

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

Luiz Gustavo Ecco

**EFEITO DO SURFACTANTE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-  
QUÍMICAS DE BLENDA TPU/PPy**

Florianópolis

2011



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

Luiz Gustavo Ecco

**EFEITO DO SURFACTANTE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-  
QUÍMICAS DE BLENDA TPU/PPy**

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

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

Co-orientador(a): Prof.<sup>a</sup>, Dr.<sup>a</sup> Bluma Guenther Soares

Florianópolis

2011

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

E17e Ecco, Luiz Gustavo

Efeito do surfactante nas propriedades físico-químicas de  
blendas TPU/PPy [dissertação] / Luiz Gustavo Ecco ;  
orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra. –  
Florianópolis, SC, 2011.  
82 p.: il., grafs., tabs.

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

Inclui referências

1. Engenharia de materiais. 2. Polipirrol. 3. Condutividade  
elétrica. 4. Dispersão. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira.  
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Luiz Gustavo Ecco

## **EFEITO DO SURFACTANTE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BLENDA TPU/PPy**

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

Florianópolis, 02 de Março de 2011.

---

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.Sc.  
EMC/UFSC  
Coordenador do PGMAT

---

Prof., Guilherme M. de O. Barra  
Dr. Eng.  
EMC/UFSC  
Orientador

---

Prof.<sup>a</sup>, Bluma Guenther Soares.  
Dr. QMC.  
IMA/UFRJ,  
Co-orientadora

### **Banca Examinadora:**

---

Prof. Alfredo Tiburcio Nunes Pires.  
QMC/UFSC

---

Prof. Carlos Renato Rambo.  
EEL/UFSC

---

Prof.<sup>a</sup> Cláudia Sayer. Dr. Eng. – Membro Externo  
ENQ/UFSC



*Ao Sr. Jandyr, à Dona Stela e ao Preto*



## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, representado por seus coordenadores, professores e colaboradores que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho;

À CAPES, pelo apoio financeiro da bolsa de mestrado;

Aos professores membros da banca examinadora, por suas contribuições;

Gratidões especiais ao professor Guilherme Barra, pela orientação durante o período de pesquisas, pelo apoio e incentivo nos momentos de dúvidas e, principalmente, por ser exemplo tanto como ser humano como profissional à minha pessoa.

À professora Bluma Soares, pela disponibilidade e suporte técnico durante a realização de experimentos na UFRJ, bem como aos seus alunos Mateus M. Cossa e Anderson Schettini;

Às equipes de pesquisa do laboratório CIMJECT - EMC/UFSC, POLIMAT – QMC/UFSC e LCP – ENQ/UFSC, pelo apoio técnico na realização de experimentos;

Gratidões especiais aos colegas de laboratório, Daliana Muller, André Kerwhald, Karine Kaffer, Gabriel Cunto, Eduardo Pires, Silvia Ramôa, Claudia Merlini, Gabriel Targa, Bruna Rosa, Tiago Cardoso, Diogo Ito, Maurício Del Prato, Jaqueline Mandelli, Adriana Silveira, pelo suporte técnico, convivência e amizade;

À equipe de Futebol de Salão da UFSC, em nome dos treinadores João F. Neto e Pedro Medeiros além de seus atletas, pelo exemplo através do esporte e pela disciplina ensinada. Certamente, pela determinação em representar a instituição UFSC com fervor, em diversos torneios universitários;

À minha família e amigos.



*“...na mudança de postura a gente fica mais seguro,  
na mudança do presente a gente molda o futuro.”*

