítica de aditivos condutores em misturas com polímeros isolantes é conhecida como limiar de percolação, que indica a mudança de condutividade da mistura polimérica com o aumento da concentração de polímero condutor. O limiar de percolação depende fundamentalmente da concentração do aditivo, da viscosidade do meio e da interação entre matriz e a fase condutora. Os polímeros isolantes e os aditivos condutores devem apresentar um determinado grau de compatibilidade para produzir filmes flexíveis e com propriedades elétricas próxima ao aditivo condutor.

O uso de poliuretano termoplástico (TPU) como matriz é uma alternativa bastante interessante para produção de misturas condutoras de eletricidade com propriedade mecânica de um polímero de engenharia, facilmente processável e com propriedades que permitem a aplicação em revestimentos capazes de dissipar cargas de natureza eletrostática, revestimentos anti-corrosivos, adesivos condutores, blindagem eletromagnética, entre outras [10]. O TPU é um elastômero termoplástico que apresenta propriedades semelhantes a uma borracha sem a necessidade do processo de vulcanização.

Neste trabalho foram obtidas misturas físicas de TPU com diferentes aditivos condutores: i) PANi dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PANi.DBSA), ii) Negro de fumo condutor (NFC) aditivado com polianilina (NFC-PANi.DBSA) e iii) NFC, todos através de um misturador de dois cilindros (calandra). A condutividade elétrica, micrografia e absorção de ondas eletromagnéticas das misturas físicas de TPU com diferentes aditivos condutores foram avaliadas e comparadas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Preparar e caracterizar misturas físicas de poliuretano termoplástico com diferentes tipos de aditivos condutores.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar a PAni.DBSA, modificar o NFC e caracterizá-los utilizando as técnicas: i) condutividade elétrica, ii) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e no UV-vis, iii) análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- Investigar o efeito da concentração dos componentes e do aditivo condutor incorporado na matriz de TPU na condutividade elétrica e absorção de ondas eletromagnéticas de misturas físicas de TPU/PAni.DBSA, TPU/NFC e TPU/NFC-PAni.DBSA;

- Correlacionar a condutividade elétrica com microestrutura e possíveis interações existentes entre as fases presentes nas misturas estudadas através das técnicas de MEV e FTIR, respectivamente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)

Durante os últimos 30 anos, ocorreu um aumento significativo no número de pesquisas na área de polímeros intrinsecamente condutores (PIC) devido ao seu potencial em aplicações tecnológicas. Estes polímeros apresentam como estrutura, um sistema de duplas ligações conjugadas com π -elétrons, em que os elétrons podem ser removidos ou adicionados mediante a oxidação ou redução da cadeia polimérica, isto é, "retirando" elétrons (oxidação-tipo P) ou "adicionando" elétrons (redução-tipo N). Este processo é reversível e consiste em uma transferência de carga, que pode ser feita de forma química ou eletroquimicamente. O processo redox do sistema de elétrons π da cadeia polimérica é conhecido como dopagem.

A reação redox de polímeros conjugados pode promover uma condutividade elétrica da ordem de 10^3 S.cm^{-1} , sendo sua magnitude determinada pelo aumento da concentração de transportadores de carga (elétrons ou vacâncias) disponíveis para a condução e pela mobilidade (μ) dos mesmos [1][6]. Porém, para que esses transportadores de carga contribuam para a condutividade do polímero, a sua mobilidade se constitui em fator essencial. O processo oxidação-redução do sistema de elétrons π da cadeia polimérica pode ser feito através do uso de doadores (agente redutor) ou aceitadores de elétrons (agente oxidante). O polímero neutro é convertido em um complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor) [10][11].

A condutividade dos PICs pode variar conforme o método de obtenção do polímero e sistema de oxi-redução empregado, além de outras técnicas, que facilitam o transporte de elétrons ao longo da cadeia do polímero condutor [12][13].

Dentre os polímeros condutores descritos na literatura, os mais usados são o polipirrol, politiofeno, polianilina e seus derivados (Figura 01). Estes materiais são frequentemente utilizados devido à sua facilidade de síntese e estabilidade ambiental. O poliacetileno ainda é o

polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade dentre todos (10^5 S.cm^{-1}). Entretanto, por sua baixa processabilidade, infusibilidade, instabilidade ambiental e térmica, outros polímeros condutores vem sendo estudados [13].

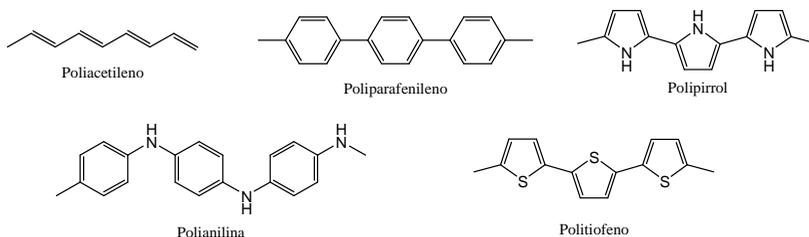


Figura 01 – Estrutura química de polímeros condutores em sua forma isolante.

3.2. Polianilina

A polianilina [IUPAC: poly(imino-1,4-phenylene)] tem atraído a atenção nas pesquisas devido a sua estabilidade ambiental, condutividade elétrica controlável e facilidade de síntese. A estrutura da unidade de repetição deste material no estado neutro está representada na Figura 02.

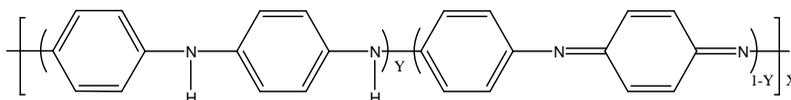


Figura 02 - Estrutura química, representada pela unidade de repetição da polianilina [14].

O valor de y pode variar continuamente entre 1, para o polímero completamente reduzido (contendo somente grupos amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente grupos imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos seguintes termos: leucoesmeraldina (com valor de $y=1$, carmelita pálida), protoesmeraldina ($y = 0.75$, violeta), esmeraldina ($y = 0.5$, azul-

violeta), nigralina ($y = 0.25$, azul escuro) e pernigranilina ($y = 0$, púrpura).

A PANi pode ser sintetizada eletroquimicamente ou quimicamente como em outros polímeros condutores. A síntese eletroquímica ocorre pela oxidação do monômero sobre um eletrodo de metal inerte (platina, vidro condutor, ouro) e oferece algumas vantagens em relação à síntese química de polímeros condutores, tais como: incorporação homogênea do agente dopante no polímero em crescimento, obtenção direta do polímero na forma de filmes e maior controle nos parâmetros de polimerização (densidade de corrente e voltagem). No entanto, este processo é limitado à produção em escala de laboratório.

No caso da dopagem química, a PANi na forma de base é adicionada em uma solução ácida, por exemplo, solução de ácido clorídrico (HCl), formando-se um sal polimérico que é constituído de um macro cátion e um contra íon (neste caso ânions cloreto). A polimerização química tem a grande vantagem de produzir polímeros condutores em escala industrial e em alguns casos podem-se obter polímeros de alta massa molar ponderal média na faixa de 20.000 a 100.000 g.mol^{-1} . A síntese química pode ser realizada pela oxidação direta da anilina em meio ácido (pH variando de 0 a 2) utilizando um agente oxidante.

O processo de polimerização química da anilina, Figura 03, ocorre por um mecanismo de polimerização em cadeia. Inicia com a perda de dois elétrons e um próton da anilina para formar um íon nitrênio (Etapa 01), que posteriormente ataca a anilina por substituição eletrofílica (Etapa 02). A propagação prossegue de forma semelhante pela oxidação da amina primária e o crescimento da cadeia polimérica (Etapa 03) seguido de substituição eletrofílica (Etapa 04).

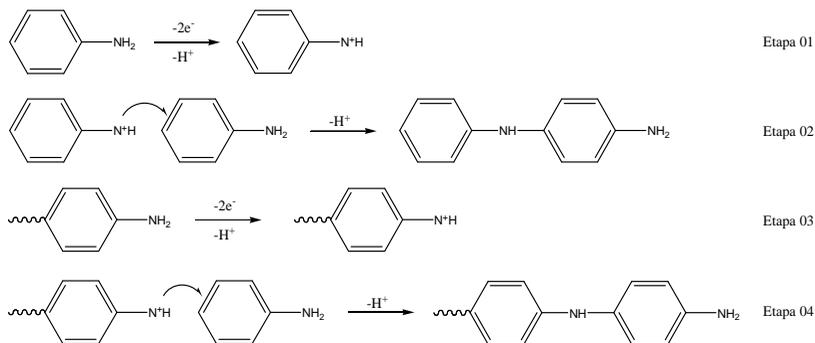


Figura 03 - Processo de polimerização da polianilina [15].

O processo ocorre de forma seqüencial até a formação de uma estrutura com carga positiva que é o sal de esmeraldina, Figura 04 [15].

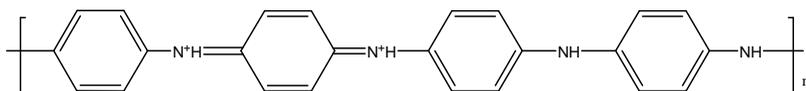


Figura 04 - Unidade de repetição do sal de esmeraldina.

O grau de protonação do polímero dependerá do seu estado de oxidação e do pH da solução ácida. A protonação dos grupos imina na base de esmeraldina pode resultar no aumento da condutividade em dez ordens de grandeza, levando à formação do sal de esmeraldina. Dentre os vários estados de oxidação da polianilina, geralmente o sal de esmeraldina apresenta o maior valor de condutividade [16].

Quando a base de esmeraldina é protonada, inicialmente é gerado o bipolaron que, a partir da transição (reação redox interna), passa a polarons paramagnéticos, como é ilustrado na Figura 05. O sal de esmeraldina é eletricamente condutor porque os polarons podem se mover através das ligações π , sendo denominados polarons deslocalizados. Uma vez que os polarons são cargas transportadoras de condutividade elétrica, sua concentração e mobilidade determinam a condutividade elétrica. Estudos sugerem que a protonação da PANi não é homogênea, ocorrendo a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes [17][18].

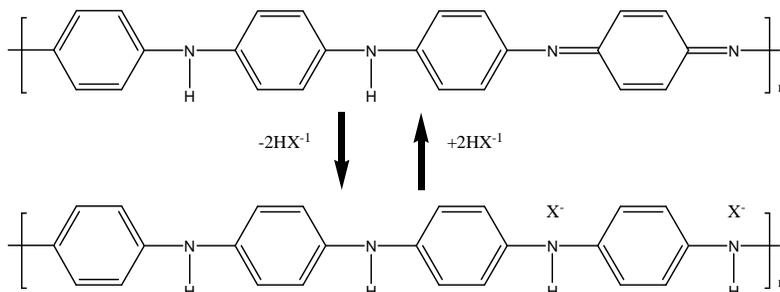


Figura 05 - Esquema da protonação da base de esmeraldina (polímero conjugado - estado isolante) em um meio ácido para a formação do sal de esmeraldina (estado condutor) [19].

A polianilina pode ser sintetizada quimicamente a partir da polimerização da anilina em meio de um ácido inorgânico (HCl ou H₂SO₄) com a utilização de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) como agente oxidante, segundo o método de MacDiarmid [20]. As polianilinas protonadas com ácidos inorgânicos, tais como: ácido clorídrico ou sulfúrico (PAni.HCl ou PAni.H₂SO₄, respectivamente) apresentam valores de condutividade elétrica entre 0,01 e 1 S.cm⁻¹, entretanto, esses sais de esmeraldina apresentam dificuldades de processamento por fusão e insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos [21].

Vários estudos são realizados com o objetivo de melhorar o processamento, estabilidade térmica e solubilidade dos polímeros condutores. Entre estes métodos se destaca a reprotonação da PAni com um ácido protônico funcionalizado. Nesse processo, o sal de esmeraldina (PAni.HCl ou PAni.H₂SO₄) obtido diretamente da polimerização é convertido em base de esmeraldina, a partir de sua desprotonação em meio básico. A base de esmeraldina é então misturada (reprotonada) mecanicamente ou em solução, com o ácido protônico funcionalizado [22][23]. Estes ácidos são geralmente denominados por H⁺(M⁻R), em que H⁺M⁻ é um grupo ácido protônico como o ácido sulfônico, ácido carboxílico e -R é um grupo orgânico. O próton do ácido protona a polianilina enquanto que o contra íon (M⁻R) é compatível com solventes orgânicos tais como o tolueno e clorofórmio conferindo solubilidade ao polímero condutor. Dopantes, tais como: p-tolueno sulfônico (TSA), canforsulfônico (CSA), poliestireno sulfonado e ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), Figura 06, promovem ao

mesmo tempo, dopagem, estabilidade térmica, solubilidade em vários solventes orgânicos, compatibilidade com polímeros isolante; e, em alguns casos, processabilidade por fusão. A condutividade alcançada para a polianilina dopada com estes agentes dopantes varia de 0,1 - 10 S.cm⁻¹ [16].

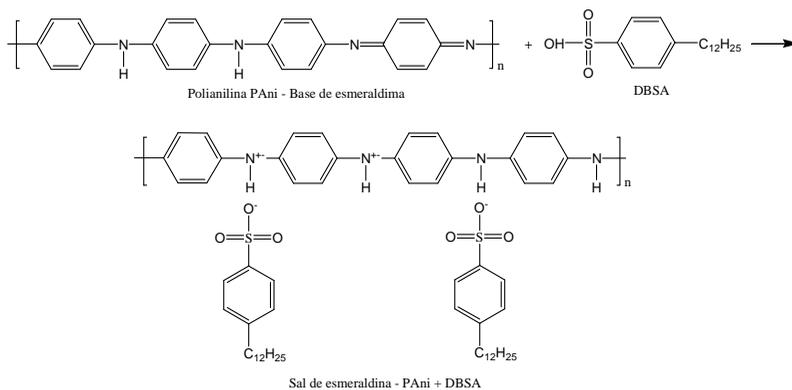


Figura 06 - Reação de protonação da base de esmeraldina para formar PANi-DBSA [21].

3.3. Aditivos Condutores: Negro de Fumo Condutor

Segundo a definição usual: “*carbon black*” é um nome genérico para um grupo de produtos industriais, constituídos de uma forma primária, as partículas de negro de fumo, que se organizam em cadeias chamadas agregados, que, por sua vez, são as menores unidades na qual o material se dispersa. Estes agregados, por fim, podem se juntar em formações maiores, chamados aglomerados [24][25].

O negro de fumo ou negro de carbono é a forma química do carbono praticamente puro, proveniente de óleo, subproduto do petróleo. É constituído por partículas finamente divididas, que são obtidas por decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos, conforme esquematizado na Figura 07. Apresenta-se sob a forma final de grânulos pretos, sendo utilizado

como pigmento, como agente de reforço ou agente condutor em diversos tipos de indústrias.

Pelo processo de produção adotado, o negro de fumo pode ser classificado [26]:

lampblack – negro de fumo produzido por combustão incompleta de petróleo ou resíduo de alcatrão de carvão;

channel black – negro de fumo de canal produzido através da queima de gás natural;

thermal black – negro de fumo térmico produzido pela decomposição térmica do gás natural;

furnace black – negro de fumo de fornalha;

acetylene black – negro de fumo de acetileno obtido da dissociação do acetileno em carbono e hidrogênio.

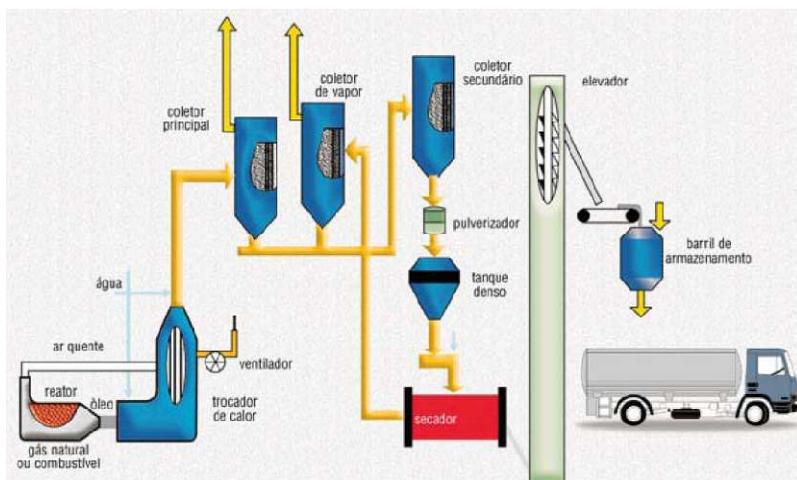


Figura 07 - Esquema ilustrativo da produção do negro de fumo [27].

A escolha do tipo de negro de fumo (Figura 08) a ser adicionado ao composto é basicamente feita tendo como referência dois parâmetros: propriedades desejadas dos artefatos; condições de processamento do composto, bem como, de conformação do artefato.

O tamanho da partícula e a estrutura do negro de fumo influenciam diretamente no critério de escolha, pois negros de fumo de finas partículas (20 a 40 nm) e alta estrutura são mais reforçantes,

entretanto de difícil incorporação ao composto, por outro lado, os negros de fumo de grande tamanho de partículas (320 nm) e baixa estrutura são mais facilmente incorporados, porém, menos reforçantes.

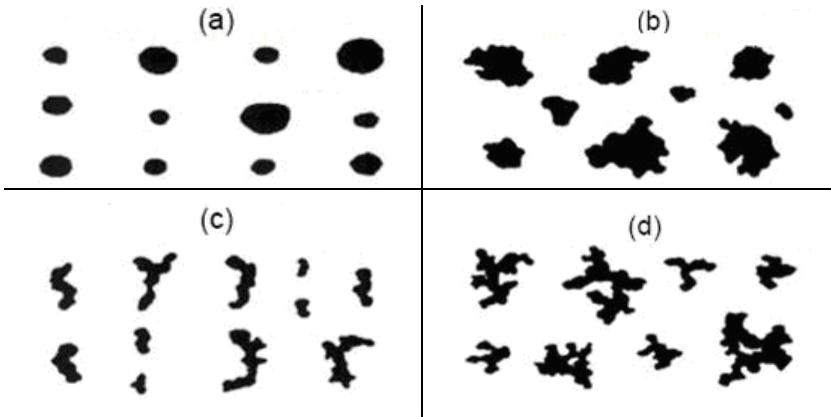


Figura 08 - Tipos de negro de fumo: a) esferoidal; b) elipsoidal; c) linear; d) ramificado [26].

A fusão de várias partículas primárias através de fortes forças eletrostáticas forma agregados primários estáveis (Figura 09), que permanecem como tais na mistura, por melhor que seja a dispersão. Esses agregados primários tendem a se agrupar formando aglomerados secundários ou estruturas secundárias que são ligados por forças de Van der Waals. Essa estrutura normalmente é destruída durante a preparação de um compósito, de tal forma que no caso de uma dispersão correta, as unidades de negro de fumo geralmente são os aglomerados primários [24]. As partículas do negro de fumo são geralmente de formato esférico e formadas por planos de grafite orientados aleatoriamente formando uma estrutura amorfa e tamanho médio de 300 nm.

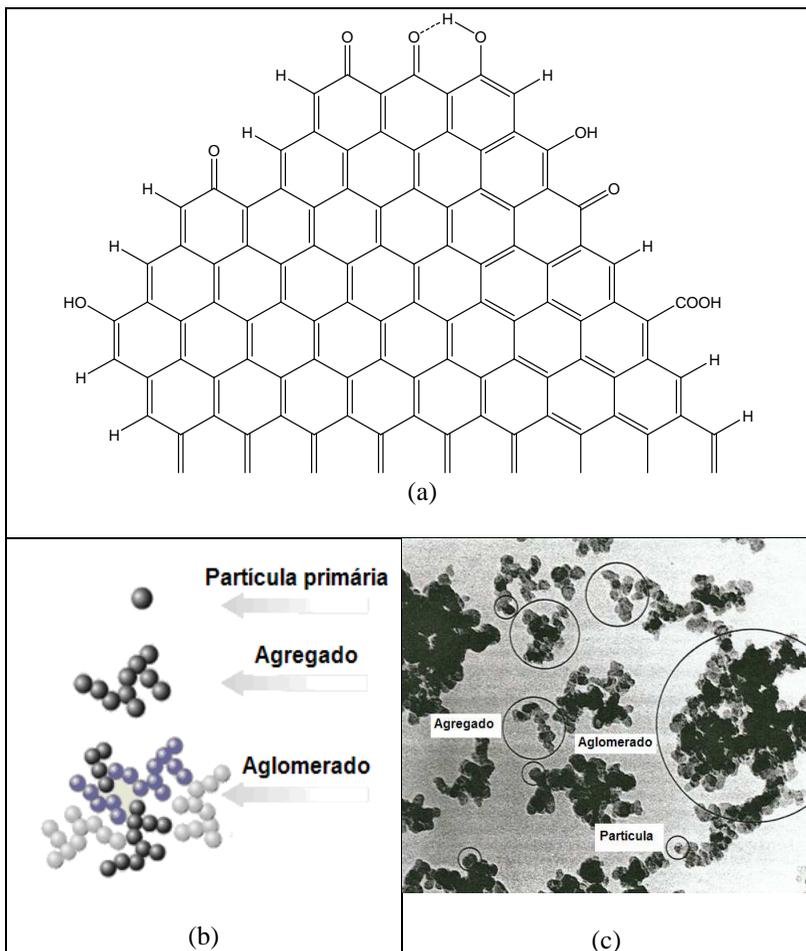


Figura 09 - (a) Estrutura química de um negro de fumo [26]; (b) partícula primária, agregado e aglomerado; (c) morfologia [28].

3.4. **Blendas e Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade**

Blendas e compósitos poliméricos condutores de eletricidade são misturas físicas constituídas por uma fase contínua do polímero isolante (em maior fração volumétrica) e uma fase dispersa de um material condutor. Estas misturas são denominadas de blendas condutoras de eletricidade quando o aditivo condutor usado é um polímero intrinsecamente condutor; caso a fase dispersa seja constituída por metais, negro de fumo condutor, grafite, nanotubos de carbono, fibras de carbono, e condutores/semicondutores orgânicos ou inorgânicos, denominam-se de compósitos poliméricos condutores [16][29][30][31].

As blendas e compósitos poliméricos podem associar a excelente processabilidade e propriedades mecânicas dos polímeros isolantes com o comportamento elétrico, óptico e magnético dos materiais semicondutores ou condutores e são promissoras, pois possibilitam a preparação de materiais com condutividade em uma larga faixa. As principais aplicações dos compósitos poliméricos e blendas condutores são: absorção da radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, adesivos condutores, sensores químicos, entre outros. Para as aplicações eletrônicas, pode-se utilizar uma variedade de polímeros como matriz (resina epóxi, silicone, poliamida, poliuretano, etc.). Normalmente para essas aplicações, podem ser incorporados na matriz dos compósitos, materiais inorgânicos como metal ou cerâmica, orgânico como negro de fumo, entre outros.

A primeira blenda de polímero condutor com polímero isolante foi inicialmente preparada através da polimerização eletroquímica do pirrol em um eletrodo de platina revestido com um filme de Poli(cloreto de vinila) (PVC) [32]. A partir de então, uma grande variedade de processos de preparação de misturas entre polímeros condutores e convencionais tem sido estudada.

Dentre as técnicas para a obtenção de compósitos e blendas poliméricas condutoras a mistura mecânica é uma das mais usadas para a produção de compósitos e blendas por apresentar maior produtividade, baixo custo e facilidade de obtenção. Este método consiste em misturar dois ou mais polímeros no estado sólido ou fundido. Pode-se utilizar extrusora ou reômetro de torque para a mistura de material no estado fundido e misturadores de dois cilindros (calandra) ou moinhos para materiais no estado sólido. Neste caso, a condutividade do produto

formado dependerá das propriedades reológicas, da concentração do polímero condutor, da viscosidade do meio, da morfologia da mistura e da compatibilidade entre os componentes da mistura física. As condições de processamento, tais como rotação da rosca, temperatura e contrapressão devem ser ajustadas de acordo com os componentes usados na mistura.

Polímeros isolantes tais como: poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), borracha natural, poli(estireno-b-etileno-ran-butadieno-b-estireno) (SEBS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA), entre outros, foram misturados com a PAni dopada com DBSA e com NFC em uma extrusora, misturador de dois cilindros (calandra) ou reômetro de torque de pequena capacidade de produção. Os valores de condutividade elétrica obtidos para estas misturas aproximam-se de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$, os quais foram medidos através do método padrão quatro pontas [17][33].

Nos compósitos e blendas de polímeros isolantes com negro de fumo e de polianilina, as partículas de negro de fumo ou polianilina tendem a formar caminhos condutores, que dependem da quantidade da carga utilizada. Em baixas concentrações de aditivo condutor, a resistividade das composições é essencialmente a do meio isolante. Com o aumento do teor de aditivo, um valor de concentração crítica é atingido, a partir do qual a resistividade começa a decrescer rapidamente, chamado limiar de percolação, devido à formação de um caminho condutor dentro da matriz isolante (Figura 10) [34][35]. O limiar de percolação deve ser o mais baixo possível de forma a preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, minimizar problemas de processamento e diminuir custos.