Gabriel o Pensador



## RESUMO

O desenvolvimento de blendas poliméricas semicondutoras tem impulsionado avanços tecnológicos e industriais nas últimas décadas, sobretudo no setor eletroeletrônico. O polipirrol (PPy) é um polímero intrinsecamente condutor (PIC) que tem sido incorporado em várias matrizes poliméricas por apresentar estabilidade térmica, facilidade de síntese e condutividade elétrica que pode ser controlada pelo seu estado de oxidação. Neste trabalho, polipirróis foram obtidos a partir da polimerização química oxidativa do pirrol com agentes surfactantes apropriados. Estas amostras foram misturadas separadamente em uma solução de poliuretano termoplástico (TPU) para a obtenção de filmes semicondutores. Evidenciou-se, a partir da caracterização físico-química das amostras de PPy, que o surfactante atua como agente dopante (contra-íon), alterando a condutividade elétrica do PPy, estabilidade térmica e morfologia, bem como a dispersão do polímero condutor em diferentes solventes. Foi investigado também o efeito do contra-íon inserido na cadeia do polipirrol nas propriedades dinâmico-mecânicas, condutividade elétrica e capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas das blendas poliméricas obtidas. Os filmes semicondutores apresentaram diferentes valores de condutividade elétrica, propriedades dinâmico-mecânicas e eficiência em blindagem eletromagnética, evidenciando que os surfactantes atuam também como agentes compatibilizantes, alterando o grau de interação do polipirrol com a matriz polimérica.

**Palavras-chave:** Polipirrol, condutividade elétrica, dispersão e distribuição.



## ABSTRACT

Over the last decades, technological advancements in electronics have been propelled forward by the development of semiconductor polymeric blends. Polypyrrole (PPy), an Intrinsic Conducting Polymer (ICP), until recently, it has been most often blended through an insulator matrix due to its high thermal stability, ease of synthesis and electrical conductivity value controlled by its oxidation level. However, in my present work, different kinds of polypyrrole were chemically synthesized in the presence of determined surfactants. All polypyrrole samples were mixed up with a polyurethane thermoplastic by common solvent methods in order to obtain semiconductor polymeric films. Physical and chemical characterizations showed surfactants interactions with PPy chain. On electrical conductivity measurements, surfactants act as a dopant agent (counterion), improving its values. Moreover, modifications were observed at morphology, thermal stability and at organic solvents polymer dispersion. The effect of counterion on polypyrrole chain was also investigated on electromagnetic shielding and dynamic mechanic properties. Semiconductors films showed differences in electrical conductivity, dynamic mechanic properties and absorption of electromagnetic radiation. It is indicative that surfactants act as a compatibilizer between matrix and intrinsic conducting polymer.

**Keywords:** Polypyrrole, electrical conductivity, dispersion and distribution.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de estrutura química da unidade de repetição de polímeros conjugados [16]. .....	31
Figura 2 - Faixa de valores de condutividade elétrica para os polímeros conjugados dopados com diferentes agentes oxidantes ou redutores, em comparação às outras classes de materiais [19]. .....	33
Figura 3 - Esquema ilustrativo da mobilidade dos portadores de carga. (a) intramolecular, (b) intermolecular e (c) entre partículas [19]. .....	33
Figura 4- Mecanismo de polimerização do pirrol através do acoplamento de cátions radicais [20]. .....	35
Figura 5- Estrutura eletrônica do (a) polipirrol neutro, (b) polipirrol parcialmente dopado e presença do polaron e (c) bipolaron no polipirrol totalmente dopado [20]. .....	35
Figura 6 - Diagrama de energia para (a) PPy neutro, (b) polaron, (c) bipolaron e (d) PPy totalmente dopado [20]. .....	36
Figura 7 - Esquema da unidade de repetição do polipirrol dopado com diferentes contra-íons. [12,13]. .....	38
Figura 8- Condutividade do polipirrol sintetizado em diferentes temperaturas e diferentes razões molares entre o agente oxidante e o monômero [11]. .....	39
Figura 9- Condutividade elétrica em função do aumento da concentração em massa de PIC [apud, 36]. .....	41
Figura 10 - Estrutura química do TPU, identificando o segmento flexível e o segmento rígido [37]. .....	42
Figura 11 - Fenômenos de interação da radiação eletromagnética: Reflexão (R); Absorção (A); multi-reflexão (MR); Transmissão (T). [apud, 41] .....	44
Figura 12 - Etapas do trabalho experimental. ....	47
Figura 13 - Unidade experimental desenvolvida pra síntese química do polipirrol. Adaptado de Letícia Alves da Costa [44]. .....	48
Figura 14 – Fórmula estrutural dos surfactantes. ....	49
Figura 15 – Esquema da célula utilizada nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas. ....	51
Figura 16 - Ilustração do eletrômetro para medição da condutividade elétrica [26]. .....	52
Figura 17 - Esquema do guia de onda e porta-amostra (a) e amostra posicionada (b) utilizados nas medidas de absorção de radiação. ....	53
Figura 18 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os PPy sintetizados .....	55
Figura 19 - Perda de massa em função da temperatura em atmosfera de N <sub>2</sub> para cada PPy sintetizado. ....	57
Figura 20 – Primeira derivada da curva degradação térmica para as amostras de polipirrol. ....	58
Figura 21 - MEV do PPy.APS. (esq.) 3000x e (dir.) 20.000x de aumento. ....	59