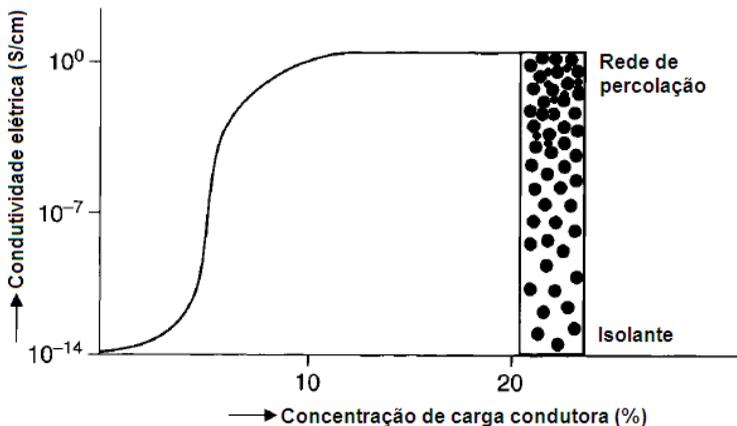


Figura 10 - Representação da dependência da conduktividade elétrica de um polímero condutor em função da concentração de carga condutora [36].

Em misturas de polímeros isolantes e condutores, utilizam-se ácidos prótonicos funcionalizados, tais como o DBSA, CSA, entre outros, os quais formam um complexo com o polímero intrinsecamente condutor e atuam como agente compatibilizante com o polímero isolante, promovendo maior dispersão da fase condutora na matriz isolante, reduzindo o limiar de percolação da blenda [38][39].

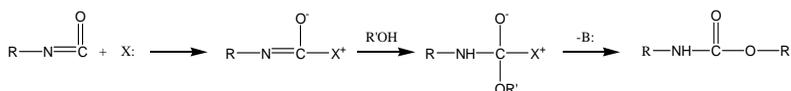
3.5. Poliuretano

3.5.1 – Obtenção

O desenvolvimento comercial dos poliuretanos surgiu a partir dos trabalhos de químicos Alemães na tentativa de contornar as patentes da Du Pont do nylon 6,6. Bayer e sua equipe de químicos foram capazes de produzir fibras de polímeros por reação entre di-isocianatos alifáticos e dióis alifáticos (glicóis). Os trabalhos posteriores resultaram na produção de produtos úteis usando hidroxilas poliméricas contendo compostos tais como poliésteres para formar borrachas, espumas, revestimentos rígidos e adesivos. Tais trabalhos transformaram o poliuretano na família mais versátil dos polímeros e seu nome deriva da

condição de sempre apresentar na cadeia principal do polímero o uretano ou carbamato (-NHCO-O-).

O uretano é formado pela reação de um isocianato com um álcool. A reação é formada por um ataque nucleofílico do álcool sobre a ligação carbono-nitrogênio do isocianato, como indicado na Figura 11 [40][41].



Onde X é um catalizador base (exemplo: uma amina terciária).

Figura 11 - Reação de formação do uretano [15].

A principal reação para a formação do poliuretano tem como reagentes o diisocianato, aromático ou alifático e o poliálcool como o etileno glicol. (Figura 12).

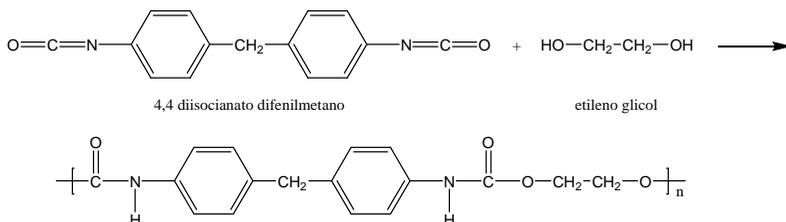


Figura 12 - Reação de formação do poliuretano [15].

Em muitos aspectos, essa reação que se assemelha à formação de poliésteres e poliamidas não é uma reação de condensação, mas envolve uma transferência de átomos de hidrogênio e, portanto, pode ser considerada como um exemplo de polimerização de reorganização [42].

Embora os primeiros poliuretanos fossem semelhantes ao mostrado na Figura 13, vários polímeros usados atualmente contêm muitas ligações, para além do grupo uretano. Devido a isso, hoje em dia o termo poliuretano é geralmente alargado a todos os complexos de produtos da reação de isocianatos e polióis.

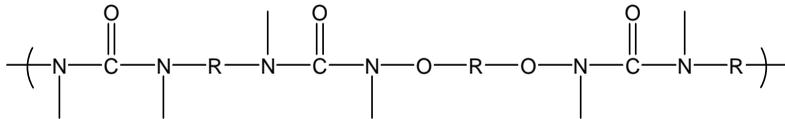


Figura 13 - Estrutura química dos primeiros tipos de poliuretanos [41].

3.5.2 – Poliuretano Termoplástico (TPU)

O poliuretano termoplástico (TPU) é uma importante forma de poliuretano utilizada nas mais variadas aplicações. É um copolímero em bloco constituído por segmentos de poliuretano rígidos e segmentos flexíveis, a base de poliéster ou poliéter [40]. A rigidez dos blocos de poliuretano é devido à cristalinidade e suas ligações de hidrogênio. Os domínios rígidos compreendem fases descontínuas menores dispersas na fase contínua formada por grandes blocos de domínios flexíveis provindos de diferentes cadeias de copolímeros. Os blocos rígidos atuam como se fossem ligações cruzadas “físicas” e são termicamente reversíveis. O resfriamento restabelece os domínios rígidos, e o copolímero de novo se comporta como um elastômero reticulado [43].

Elastômeros termoplásticos têm uma importante vantagem sobre elastômeros com ligações cruzadas porque não há necessidade de uma reação química de reticulação adicional, o que significa que a fabricação de objetos é realizada em equipamentos convencionais para termoplásticos. O TPU pode ser reciclado diversas vezes, no entanto, não é tão eficaz como os elastômeros quimicamente reticulados na resistência a solventes e na resistência à deformação a altas temperaturas.

O TPU é formado basicamente da reação de três componentes: Polioliol (cadeias longas), Diisocianato e glicól (cadeias curtas). A mistura destes reagentes tende a produzir, em condições apropriadas, copolímeros em bloco, como visto do mecanismo de reação exposto na Figura 14.

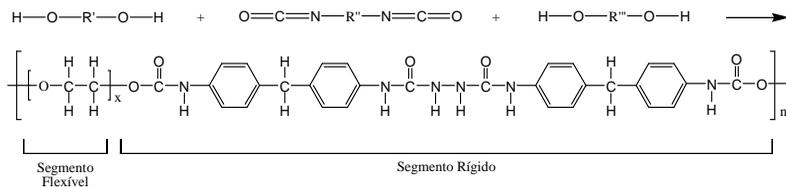


Figura 14 - Reação para formação da TPU, onde: R' representa a cadeia carbônica longa (poliol); R'' um anel aromático e R''' uma cadeia carbônica curta (glicol) [44].

Os polióis e as curtas cadeiras de glicóis reagem com o diisocianato através da poliadição para formar poliuretano linear. Os segmentos flexíveis são formados pela reação do poliol com o diisocianato. Da combinação do diisocianato com as cadeias curtas de glicól surgem os segmentos rígidos. Como R'' e R''' são pequenos e regulares ocorrerá alta atração entre os segmentos de poliuretano. Isso pode incluir ligações de hidrogênio. Além disso, os segmentos podem ser capazes de cristalizar.

O poliol utilizado pode ser de base poliéster ou poliéter e é o grande responsável pela grande influência sobre certas propriedades do PTU. O poliéster possui: alta resistência mecânica, alta resistência ao calor e alta resistência a óleos minerais. Já o poliéter possui: alta resistência à hidrólise, melhor flexibilidade a baixas temperaturas e resistência à degradação microbológica [44].

Para alterar ou melhorar algumas propriedades físicas do TPU é possível a utilização de alguns aditivos como: agentes anti-UV, retardantes de chama e plastificantes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes e solventes:

Anilina – Nuclear P.A.;

Resina TPU – BASF;

Ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) – SOLQUIM – Comércio e Representações de Produtos químicos LTDA;

Persulfato de Amônio – Nuclear P. A.;

Tolueno – Nuclear P.A.;

Ácido clorídrico – Nuclear P.A.;

Hidróxido de Amônio – Nuclear P. A.;

Acetona – Nuclear P. A.

4.2. Equipamentos

Foram usados os seguintes equipamentos:

Prensa com aquecimento elétrico - Schulz PHS 15t⁽¹⁾;

Injetora – Pic Boy⁽³⁾;

Calandra – M.H. Equipamentos⁽³⁾;

Peneira de laboratório - Retsch D, 42759 100 mesh⁽¹⁾;

Espectrômetro de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) – Varian Cary-3E.;

Analisador termogravimétrico - Shimadzu, TGA 50⁽²⁾;

Espectrômetro de absorção no infravermelho (FTIR) - Shimadzu, IRPrestige-21⁽²⁾;

Microscópio eletrônico de varredura (MEV)- PHILIPS XL 30;

Eletrômetro - Keithley Instruments, 6517⁽¹⁾;

Fonte de corrente - Keithley Instruments, 220⁽¹⁾;

Micrômetro - Mitutoyo 0-25 mm⁽¹⁾;

(1) Departamento de Engenharia Mecânica, PGMAT, UFSC;

(2) Departamento de Química, UFSC, Central de Análise;

(3) Empresa Cristal Master, Joinville.

4.3. Síntese da Polianilina

A polimerização da anilina por dispersão em meio orgânico foi realizada segundo o método de Österholm com algumas modificações [45]. A aparelhagem para a realização da síntese da polianilina foi: balão de três bocas, funil de adição e agitador mecânico. A anilina empregada foi previamente destilada e a temperatura do meio reacional foi mantida a 10°C.

Inicialmente foram realizadas sínteses com diferentes razões molares de agente oxidante, persulfato de amônio e anilina (APS/Ani). Estas reações consistiram em adicionar 1,0 mL (0,011 mol) de anilina, 40 mL de tolueno e 3,5 g (0,011 mol) de DBSA em um balão. Após 30 minutos, foram adicionados 2 mL de uma solução contendo uma quantidade pré-determinada de persulfato de amônio e água destilada. A reação foi mantida sob agitação a uma temperatura entre 5 a 10 °C, durante 6 horas. Finalizado o tempo de reação, a emulsão foi desestabilizada adicionando-a sobre metanol. O precipitado foi filtrado e lavado com metanol para eliminar o excesso de DBSA e as impurezas do agente oxidante.

A PANi.DBSA obtida foi seca a vácuo durante 48 horas e posteriormente moída em um almofariz. Para a determinação do rendimento da reação, a PANi.DBSA foi desprotonada (Figura 15), adicionando-a em uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de hidróxido de amônio sob agitação por 24h. Após este período a base de esmeraldina foi lavada com água destilada e seca a vácuo.

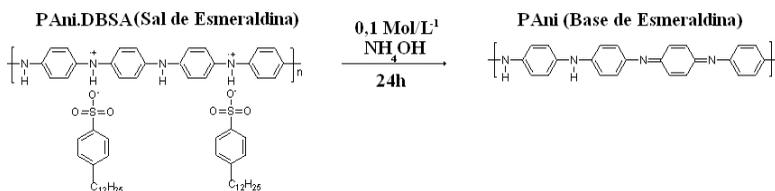


Figura 15 – Esquema ilustrativo da desprotonação da PANi.DBSA com hidróxido de amônio.

Depois de realizado o estudo da influência da razão molar sobre a condutividade elétrica e rendimento da reação, foi estabelecida uma rota de síntese padrão para a obtenção da polianilina que consistiu em

adicionar 15 mL (0,16 mol) de anilina, 750 mL de tolueno e DBSA 49 g (0,16 mol) no balão. Depois de 30 minutos de mistura, acrescentou-se 30 mL de solução aquosa de APS, 18,3 g (0,08 mol). A reação foi mantida sob agitação mecânica a uma temperatura entre 5°C e 10°C, durante 6 horas. A emulsão foi desestabilizada adicionando-a sobre metanol. O precipitado foi filtrado, lavado com metanol e seco a vácuo durante 48 horas e posteriormente moído em um almofariz.

4.4. Aditivção do Negro de Fumo Condutor com PAni.DBSA

A aditivção do negro de fumo condutor com polianilina (NFC-PAni.DBSA) foi realizada através da mistura de 15 g de NFC, 15 mL (0,16 mol) de anilina e 500 mL de tolueno em um balão sob agitação mecânica por 1 h. Após este procedimento, 49 g (0,16 mol) de DBSA em 250 mL de tolueno foram adicionados à mistura. Depois de 30 minutos de mistura, 30 mL de solução aquosa de APS 18,3 g (0,08 mol) foram adicionados no balão. As condições desta reação, bem como o método de purificação do NFC-PAni.DBSA foram iguais às da reação da PAni.DBSA.