Figura 22 - MEV do PPy.DBSA, PPy.CSA , PPy.SDS e PPy.CTAB com 100x e 20.000X de aumento.....	60
Figura 23 - Análise macroscópica da dispersão dos polipirróis sintetizados em solventes orgânicos.....	61
Figura 24 - Condutividade elétrica dos PPy sintetizados comparados ao Cobre, Germânio e Polipropileno (superior) [19] e variação da condutividade elétrica dos PPy em função da rota de síntese (inferior). .....	63
Figura 25 - Espectros de absorção de FT-IR para as amostras de TPU e blendas de TPU/PPy com 10 %m.....	64
Figura 26 - Desconvolução das bandas de absorção C=O dos espectros da matriz TPU e das blendas de TPU/PPy com 10 %m de polímero intrinsecamente condutor.....	65
Figura 27 - Desconvolução das bandas de absorção C=O dos espectros da matriz TPU e das blendas de TPU/PPy com 30 %m de polímero intrinsecamente condutor.....	67
Figura 28- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente $\delta$ (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.APS. ....	68
Figura 29- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente $\delta$ (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.DBSA. ....	69
Figura 30- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente $\delta$ (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.CSA. ....	69
Figura 31- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente $\delta$ (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.SDS. ....	69
Figura 32- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente $\delta$ (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.CTAB .....	70
Figura 33 - Condutividade elétrica e morfologia das blendas de TPU/PPy em função da % m do polímero intrinsecamente condutor, 50x de aumento.....	71
Figura 34- Variação da eficiência de blindagem eletromagnética em função da frequência para as blendas de TPU/PPy.APS nas diferentes percentagens em massa de polipirrol. ....	73
Figura 35 - Atenuação da radiação para as blendas de TPU, PPy.DBSA, CSA, SDS e CTAB, nas diferentes concentrações em massa de polipirrol. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Relação entre atenuação do sinal em dB e porcentagem de absorção de radiação. [43] .....	45
Tabela 2 - Massa molar e estrutura química dos reagentes utilizados. ....	49
Tabela 3 - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de FT-IR. ....	56
Tabela 4 - Atribuições das principais degradações de cada polipirrol sintetizado. ....	58
Tabela 5 - Condutividade elétrica de cada PPy sintetizado e desvios padrão. ...	62
Tabela 6 - Principais bandas de absorção do espectro de FT-IR para a amostra de TPU. ....	64
Tabela 7 - Desconvolução dos picos de deformação C=O para os espectros da matriz de TPU e das blendas de TPU/PPy, com 10 %m de polímero intrinsecamente condutor. ....	66
Tabela 8 - Desconvolução dos pico de deformação C=O para os espectros da matriz de TPU e das blendas de TPU/PPy, com 30 %m de polímero intrinsecamente condutor. ....	67
Tabela 9 - Blendas semicondutoras nas diversas concentrações e valores de condutividade elétrica $S.cm^{-1}$ . ....	72
Tabela 10 - Potências absorvida, refletida e transmitida após incidência da radiação eletromagnética. ....	75
Tabela 11 - Eficiência de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) para as blendas de TPU com os diferentes concentrações em massa de polipirrol. ....	76