4.5. Preparação das Blendas e Compósitos

O TPU ainda no formato de *pellet* passou por uma injetora a temperatura de 170 °C para formar uma massa fundida que auxiliou no processo de calandragem reduzindo o tempo necessário para fundir toda a massa de pellets. Inicialmente o TPU, que havia passado pela injetora, foi moldado na calandra e após 5 minutos de processamento a uma temperatura de 135 °C, a carga condutora foi incorporada e o processo de homogeneização durou mais 15 minutos. As misturas foram moldadas por compressão em uma prensa com aquecimento, Schulz PHS, a uma temperatura de 100 °C por 1 minuto, obtendo-se assim filmes de 0,25 a 0,5 mm de espessura.

No processo de calandragem foi observado que a processabilidade da mistura foi cada vez mais difícil à medida que foram acrescentadas maiores concentrações de aditivo condutor. Este fato foi verificado principalmente para as misturas de TPU/NFC. Desta

maneira, não foi possível manter as mesmas composições para todas as misturas. As concentrações dos componentes usados nas blendas e compósitos estão apresentadas na Tabela 01.

Tabela 01 - Composição das misturas físicas de TPU e aditivos condutores.

Razão em massa dos componentes usados na mistura, % m/m		
TPU/PAni.DBSA	TPU/NFC	TPU/PAni.DBSA-NFC
95/05	99/01	95/05
90/10	97/03	90/10
80/20	95/05	80/20
70/30	90/07	70/30

4.6. Caracterização da Polianilina, Blendas e Compósitos

4.6.1 - Determinação da Condutividade Elétrica

A condutividade superficial das amostras que possuem valores de condutividade superiores a 10^{-4} S.cm⁻¹ foi determinada pelo método padrão 4 pontas, utilizando-se um eletrômetro (Keithley Instr., 6517 Type System com fonte de corrente Keithley 224), conforme ilustrado na Figura 16.

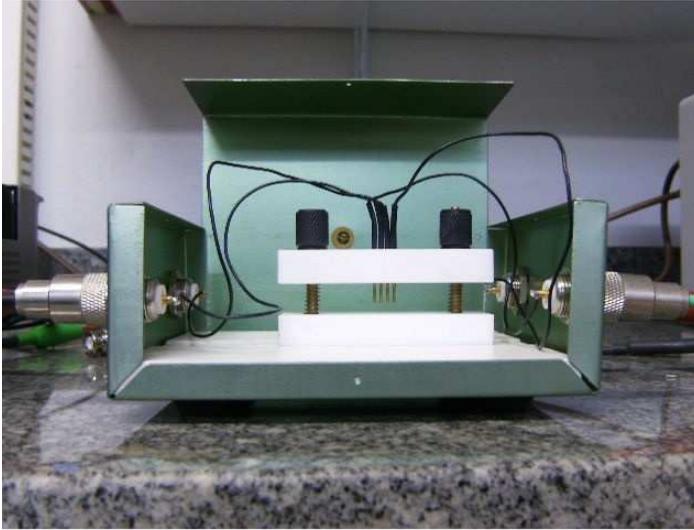


Figura 16 - Célula utilizada nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas.

Os valores de condutividade, expressos em valor médio e com desvio padrão, correspondem a média de pelo menos cinco medidas experimentais e foram obtidos a partir de dados experimentais de corrente elétrica e potencial aplicado conforme equação (1). Os corpos-de-prova para as medidas de condutividade elétrica da PAni.DBSA, NFC, PAni.DBSA-NFC foram preparados a partir do pó prensado.

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

onde:

σ = condutividade elétrica ($S.cm^{-1}$),

I = corrente elétrica (A)

V = potencial (V),

d = espessura da amostra (cm)

A condutividade volumétrica e superficial das amostras com valores de condutividade inferiores a $10^{-3} S.cm^{-1}$ foi determinada pelo

método padrão 2 pontas, utilizando-se um eletrômetro (Keithley, 6517 e célula de medida da Keithley 8009), conforme observado na Figura 17. Os valores de condutividade, expressos em valores médios e com desvio padrão, correspondem a médias de pelo menos cinco medidas experimentais e foram obtidos diretamente a partir do eletrômetro. Os corpos-de-prova para as medidas de condutividade elétrica das blendas e compósitos apresentaram variação de espessura entre 0,25 e 0,5 mm.



Figura 17 - Sistema utilizado para a medida padrão dois pontos, Eletrômetro e célula de medida Keithley mod. 8009.

4.6.2 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos polímeros e das misturas serão obtidos num equipamento Shimadzu, IR Prestige-21, com resolução de 4 cm^{-1} , na região entre 4000 e 500 cm^{-1} . As amostras dos polímeros condutores foram analisadas sob forma de pó, prensadas com brometo de potássio (KBr), enquanto que as misturas físicas foram analisadas utilizando-se um acessório de reflexão total atenuada (ATR).

4.6.3 - Espectrometria de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de relacionar a condutividade elétrica com PANi dopada com DBSA. As amostras de PANi.DBSA, PANi.DBSA-NFC foram analisadas no espectrofotômetro da Varian Cary-3E.

4.6.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura da temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidade na faixa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. Para a análise de termogravimetria foi utilizado equipamento da Shimadzu modelo TGA-50 sob ação do gás argônio.

4.6.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de PANi e NFC na forma de pó e das blendas e compósitos foram obtidas num microscópio eletrônico Phillips XL-50, com filamento de tungstênio como fonte eletrônica. As amostras foram recobertas com uma camada fina de ouro em um metalizador (ISI - D2 Diode Sputtering System).

4.6.6 – Absortividade Eletromagnética

As medidas de refletividade foram realizadas para as amostras de TPU contendo 3 e 5% de NFC, 20 e 30% de PANi e 10 e 20% de PANi/NFC, em guia de ondas, utilizando-se um gerador de sinais e analisador de redes modelo N5230C/PNA-L da Agilent Co. na faixa de frequências de 8,0 a 12,0 GHz.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Obtenção da PAni.DBSA e NFC-PAni.DBSA

Para preparar as misturas físicas de TPU com a PAni.DBSA e negro de fumo condutor aditivado com PAni.DBSA (NFC-PAni.DBSA), a partir da mistura mecânica em uma calandra foi necessário sintetizar a polianilina. Existem vários métodos de polimerização oxidativa da PAni.DBSA, entre estes, a polimerização da anilina (Ani) na presença de um surfactante aniônico, como o DBSA, uma vez que é possível obter a PAni.DBSA em uma única etapa.

Inicialmente, foi realizado um estudo para verificar a influência da razão de agente oxidante/monômero, persulfato de amônio e anilina (APS/Ani) na condutividade elétrica da PAni.DBSA e rendimento da reação, conforme observado na Figura 18. O rendimento da síntese em emulsão foi calculado a partir da razão da polianilina desprotonada (base de esmeraldina) e quantidade total de anilina utilizada na reação, como descrito no item 4.3.

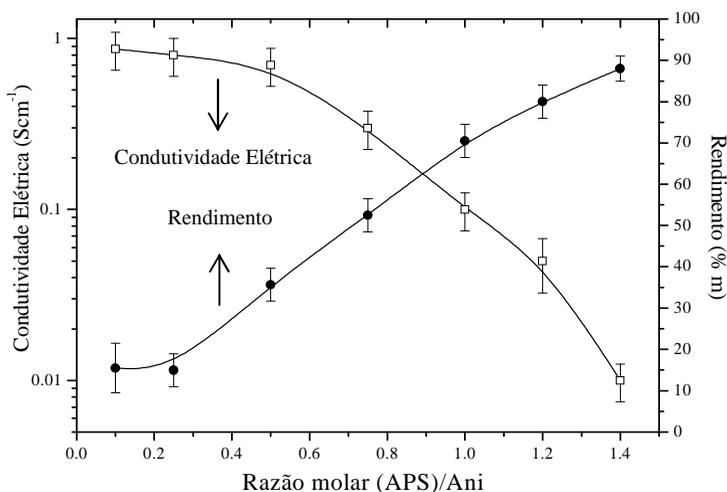


Figura 18 - Efeito da razão oxidante/monômero na condutividade elétrica da PAni.DBSA e rendimento da reação.

A condutividade elétrica e o rendimento da reação são influenciados pela razão molar oxidante/monômero empregada na síntese. O agente oxidante é consumido na etapa de iniciação de polimerização para formar o cátion radical, o qual se propaga, induzindo a reação de oxidação entre as cadeias em crescimento e a anilina. Para uma mesma quantidade de monômero, o aumento da concentração de agente oxidante normalmente resulta no maior número de cadeias em crescimento com menores massas molares. Segundo Gazotti et al. [46], um menor tamanho da cadeia polimérica pode resultar na redução da condutividade elétrica. Entretanto, o excesso de oxidante pode provocar a degradação da cadeia polimérica. Para o sistema reacional utilizado neste trabalho, a condutividade elétrica da polianilina se manteve na faixa de $0,67$ a $0,85 \text{ S.cm}^{-1}$ para razões molares de APS/Ani de $0,1$ e $0,5$, enquanto que para razões maiores que $0,8$ a condutividade diminuiu significativamente.

Os valores de condutividade elétrica e rendimentos para PAni.DBSA obtida em tolueno ou água reportados na literatura são similares aos resultados apresentados neste trabalho [47].

Baseado nestes resultados, decidiu-se utilizar a razão de persulfato de amônio/anilina de $0,5$ em que foi obtida maior condutividade elétrica com maior rendimento. As rotas sintéticas para a obtenção da polianilina e NFC-PAni.DBSA foram semelhantes ao reportado por Barra et al. [47], exceto para o último caso, em que foi adicionado inicialmente ao sistema uma certa quantidade de negro de fumo condutor. A Tabela 2 apresenta os resultados dos rendimentos e os valores da condutividade elétrica, densidade da PAni.DBSA e NFC-PAni.DBSA sintetizados em tolueno, bem como do NFC. A quantidade de PAni incorporada no NFC foi de aproximadamente 30% em massa.

Tabela 02 - Rendimento, densidade e condutividade elétrica da PAni.DBSA, NFC- PAni e NFC.

Amostras	Rendimento (%)	Condutividade (S.cm^{-1})	Densidade (g.cm^{-1})
PAni.DBSA	$36,3 \pm 0,5$	$0,67 \pm 0,21$	$1,33 \pm 0,27$
NFC-PAni.DBSA	$35,7 \pm 0,8$	$0,77 \pm 0,19$	$1,24 \pm 0,41$
NFC	-	$0,50 \pm 0,11$	$1,19 \pm 0,19$

5.2. Caracterização de Aditivos Condutores

5.2.1 - Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) é uma técnica bastante empregada na caracterização de polímeros intrinsecamente condutores, uma vez que é possível prever o comportamento elétrico, a partir de bandas de absorções características destes materiais. Observa-se, a partir da Figura 19-a que as bandas obtidas para a PAni.DBSA sintetizada com a razão molar de 0,5 (APS/Ani) estão em correspondência com o espectro típico de absorção na região do ultravioleta visível do sal de esmeraldina, conforme reportado na literatura [21][48]. O espectro apresenta bandas de absorção com máximos em aproximadamente 350 nm o qual é atribuído à transição π - π^* do anel benzóico, e bandas em 430 e 810 nm, relacionadas com as transições π -polaron do sal de esmeraldina. As bandas de absorção obtidas para a PAni.DBSA (430 nm, 810 nm) aparecem em comprimentos de onda maiores quando comparada com os reportados na literatura [17][49]. Isto sugere que a PAni.DBSA obtida neste trabalho possui um grau de protonação maior dos nitrogênios imina, o que implica um incremento no número de transportadores de carga (polarons) e maior deslocalização dos estados polarônicos.

No espectro da base de esmeraldina, Figura 19-b, são evidenciadas duas bandas de absorção, a primeira em 330 nm é atribuída à transição associada aos elétrons π do anel benzênico deslocalizados sobre os átomos de nitrogênio, transição π - π^* [50]. A segunda banda aparece em torno de 640 nm que é atribuída à excitação do orbital molecular HOMO, orbital molecular ocupado de mais alta energia, a um orbital molecular LUMO, orbital molecular desocupado de mais baixa energia [51]. Segundo relatos na literatura, o desaparecimento das bandas em 430 e 810 nm e o aparecimento da banda em 640 nm, após o tratamento da amostra de PAni.DBSA em hidróxido de amônio, evidenciam a conversão do sal de esmeraldina (PAni.DBSA) para a PAni desprotonada (base de esmeraldina) [17][49].

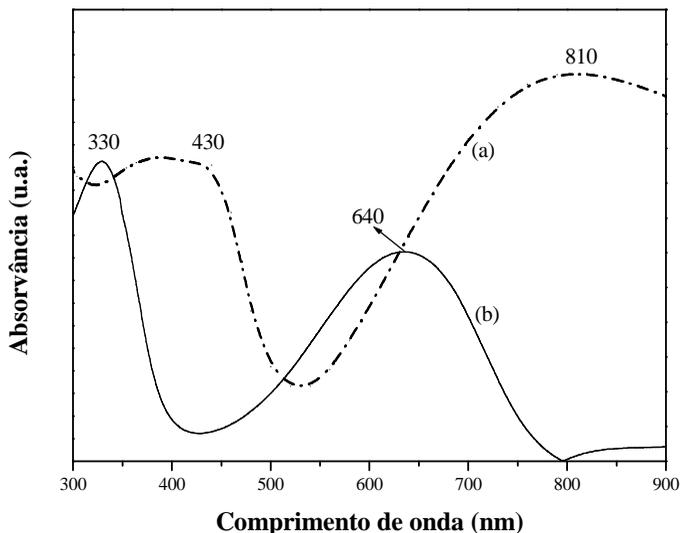


Figura 19 - Espectro de UV-Visível da: a) PANi.DBSA (sal de esmeraldina) e b) base de esmeraldina.

A Figura 20 apresenta os espectros de UV-Visível das amostras de PANi.DBSA, NFC-PANi.DBSA e NFC. O NFC-PANi.DBSA exibe comprimentos de onda máximos em 420 e 770 nm também relacionadas com as transições π -polaron na formação do sal de esmeraldina. Esta redução do comprimento de onda para a polianilina presente no NFC sugere que ocorreu uma redução do grau de protonação em relação à PANi.DBSA pura. O NFC não apresentou bandas de absorção no UV-vis, porém, é importante destacar que houve dificuldades para obter uma dispersão estável de NFC em tolueno.

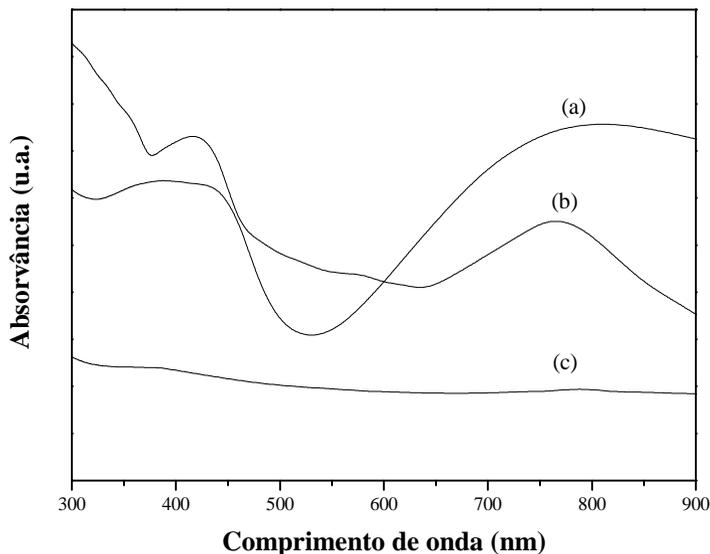


Figura 20 - Espectro de UV-Visível da: a) PAni.DBSA, b) NFC-PAni.DBSA e c) NFC.

5.2.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 21 apresenta os espectros de infravermelhos da PAni.DBSA, NFC-PAni.DBSA e NFC. Nos espectros de FTIR, observa-se que todas as amostras apresentaram uma banda em 3440 cm^{-1} característica da presença de grupos -OH .

O espectro de absorção no FTIR obtido para a PAni.DBSA apresenta as bandas de vibração características do sal de esmeraldina, corroborando com os resultados observados na espectroscopia na UV-vis. De acordo com o assinalamento realizado, as bandas em torno de 1462 e 1580 cm^{-1} estão associadas ao estiramento do anel aromático, sendo a banda atribuída a 1580 cm^{-1} correspondente ao anel quinóide, e a de 1462 cm^{-1} ao anel benzóide. Segundo a literatura [52], a presença de uma banda larga e intensa ao redor de 1150 cm^{-1} no sal de esmeraldina é associada à condutividade elétrica e ao grau de deslocalização eletrônica na polianilina. Esta banda não pode ser claramente distinguida no espectro da PAni.DBSA, pois em 1130 cm^{-1}

observa-se uma banda larga de SO_2 [53], que se sobrepõe com a banda em 1150 cm^{-1} .

O NFC apresentou uma banda em 1624 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ presente neste material, enquanto que o NFC-PAni.DBSA apresenta bandas de absorção características da PAni.DBSA e NFC puros, sem ocorrer nenhum deslocamento relativo dos grupos presentes nestes materiais. As principais bandas dos aditivos condutores de absorção estão relacionadas na Tabela 03.

Tabela 03 - Principais bandas de absorções e suas atribuições dos espectros da PAni.DBSA, NFC-PAni.DBSA e NFC.

Nº	PAni. DBSA	NFC- PAni. DBSA	NFC	Atribuições
1	3440	3440	3440	Estiramento dos grupos -O-H ou NH livre (no caso da PAni.DBSA e NFC-PAni);
2	1580	1624	1624	Estiramento de $\text{C}=\text{C}$ do anel quinóide para a PAni.DBSA; Estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ presente no NFC e NFC-PAni;
3	1462	1462	-	Estiramento de $\text{C}=\text{C}$ do anel benzênico;
4	1284	1284	-	Estiramento dos grupos C-N de aminas aromáticas.
5	1130	1130	-	Deformação dos grupos de $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ do DBSA
6	810	810	-	Deformação angular fora do plano do grupo -C-H do anel aromático

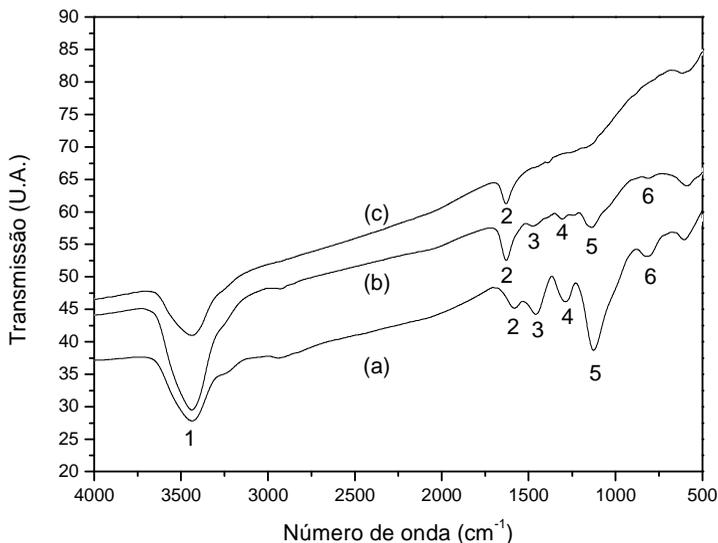


Figura 21 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos aditivos condutores: a) PANi.DBSA, b) NFC-PANi.DBSA e c) NFC.

5.2.3 - Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA, da PANi.DBSA, NFC-PANi.DBSA e NFC são mostradas na Figura 22 apresentando três estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio até 100 °C é caracterizado pela eliminação de oligômeros e água. A PANi.DBSA apresentou perda de massa de 10% abaixo de 100 °C devido à dificuldade de secar a amostra, pois, como verificado no estudo da morfologia, este material possui uma estrutura porosa. A presença de DBSA livre na amostras de PANi.DBSA, conforme observado em trabalhos anteriores, também contribui para a absorção de umidade [54]. Desta forma, a dificuldade de se remover o DBSA livre após sua síntese resulta na absorção de umidade. A decomposição entre 230 °C e 460 °C é atribuída principalmente à degradação térmica do DBSA; a partir de 460 °C, ocorreu uma perda gradativa de massa, indicando a degradação da cadeia principal da PANi, com resíduo final a 880 °C de 32% em massa que está atribuído ao material reticulado.

Para o NFC-PAni.DBSA, também é observado três estágios de perda de massa, o primeiro abaixo de 100 °C (5 % de perda em massa) devido a eliminação de água, o segundo entre 230 °C e 460 °C devido a degradação do DBSA e a partir de 460 °C a degradação da cadeia da PAni, com resíduo final de 48% em massa.

No NFC foi constatado uma perda de massa constante com resíduo de 88% em 88 °C.

A partir dos resíduos das amostras, foi possível verificar que a concentração de PAni.DBSA incorporada foi de aproximadamente 70% em massa. Considerando-se a razão molar teórica de PAni/DBSA, a quantidade total de PAni presente no NFC-PAni.DBSA foi de aproximadamente 25% em massa. Este resultado está próximo ao encontrado pela análise gravimétrica discutida anteriormente.

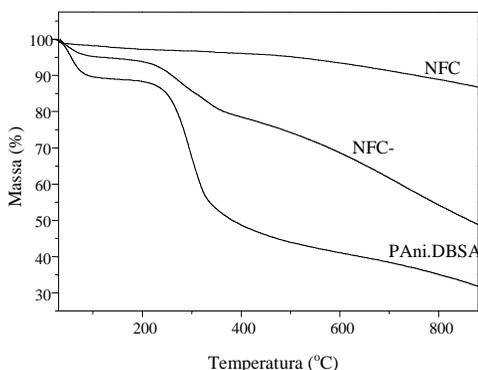


Figura 22 - Curvas de TGA da PAni.DBSA, NFC-PAni.DBSA e NFC.

5.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 23 apresenta as micrografias dos pós de PAni.DBSA, NFC-PAni.DBSA e NFC. A PAni.DBSA apresenta aglomerados porosos com diversas formas e tamanho médio de 50 µm. Para maiores aumentos, nota-se que as partículas de PAni.DBSA são esféricas, com diâmetro médio de 0,7 µm (Figura 23-D). Estas microestruturas são similares às relatadas na literatura que descreve a presença de aglomerados, os quais constituídos por partículas esféricas [17].

Nas micrografias do NFC-PAni.DBSA (Figura 23-B) e NFC (Figura 23-C) é possível notar a presença de aglomerados com tamanhos em torno de 8 μm e 16 μm , respectivamente. Para aumentos maiores, observam-se que estes aglomerados são mais compactos do que à PAni.DBSA. Segundo a literatura, as partículas do negro de fumo condutor possuem diâmetros médios de 10nm os quais estão aglomerados [56][56].

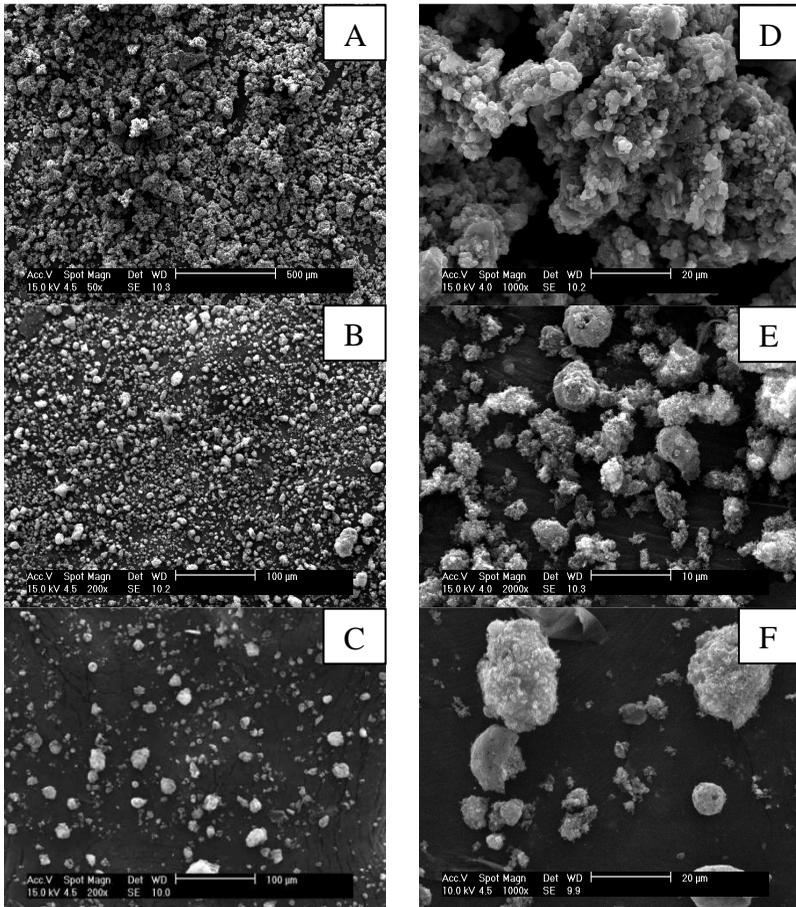


Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos aditivos condutores: (A),(D) PAni.DBSA; NFC-PAni.DBSA (B),(E) e NFC (C),(F).