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS – Persulfato de Amônio  
ATR – Reflexão Total Atenuada  
 $\text{CHCl}_3$  – Clorofórmio  
CSA – Ácido cânfor sulfônico  
CTAB – Brometo de cetil trimetil amônio  
DBSA – Ácido dodecil benzeno sulfônico  
DMA – Análise dinâmico-mecânica  
DMSO – Dimetil sulfóxido  
 $E'$  – Módulo de armazenamento  
 $E''$  – Módulo de perda  
EB – Eficiência de blindagem  
FT-IR – Análise de infravermelho  
PAni – Polianilina  
PIC – Polímero(s) Intrinsecamente Condutor(es)  
PPP – Poli (*p*-fenileno)  
PPy – Polipirrol  
PPy.APS – Polipirrol sintetizado apenas com o agente oxidante APS  
PPy.CSA – Polipirrol sintetizado com APS e surfactante CSA  
PPy.CTAB – Polipirrol sintetizado com APS e surfactante CTAB  
PPy.DBSA – Polipirrol sintetizado com APS e surfactante DBSA  
PPy.SDS – Polipirrol sintetizado com APS e surfactante SDS  
PT – Polítiofeno  
SDS – Dodecil Sulfato de Sódio  
Tan  $\delta$  – Tangente delta  
TGA – Análise Termogravimétrica  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea  
THF – Tetraidrofurano  
TPU – Elastômero de Poliuretano Termoplástico  
TPU/PPy.APS – Blenda de TPU e PPy.APS  
TPU/PPy.CSA – Blenda de TPU e PPy.CSA  
TPU/PPy.CTAB – Blenda de TPU e PPy.CTAB  
TPU/PPy.DBSA – Blenda de TPU e PPy.DBSA  
TPU/PPy.SDS – Blenda de TPU e PPy.SDS



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\%m$  – fração mássica

$\mu$  - Mobilidade dos portadores de carga

$f$  – fração volumétrica

$f_c$  – fração volumétrica da aditivo condutor no limiar de percolação

$m$  – massa

$m_c$  – fração mássica de aditivo condutor correspondente ao limiar de percolação

$S.cm^{-1}$  - Siemens por centímetro, unidade de condutividade eléctrica.

$t$  – Expoente crítico

$\rho$  – Resistividade Eléctrica

$\sigma$  – Condutividade eléctrica

$\Omega$  – Ohm



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>27</b>
1.1 OBJETIVOS	29
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b>	<b>29</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b>	<b>29</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>31</b>
2.1 – POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	31
2.2 – POLIPIRROL	34
<b>2.2.1 – Polimerização Eletroquímica do PPy</b>	<b>37</b>
<b>2.2.2 – Polimerização Química do PPy</b>	<b>37</b>
2.3 BLENDDAS POLIMÉRICAS CONDUTORAS DE ELETRICIDADE	39
2.4 – POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)	42
2.5 - BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	43
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
3.1 – MATERIAIS	47
3.2 – METODOLOGIA	47
<b>3.2-1 Síntese química do polipirrol</b>	<b>48</b>
<b>3.2.2- Preparação das blendas semicondutoras</b>	<b>49</b>
3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS DE PARTIDA E DAS BLENDDAS SEMICONDUTORAS	50
<b>3.3.1- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</b>	<b>50</b>
<b>3.3.2- Análise Termogravimétrica (TG)</b>	<b>50</b>
<b>3.3.3 - MEV – Superfície</b>	<b>50</b>
<b>3.3.4 - Dispersão em Solventes Orgânicos – Análise Macro.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.5 – Medidas de Condutividade Elétrica</b>	<b>51</b>
<b>3.3.6. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)</b>	<b>52</b>
<b>3.3.7 – Blindagem Eletromagnética (EB)</b>	<b>53</b>
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>55</b>
4.1 - SÍNTESE QUÍMICA DO POLIPIRROL	55

<b>4.1.1 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.</b>	<b>55</b>
<b>4.1.2 – Análise Termogravimétrica</b>	<b>57</b>
<b>4.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura</b>	<b>59</b>
<b>4.1.4 – Análise em Solventes Orgânicos</b>	<b>61</b>
<b>4.1.5 – Condutividade Elétrica</b>	<b>62</b>
<b>4.2 - BLENDA SEMICONDUTORAS DE ELETRICIDADE</b>	<b>63</b>
<b>4.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.</b>	<b>63</b>
<b>4.2.2 - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)</b>	<b>68</b>
<b>4.2.3 – Medidas de Condutividade Elétrica</b>	<b>70</b>
<b>4.2.4 – Blindagem Eletromagnética</b>	<b>72</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>77</b>
<b>6. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, os polímeros são classificados como materiais isolantes, apresentando condutividade elétrica na faixa de  $10^{-20}$  a  $10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup>. No entanto, no final de 1970, foi observado que o poliacetileno poderia ter sua condutividade elétrica aumentada em até doze ordens de grandeza, atingindo valores de condutividade elétrica de  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup>, através de sua exposição em vapores de agentes oxidantes ou redutores. [1] A partir de então, foi desenvolvida uma nova classe de materiais poliméricos, chamada de “metais sintéticos”, cuja importância está relacionada com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas.