5.3. Caracterização de Blendas e Compósitos

5.3.1 - Condutividade Elétrica das Misturas Físicas de TPU

A Figura 24 apresenta a variação da condutividade elétrica das amostras de TPU/PAni.DBSA, TPU/NFC-PAni.DBSA e TPU/NFC em função do aumento da concentração aditivos condutores (m/m).

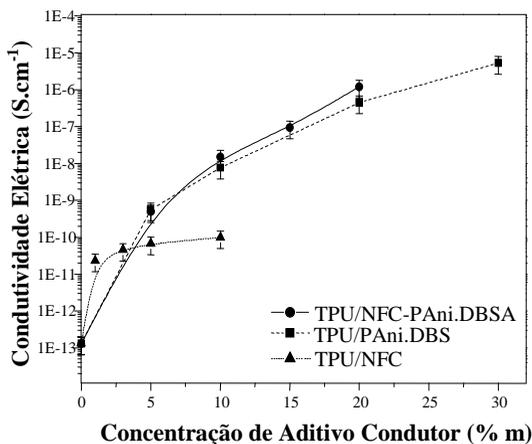


Figura 24 - Logaritmo da condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor.

Para as misturas contendo PAni.DBSA e NFC-PAni.DBSA observa-se um aumento de condutividade elétrica de 8 e 7 ordens de grandeza, respectivamente, quando comparadas com a matriz de TPU. Este comportamento pode ser explicado pela teoria da percolação [58]. O aumento da condutividade elétrica da mistura está associado à mudança da microestrutura do material que depende da interação entre o aditivo condutor e a matriz. Abaixo de uma concentração volumétrica crítica do aditivo condutor, a fase condutora está completamente dispersa e distribuída na matriz e, portanto, a condutividade elétrica da mistura está limitada por barreiras à passagem de transportadores de cargas de um aglomerado de aditivo condutor para outro (Figura 25-a).

Acima do limiar de percolação, ocorre a coalescência da fase dispersa, formando-se uma rede condutora que é responsável pelo aumento da condutividade elétrica na mistura (Figura 25-b).

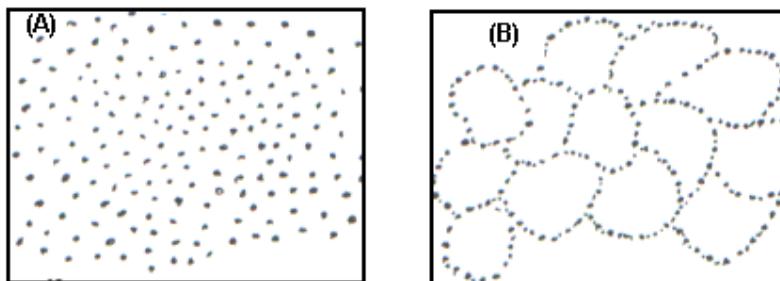


Figura 25 - Esquema representativo da distribuição do aditivo condutor em uma matriz polimérica: (a) antes e (b) depois do limiar de percolação [58].

O comportamento observado para as curvas de percolação das misturas estudadas neste trabalho pode ser atribuído à natureza do aditivo condutor utilizado. No caso da PANi.DBSA e TPU/NFC-PAni.DBSA, existe uma certa quantidade de DBSA livre que atua como agente plastificante. A plastificação da matriz de TPU é menor a baixas concentrações de PANi.DBSA ou TPU/NFC-PAni.DBSA devido à pequena quantidade de DBSA livre presente no sistema, dificultando assim a dispersão das partículas e/ou aglomerados de PANi.DBSA ou NFC-PAni.DBSA, o que favorece a aglomeração das mesmas na matriz de TPU. Com o aumento da concentração dos aditivos condutores, a matriz de TPU torna-se mais plastificada, facilitando assim a dispersão e distribuição das partículas e/ou aglomerados na matriz, de maneira a formar caminhos condutores na matriz isolante.

Surpreendentemente os compósitos de TPU/NFC apresentaram um aumento de condutividade elétrica de apenas duas ordens de grandeza quando comparado ao TPU puro. Este fato pode ser atribuído à dificuldade de dispersar e distribuir as partículas e/ou aglomerados na matriz de TPU, uma vez que a taxa de cisalhamento do processo de calandragem ($1 \text{ a } 10 \text{ s}^{-1}$) é bem inferior ao do processo de extrusão ($10 \text{ a } 1.000 \text{ s}^{-1}$) [59]. Outro fator importante que contribuiu para os resultados apresentados para o sistema TPU/NFC é a dificuldade de plastificação da matriz no processo de calandragem.

A partir do gráfico ilustrado na Figura 24, utilizando-se equações clássicas da teoria da percolação, foi possível calcular o limiar de percolação para as blendas. Segundo a teoria da percolação, a condutividade (σ) da mistura é relacionada com a fração volumétrica do polímero condutor (f) pela equação 2 [60].

$$\sigma_f = c(f - f_p)^t \quad (2)$$

onde: f = fração volumétrica do aditivo condutor na mistura;

f_p = fração volumétrica do aditivo no limiar de percolação;

t = expoente crítico que representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação;

A partir da curva de $\log \sigma$ em função do $\log (f - f_p)$ foi determinada a fração volumétrica de polímero (f_p) correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico (t) da mistura. As Figuras 26 a, b e c ilustram as curvas de $\log \sigma$ em função do $\log(f - f_p)$ para misturas estudadas neste trabalho. Os valores do limiar de percolação f_p e do expoente crítico t para as misturas estudadas estão apresentados na Tabela 04.

Tabela 04 - Limiar de percolação e t obtido a partir das curvas X para cada mistura TPU.

Blendas	Limiar (f_p) (m/m)	t	R
TPU/PAni.DBSA	5,0	3,6	0,99
TPU/NFC-PAni.DBSA	4,6	4,1	0,99

As misturas de TPU/PAni.DBSA e TPU/NFC-PAni.DBSA apresentaram baixo limiar de percolação desejável para não diminuir drasticamente as propriedades mecânicas do TPU. Os valores de t observados para as misturas se desviam dos valores previstos pela teoria da percolação clássica (1,6 a 2,0). Segundo Barra et al. [60] os valores de t na faixa de 2,0 a 4,0 podem ser atribuídos à percolação múltipla proposta por Levon et al [58]. Não foi possível determinar os valores de f_p e t para as misturas de TPU/NFC uma vez que este sistema apresentou um comportamento não esperado (aumento de condutividade elétrica apenas em duas ordens de grandeza).

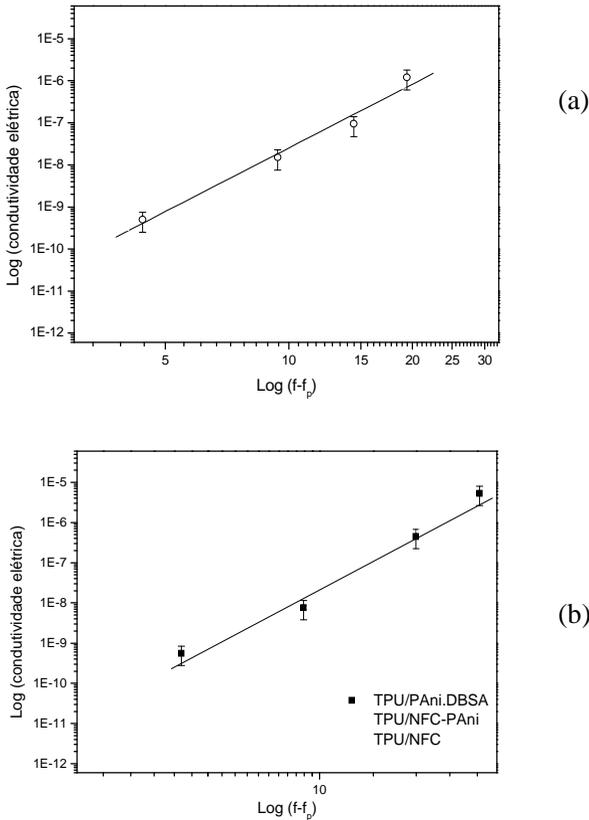


Figura 26 - Logaritmo da condutividade elétrica em função do log (f-f_p) (m/m): (a) TPU/Pani.DBSA e (b) TPU/NFC-PAni.

5.3.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho do TPU, TPU/PAni.DBSA, TPU/NFC-PAni.DBSA e TPU/NFC, 90/10 (m/m) para todas as misturas, estão apresentados na Figura 27. As principais absorções do TPU estão apresentadas na Tabela 05. Os espectros das misturas

demonstram a existência das bandas características dos componentes puros na blenda.

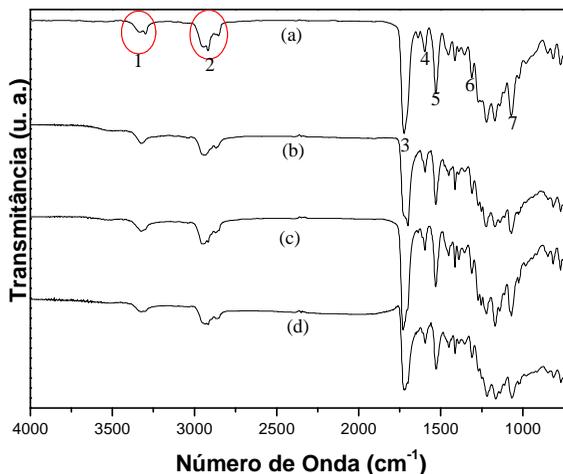


Figura 27 - Espectroscopia de infravermelho do (a) TPU, (b) TPU/PAni.DBSA, (c) TPU/NFC-PAni.DBSA e (d) TPU/NFC.

Tabela 05 - Atribuições das principais absorções do espectro de TPU.

Nº	(cm ⁻¹)	Atribuições
1	3300	Deformação do grupo (-N-H) de amida (H ligado)
2	2941 e 2860	Deformação assimétrica de grupos CH ₂
3	1727-1700	Deformação axial do grupo -C=O;
4	1597	Deformação axial do grupo -N-H, amina secundária;
5	1529	Deformação axial do grupo -C=C- do anel benzênico;
6	1413	Deformação axial do grupo -C-C- do anel;
7	1169-1068	Deformação axial do grupo -C(=O)-O-

As interações específicas entre os componentes das blends e compósitos poliméricos podem ser avaliadas por infravermelho, através da observação do deslocamento de bandas características. Desta maneira, os espectros de FTIR na região de 2000 a 1600 cm⁻¹ das

amostras de TPU, misturas físicas e aditivos condutores foram analisados separadamente, conforme observado na Figura 28.

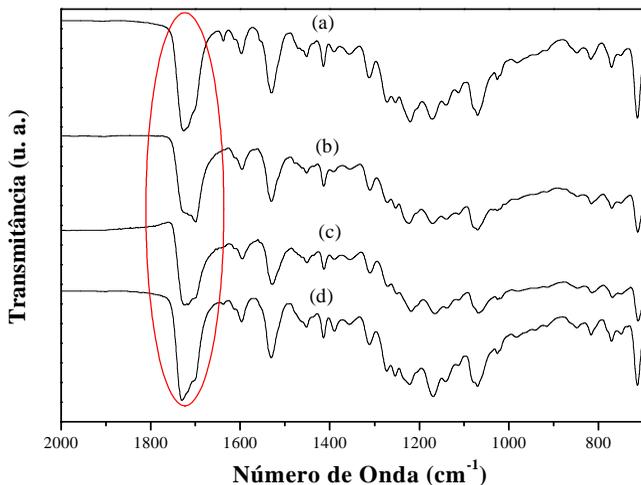


Figura 28 - Espectroscopia de infravermelho do (a) TPU, (b) TPU/PAni.DBSA, (c) TPU/NFC-PAni.DBSA e (d) TPU/NFC.

Os espectros não apresentam deslocamentos para a carbonila $1730\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ do TPU e também não é possível verificar deslocamentos de bandas relativas aos grupos NH da polianilina. Entretanto, pode ser observado que houve uma mudança de intensidade das bandas na região assinalada em vermelho, conforme evidenciado na Figura 28.

Estudos com blendas de TPU/PAni.DBSA confirmam que existem interações envolvendo o grupo carbonila do poliuretano com a amina da polianilina [61]. O TPU apresenta na região de 1730 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} carbonilas livres e não ligada (Figura 29).