Atualmente, pesquisas a respeito de polímeros intrinsecamente condutores (PIC) intensificaram-se devido à possibilidade de utilizar estes materiais em diversas aplicações tecnológicas, tais como: baterias recarregáveis [2], tintas para blindagem eletromagnética [3], dispositivos eletrocromáticos [4], para proteção contra corrosão em metais [5], sensores mecânicos [6,7], sensores iônicos [8] entre outras.

Entre os PIC, o polipirrol (PPy) destaca-se por apresentar estabilidade térmica, facilidade de síntese e condutividade elétrica que pode ser controlada pelo seu estado de oxidação, além de possuir um comportamento eletroquímico e eletrocromático diferenciado [2,5-8]. Porém, este material apresenta dificuldades de processamento e baixa resistência mecânica quando comparadas às dos polímeros comerciais. Várias metodologias vêm sendo empregadas para contornar estas limitações, uma delas consiste na fabricação de misturas físicas de polímeros condutores com isolantes, conhecidas como blendas poliméricas semicondutoras [6,7,9].

O desafio na preparação de blendas semicondutoras é o controle das propriedades do material obtido, através da incorporação de pequenas concentrações do polímero condutor para preservar as propriedades mecânicas do polímero isolante, minimizar problemas de processamento e diminuir custos. Quando a condutividade elétrica é a propriedade de interesse, a concentração crítica de PIC em misturas com polímeros isolantes necessária para a formação dos caminhos condutores é conhecida como limiar de percolação, a qual depende da concentração e razão de aspecto do PIC, da viscosidade do meio, do processo de obtenção da mistura e da interação entre as fases presentes.

Uma das maneiras encontradas para obter blendas semicondutoras com microestrutura e propriedades adequadas é a adição de surfactantes, tais como o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA),

ácido canfor sulfônico (CSA), dodecil sulfato de sódio (SDS), ácido p-tolueno sulfônico (PTSA), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) entre outros. Estes surfactantes atuam simultaneamente como agentes dopantes da cadeia do PPy, conferindo maior condutividade elétrica, estabilidade térmica e dispersão em solventes orgânicos; e como agente compatibilizante, induzindo maior interação do polímero condutor com alguns polímeros isolantes [8,10-14]. Apesar de existirem vários artigos reportados na literatura a respeito da preparação de blendas semicondutoras com PIC dopados com diferentes contra-íons, ainda não foi realizado um trabalho relacionado ao efeito dos contra-íons inseridos na cadeia do PPy na estrutura e propriedades de blendas semicondutoras.

O uso de elastômero de poliuretano termoplástico (TPU) como matriz é uma alternativa bastante interessante para obtenção de blendas semicondutoras com propriedades mecânicas semelhantes às de uma borracha vulcanizada sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização, permitindo a reprocessabilidade da matriz. O TPU é um polímero de engenharia, que apresenta em sua cadeia grupos polares (uretanos) que podem interagir com as aminas presentes no PPy [15].

Entre os métodos relatados na literatura para a obtenção de blendas, considera-se de grande interesse a mistura física dos componentes em solução. Este método consiste na solubilização dos componentes da mistura em um solvente comum, seguido pela evaporação do solvente. Desta forma, a mistura física do TPU com o PPy pode resultar em um material com a combinação das propriedades de ambos os componentes, tais como: elevada deformação elástica, excelente resistência à óleos, adesão em metais, capacidade de conduzir corrente elétrica e de atenuar ondas eletromagnéticas. Tais propriedades podem viabilizar o uso desse material em aplicações para atenuação de ondas eletromagnéticas, como por exemplo, na proteção de dispositivos eletrônicos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do contra-íon incorporado na cadeia do PPy nas propriedades físico-químicas de blendas de TPU/PPy.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Investigar o efeito do agente surfactante utilizado na reação de polimerização do pirrol na condutividade elétrica, dispersão e distribuição em solventes orgânicos, estabilidade térmica e microestrutura do PPy;
- Avaliar a influência da concentração do polímero condutor e do tipo de contra-íon inserido na cadeia de PPy nas propriedades dinâmico-mecânicas, térmicas, microestrutura e interação entre as fases presentes das blendas com matriz de TPU.
- Verificar a eficiência de blindagem das blendas semicondutoras e avaliar a viabilidade de utilização destes materiais como atenuadores de ondas eletromagnéticas.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