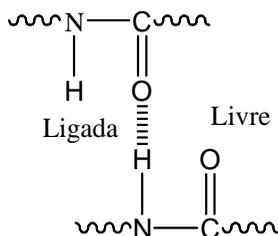
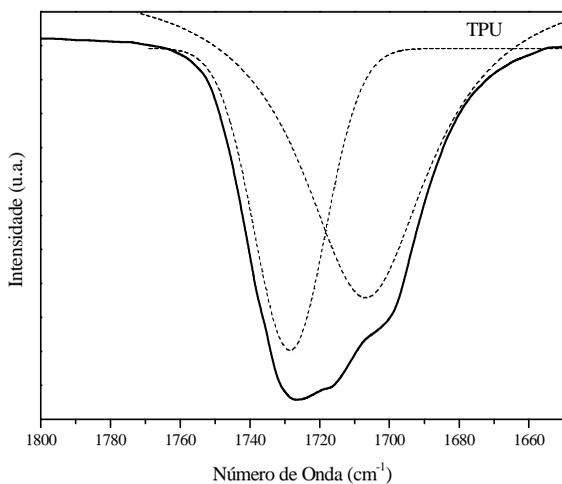
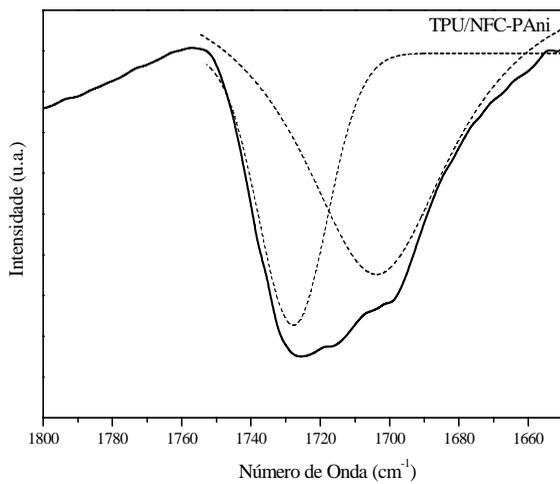
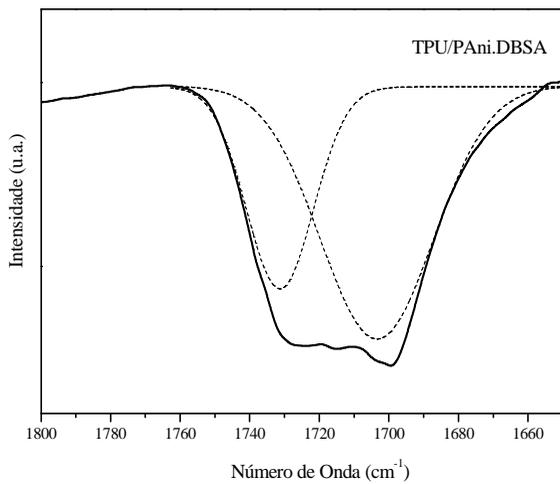


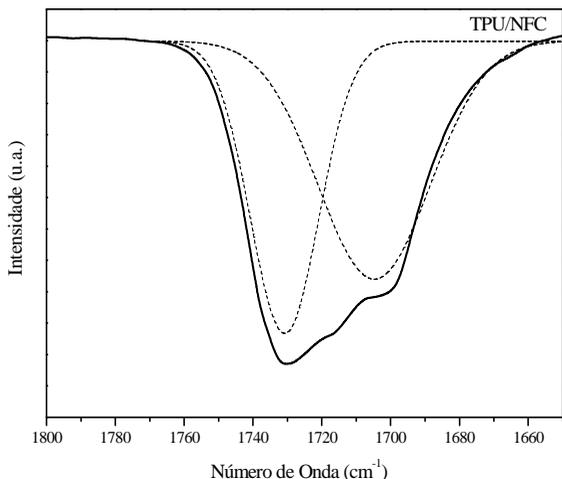
Figura 29 – Representação da carbonila ligada/livre das moléculas de TPU.

Para verificar se realmente existem interações intermoleculares entre a carbonila do TPU com grupos amina da polianílica, foi feita a deconvolução calculada pelo modelo de Gauss dos espectros das amostras nesta região, conforme ilustrado na Figura 30.



(a)





(d)

Figura 30 – Deconvolução calculada a partir do modelo de Gauss dos espectros das amostras de (a) TPU, (b) TPU/PAni.DBSA, (c) TPU/NFC-PAni.DBSA e (d) TPU/NFC. Todas as misturas possuem a mesma fração em massa (10%).

Observa-se que para a blenda polimérica de TPU/PAni.DBSA ocorre uma inversão na intensidade das bandas de 1730 e 1710 cm^{-1} , isto é, com a incorporação de polianilina na matriz de TPU, o número de carbonilas livres diminui, aumentando assim as carbonilas ligadas. Este fato sugere que existe uma interação entre as moléculas de TPU e polianilina, concordando com os resultados apresentados por outros trabalhos [54][61]. Entretanto, não foi possível evidenciar mudanças significativas destas bandas para os compósitos, sugerindo que não existe uma interação efetiva entre a matriz e a fase dispersa.

5.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das misturas mostram a distribuição do aditivo condutor na matriz TPU (Figura 31). Para as blendas de TPU observa-se uma fratura dúctil enquanto que para as misturas fratura frágil, conforme esperado para compósitos e blendas contendo partículas condutoras de eletricidade. A partir desta técnica

não foi possível evidenciar caminhos condutores formado pelo contato entre as partículas do aditivo condutor. Porém, notou-se um maior tamanho médio de aglomerados para o sistema TPU/NFC (8 μm) e menor distribuição e dispersão dos aglomerados do NFC do que para as misturas de TPU/PAni.DBSA e TPU/NFC-PAni.DBSA, 1,3 e 2 μm , respectivamente.

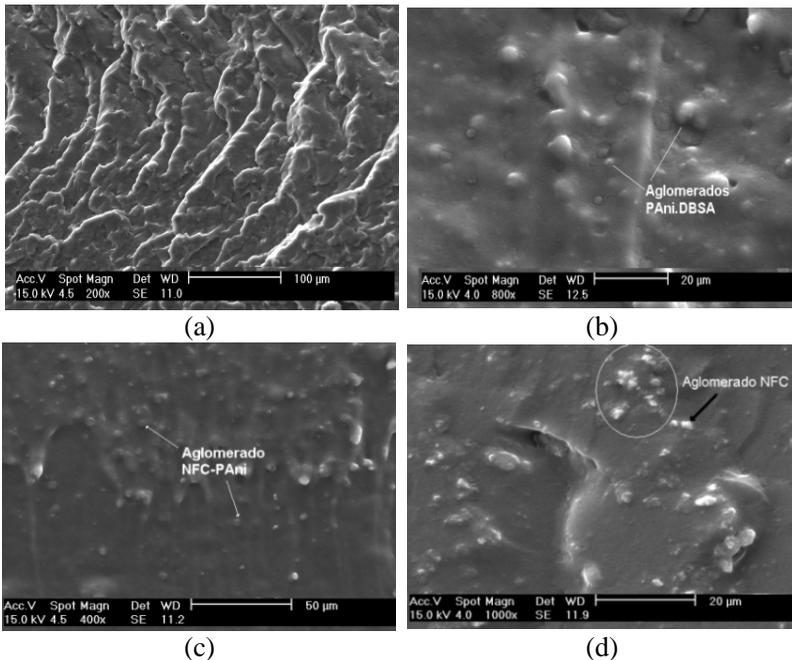


Figura 31 - MEV do (a) TPU, (b) TPU/PAni.DBSA (80/20), (C) TPU/NFC-PAni (80/20) e (d) TPU/NFC (90/10).

5.3.4 - Absorção de Radiação Eletromagnética

A Figura 32 apresenta os resultados obtidos nas medidas de absorção da radiação eletromagnética, na faixa de 8,0 a 12,0 GHz, que foram realizadas para os compósitos e blendas de TPU contendo os seguintes percentuais: NFC (3 e 5), PAni.DBSA (20 e 30) e NFC-PAni.DBSA (10 e 20). A performance na blindagem tem como base a

eficiência absorptiva do seu agente condutor que está diretamente relacionado com o tipo de dopante e/ou método de síntese e obtenção do polímero condutor, além da sua dispersão na matriz a fim de formar ramais condutores [61][63][64].

Comparando os resultados das misturas, observa-se que as blendas apresentaram melhores resultados de absorção, provavelmente devido ao efeito de absorção de ondas eletromagnéticas deste aditivo. Outro efeito que pode ser observado é o aumento da absorção de ondas eletromagnéticas com o aumento da concentração dos aditivos condutores. Para os sistemas contendo PAni.DBSA e NFC-PAni.DBSA observa-se um incremento de 6 e 22 %, respectivamente, na absorção da radiação incidente situada na frequência de 10 GHz. Já o compósito com 7% de NFC apresentou aumento de 3% na absorção da radiação na frequência de 11,9 GHz comparado ao compósito com 5% de NFC.

Os resultados obtidos na absorção da radiação eletromagnética para as blendas condizem com valores obtidos na literatura [64][66][67]. Nos compósitos a baixa atenuação pode ser relacionada à natureza do aditivo e a baixa condutividade obtida no NFC (10^{-9} S.cm⁻¹).

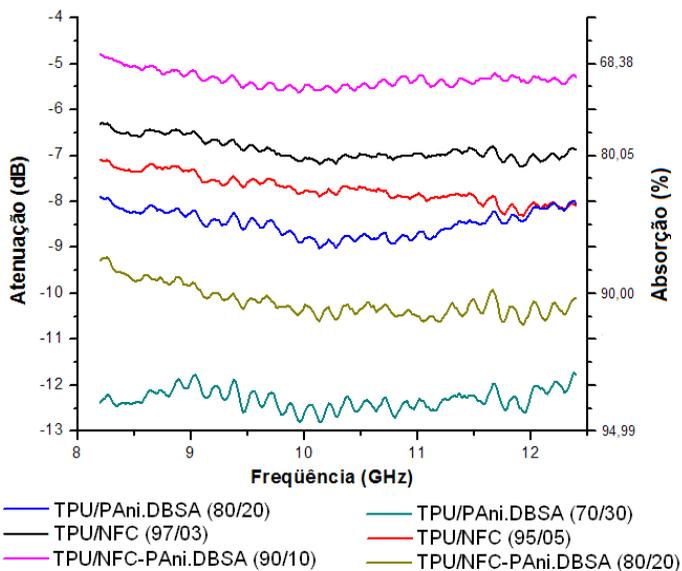


Figura 32 - Curvas de atenuação na faixa de 8-12 GHz para blendas de TPU/PAni.DBSA, TPU/NFC-PAni.DBSA e compósitos de TPU/NFC.

6. CONCLUSÕES

A razão molar de persulfato de amônio e anilina (APS/Ani) exerceu influência significativa nos resultados de condutividade elétrica e rendimento da reação da PAni.DBSA. A polianilina sintetizada em tolueno com a razão de APS/Ani de 0,5 apresentou maior valor de condutividade elétrica (da ordem de $0,67 \text{ S.cm}^{-1}$) e rendimento de 36 %. O NFC-PAni.DBSA sintetizado neste trabalho apresentou concentração de aproximadamente (70/30) (m/m). As análises de espectroscopia no infravermelho e UV-visível confirmaram que a PAni.DBSA e PAni.DBSA presente no NFC aditivado estão na forma de sal de esmeraldina (estado de oxidação de maior condutividade elétrica).

O tipo de aditivo condutor utilizado na preparação de misturas físicas com o TPU altera a condutividade elétrica, limiar de percolação, absorção de radiação eletromagnética e morfologia da blenda. As curvas de percolação para as blendas mostraram que menores limiares de percolação e maiores condutividades elétricas são alcançadas quando utilizada a PAni.DBSA. Análises morfológicas demonstraram que a distribuição e dispersão das partículas de PAni.DBSA e NFC-PAni.DBSA com menores tamanhos na matriz de TPU é mais favorecida do que o NFC. Este comportamento pode ser atribuído a presença de moléculas livres de DBSA que atua simultaneamente como agente de protonação e plastificante, conferindo ao sistema maior condutividade elétrica da PAni e favorecendo a dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz polimérica.

Análises de FTIR e absorção de radiação eletromagnética confirmaram que existe interação entre a PAni.DBSA com a matriz de TPU e as blendas de TPU/PAni.DBSA apresentaram capacidade de absorver radiação eletromagnética em 94% na faixa de 8 a 12 Hz. No caso dos compósitos poliméricos, não foi possível verificar interações entre a fase dispersa e a matriz a partir da espectroscopia de FTIR. Os compósitos de NFC apresentaram menores valores de absorção de radiação eletromagnética, provavelmente devido a natureza do aditivo e baixa condutividade elétrica ($10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugeridos alguns trabalhos e análises que venham a complementar esse trabalho:

- Realizar estudos utilizando misturador tipo banbury para comparar com resultados obtidos nesse trabalho;
- Avaliar comportamento da temperatura de mistura nas propriedades de condutividade elétrica e resistência mecânica;
- Obter amostras com diferentes tipos de TPU para observar se há influência do mesmo sobre as propriedades elétricas das amostras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J.. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**. Pennsylvania, p. 578-589. 1977.
- [2] – SCROSATI, B.. Electrochemical properties of conducting polymers. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 1-17, 1988.
- [3] – BOTTER, W; SILVEIRA, E. N.; ARAUJO, O. A.; DEZZOTI, M.. VI International macromolecular colloquium, 1994, Gramado. **Preparation and Morphology of Electrically Conductive Poly (dimethylsiloxane)-Polyaniline Composite**. v.1, p. 111-113, 1994;
- [4] – CHINN, D.; DUBOW, J; LIESS, M.; JOSOWICZ, M.; JANATA, J.. Comparison of chemically and electrochemically prepared polyaniline: Films. 1. electrical properties. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 7, n. 8, p. 1504-1509, 1995;
- [5] – SAUNDERS, B. R.; FLEMING, R. J.; MURRAY, K. S.. Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrole films, particularly those containing transition-metal complexes as counteranions. **Chemistry of Materials**, Victoria, v. 7, n. 6, p. 1082-1904, 1995;
- [6] – IROH, J. O.; SU, W.. Characterization of the passive inorganic interphase and polypyrrole coatings formed on steel by the aqueous electrochemical process. **Journal of Applied Polymer Science**, New Jersey, v. 71, p. 2075-2086, 1999;

- [7] – SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R.. **Handbook of Conducting Polymers**. 3. ed. Arizona: CRC Press, 2007.
- [8] – NOVÁK, I.; KRUPA, I.; CHODÁK, I.. Relation between electrical and mechanical properties in polyurethane/carbon black adhesives. **Journal of Materials Science Letters**. London, v. 21, n. 13, p. 1039-1041, 2002.
- [9] – STRÜMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J.. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**. Baden-Dättwil, v.3, n.4, p. 329-346, 1999.
- [10]– CASSIGNOL, C.; CAVARERO, M.; BOUDET, A.; RICARD, A.. Microstructure-conductivity relationship in conducting polypyrrole/epoxy composites. **Journal of Polymers**, Oxford, v. 40, n. 5, p. 1139-1151, 1999.
- [11]– TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSÉN, O.; YLÄSAARI, S.. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1, p. 1333-1334, 1997.
- [12]– BARCIA, F. L.; SOARES, B. G.. VII Congresso Latino Americano de Polímeros, 2000, Havana. **Estudo comparativo entre tenacificação e modificação de resina epoxidica com PBLH**. p. 276, 2000.
- [13]– BAGHERI, R.; WILLIAMS, M. A.; PEARSON, R.A.. Use of surface modified recycled rubber particles for toughening of epoxy polymers. **Polymers Engineering and Science**, New jersey, v. 37, n. 2, p. 245-251, 1997.
- [14]– ARAÚJO, O. A.. **Síntese e caracterização de compostos eletricamente condutores de silicóna/polipirrol e silicóna/polianilina**. 2001. 1 v. Dissertação (Mestrado) - UFG, Goiânia, 2001.
- [15]– ODIAN, G.. **Principles of Polymerization**. 4. ed. New York: Marcel Dekker, 2004.

- [16]– MATTOSO, L. H. C.. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**. São Carlos, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [17]– BARRA, G. M. O.. **Preparação e caracterização de polianilina e sua mistura com copolímeros de etilenoacetato de vinila**. 2001. 1 v. Tese (Doutorado) - IMA, Rio de Janeiro, 2001.
- [18]– SHERMAN, R. D.; MIDDLEMAN, L. M.; JACOBS, S. M.. Electron transport processes in conductor-filled polymers. **Polymer Engineering and Science**, New Jersey, v. 23, n. 1, p. 36-45, 1983.
- [19]– PRON, A.; RANNOU, P.. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymer Science**. Grenoble, v. 27, n. 1, p. 135-190, 2002.
- [20]– MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; SOMASIRI, N. L. D.; EPSTEIN, A. J.. **In Conducting Polymers**. Dordrecht: Reidel Pub, 1985.
- [21]– TSOTRA, P.; FRIEDRICH, K.. Thermal, Mechanical, and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 143, n. 2, p. 237-242, 2004.
- [22]– IKKALA, O. T.; LINDHOLM, T. M.; RUOHONEN, H.; SELÄNTAUS, M.; VÄKIPARTACK, J.. Phase behavior of polyaniline/dodecyl benzene sulphonic acids mixture. **Synthetic Metals**, Porvoo, v. 69, p. 135-136, 1995.
- [23]– YONG, C.; SMITH, P.; HEEGER, A. J.. Counterion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. **Synthetic Metals**. Santa Barbara, v. 48, p. 91-97, 1992.
- [24]– DONNET, J. B.; BANSAL, R. C.; WANG, M. J.. **Carbon Black: Science and Technology**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1993.

- [25]– CABOT. **Carbon Black for Plastics Applications**. 2006. CD-ROM.
- [26]– **REVISTA BORRACHA ATUAL**. São Paulo, n. 33, 2001.
- [27]– **REVISTA BORRACHA ATUAL**. São Paulo, n. 45, 2003.
- [28]– NORMAN, D. T.. **Vanderbilt Rubber Handbook**. Rubber grades carbon blacks. 13 ed. New York: R. T. Vanderbilt, 1990.
- [29]– JIANG, J.; LI, L.; ZHU, M.. Polyaniline/magnetic ferrite nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Reactive & Functional Polymers**. Jinhua, v. 68, n. 1, p. 57-62, 2008.
- [30]– DIAS, J. C.; MARTIN, I. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C.. Refletividade de fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**. São José dos Campos, v. 18, n. 1, p. 24-33, 2005.
- [31]– HAN, X.; WANG, Y-S.. Studies on the synthesis and microwave absorption properties of Fe₃O₄/polyaniline FGM. **Physica Scripta**. Chengdu, v. 129, n. 1, p. 335-339, 2007.
- [32]– DE PAOLI, M. A.; WALTMAN, R. J.; DIAZ, A. F.; BARGON, J.. An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and polyvinyl chloride. **Journal of Polymer Science**. São Carlos, v. 23, p. 1687-1698, 1985.
- [33]– SANTOS, M.A.; MATTOSO, L. H. C; DEFÁCIO, R.; AVLYANOV, J.. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos, v. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.
- [34]– SOARES, B. G.; FERREIRA, A. J. B.; CAMARGO JR., S.. Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo.

- Polímeros: Ciência e Tecnologia.** São Paulo, v. 8, n. 1, p.61-66, 1998.
- [35]– KARÁSEK, L.; MEISSNER, B.; ASAI, S; SUMITA, M.. Percolation concept: polymer-filler gel formation, electrical conductivity and dynamic electrical properties of carbon-black-filled rubbers. **Journal of Polymers.** Tokyo, v. 28, p. 121-126, 1996.
- [36]– N. N.. **Elektroaktive organische materialien, in neue chancen durch neue stoffe, schriftenreihe des fonds der chemischen industrie.** 2. ed. Frankfurt: A. M., 1986.
- [37]– NARKIS, M.; ZILBERMAN, M; SIEGMANN, A.. On the “curiosity” of electrically conductive melt processed doped-polyaniline/polymer blends versus carbon-black/polymer compounds. **Polymers for Advanced Technologies.** Haifa, v. 8, n. 8, p. 525-528, 1996.
- [38]– JIA, V.; TCHOUDAKOV, R.; SEGAL, E.; JOSEPH, R.; SIEGMANN, A.. Electrically conductive composites based on epoxy resin with polyaniline-DBSA fillers. **Synthetic Metals.** Haifa, v. 132, n. 3, p. 269-278, 2003.
- [39]– LU, J.; MOON, K-S.; KIM, B-K.; WONG, C. P.. High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications. **Polymer.** Atlanta, v. 48, n. 6, p. 1510-1516, 2007.
- [40]– BRYDSON, J. A. **Plastics Materials.** 7. Ed. Oxford: Butterworth, 1999.
- [41]– ODIAN, G.. **Principles of Polymerization.** 4. ed. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [42]– PEACOCK, A.; CALHOUN, A.. **Polymer Chemistry: Properties and Applications,** 1. ed. Cincinnati: Harsner Gardner, 2006.
- [43]– MANSON, J.. A.; SPERLING, L. H.. **Polymer Blends and Composites,** 1. ed. New York: Plenum Press, 1976.

- [44]– BASF. Elastollan. **Literature**. Literatura sobre TPU. Disponível em: <www.elastollan.com>. Acesso em: 04 setembro 2009.
- [45]– ÖSTERHOLM, J-E.; CAO, Y.; KLAVETTER, F.; SMITH, P.. Emulsion polymerization of aniline. **Polymer**. Porvoo, v. 35, n. 13, p. 2902-2906, 1994.
- [46]– GAZOTTI, W. A. J; DE PAOLI, M. A.. High yield preparation of a soluble polyaniline derivative, **Synthetic Metals**. Campinas, v. 80, n. 3, p. 263-269, 1996.
- [47]– BARRA, G. M. O.; LEYVA, M. E.; GORELOVA, M. M.; SOARES, B. G.; SENS, M.. X-Ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid as a function of the synthetic method. **Journal of Applied Polymer Science**. Rio de Janeiro, v. 80, n. 4, p. 556-565, 2001.
- [48]– LASKA, J.. Conformation of polyaniline in polymer blends. **Journal of Molecular Structure**. Kraków, v. 701, n. 1-3, p. 13-18.
- [49]– VICENTINI, D. S.. **Preparação e caracterização de blendas de polianilina/poliuretano termoplástico Condutoras de Eletricidade**. 2006. Dissertação (Mestrado) – UFSC, Florianópolis, 2006.
- [50]– MOREIRA, V. X.. **Desenvolvimento de misturas condutoras de resina epoxídica e polianilina**. 2005. Tese (Doutorado) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [51]– FLEMING, I. **Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions**. 1. ed. New York: Wiley, 1976.
- [52]– KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L.. **Polyaniline: A Polymer With Many Interesting Intrinsic Redox States**. Singapore, v. 23, n. 2, p. 277-324, 1998.
- [53]– HABA, Y; SEGAL, E; NARKIS, M; TITELMAN, G.I.; SIEGMANN, A.. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion. **Synthetic Metals**. Haifa, v. 106, n. 1, p. 59-66, 1999.

- [54]– VICENTINI, D. S.; BARRA, G. M. O.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A. T. N.. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity. **European Polymer Journal**. Florianópolis, v. 43, n. 10, p. 4565-4572, 2007.
- [55]– ZUCOLOTTI, V.; GREGÓRIO F., R.; AVLYANOV, J.; MATTOSO, L. H. C.. Influência de negro de fumo modificado com polianilina na estrutura de compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos, v. 12, n. 3, p. 213-219, 2002.
- [56]– MARTINS, A. F.; NAPOLITANO, B. de A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p.147-152, 2002.
- [57]– STAUFFER, D.; AHARONY, A.. **Introduction to Percolation Theory**. 2. ed. London: CRC Press, 1984.
- [58]– LEVON, K.; MARGOLINA, A.; PATASHINSKY, A. Z.. Multiple percolation in conducting polymer Blends. **Macromolecules**. New York, v. 26, n. 15, p. 4061-4061, 1993.
- [59]– BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A.. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- [60]– BARRA, G. M. O.; JACQUES, L. B.; ORÉFICE, R. L.; CARNEIRO, J. R. G.. Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers. **European Polymer Journal**. Belo Horizonte, v. 40, n. 9, p. 2017-2023, 2004.
- [61] – RODRIGUES, P. C.. **Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada**. 2004. 102 p. Tese (Doutorado) – UFPR, Curitiba, 2004.
- [62] – FOLGUERAS, L. C.; NOHARA, E. L.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C.. Dielectric microwave absorbing

material processed by impregnation of carbon fiber fabric with polyaniline. **Material Research**. São José dos Campos, v. 10, n. 1, p. 95-99, 2007.

- [63] – MAKELÄ, T.; PIENIMAA, S.; TAKA, T.; JUSSILA, S.; ISOLATO, H.. Thin polyaniline films in EMI shielding. **Synthetic Metals**. Espoo, v. 85, n. 1-3, p.1355-1336, 1997.
- [64] – TRIVEDI, D. C.; DHAWAN, S. K.. Shielding of electromagnetic interference using polyaniline. **Synthetic Metals**. v. 59, n. 2, p. 267-272, 1993.
- [65] – 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**. São Carlos, v. 10, n. 3, p. 130-137, 2000.
- [66] – PINHO, M. S.. Avaliação do desempenho de materiais absorvedores de radiação eletromagnética por guia de ondas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, p. 23-26, 1999.
- [67] – BISCARO, 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 microondas (8-12 GHz). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos, v. 12 n. 4, p. 318-327, 2002.