O primeiro polímero intrinsecamente condutor (PIC) foi obtido em 1977, quando os pesquisadores Hideki Shirakawa, Alan McDiarmid e Alan Heeger oxidaram a cadeia do poliacetileno através do tratamento com vapores de halogênios. Os estudos realizados congratularam os autores com o prêmio Nobel de Química no ano 2000. [1]

Desde então, polímeros com cadeias poliênicas conjugadas formados a partir de monômeros aromáticos e heterocíclicos, tais como a polianilina (PAni), polipirrol (PPy), politiofeno (Pt), poli(*p*-fenileno) (PPP) e seus derivados têm sido intensamente pesquisados [4,5,8-12]. Estes materiais possuem ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia polimérica, conforme observado na Figura 1.

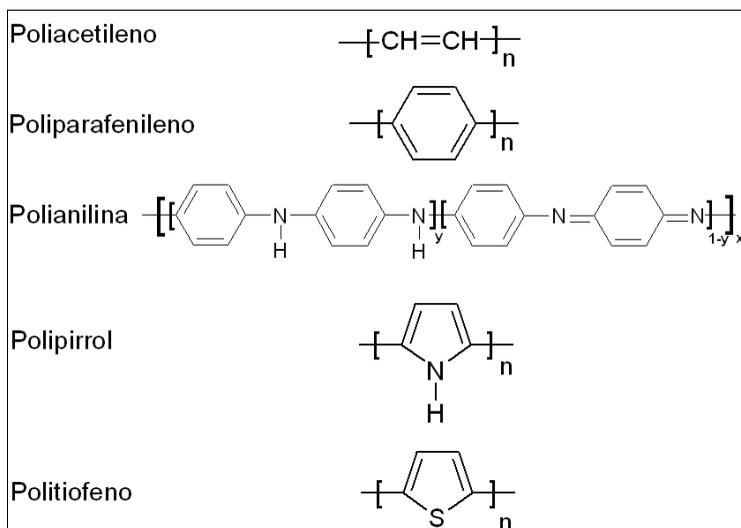


Figura 1 – Exemplos de estrutura química da unidade de repetição de polímeros conjugados [16].

As duplas ligações  $\pi$  presentes nos PIC propiciam propriedades eletrônicas diferentes em relação aos polímeros isolantes, como baixo potencial de ionização, além da facilidade em oxidar ou reduzir a cadeia polimérica. Entretanto, a concentração dos portadores de carga do

polímero conjugado no estado neutro é baixa para promover condução elétrica.

A condutividade destes polímeros pode ser alcançada mediante a oxidação ou redução da cadeia polimérica, isto é, "retirando" elétrons (oxidação-tipo P) ou "adicionando" elétrons (redução-tipo N). O polímero neutro é então convertido em um complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contra-íon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor). O processo de oxi-redução, também conhecido como dopagem em analogia ao processo de dopagem em materiais semicondutores inorgânicos, é reversível e consiste de uma transferência de carga. Este processo pode ser feito química [17] ou eletroquimicamente [18].

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) dos materiais pode ser expressa pela fórmula geral da Equação 1, sendo proporcional ao produto da unidade de carga eletrônica ( $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C) pela concentração de portadores de carga ( $n$ ) e pela mobilidade desses portadores ( $\mu$ ).

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (1)$$

A concentração dos portadores de carga nos polímeros intrinsecamente condutores é função do grau de dopagem. Desta forma, os PIC podem apresentar diferentes valores de condutividade elétrica dependendo da concentração e da mobilidade dos portadores de carga, as quais são influenciadas pelo tipo de agente dopante utilizado [19]. A Figura 2 ilustra a faixa de condutividade elétrica de alguns materiais e de polímeros conjugados dopados com diferentes tipos de agentes oxidantes e redutores.

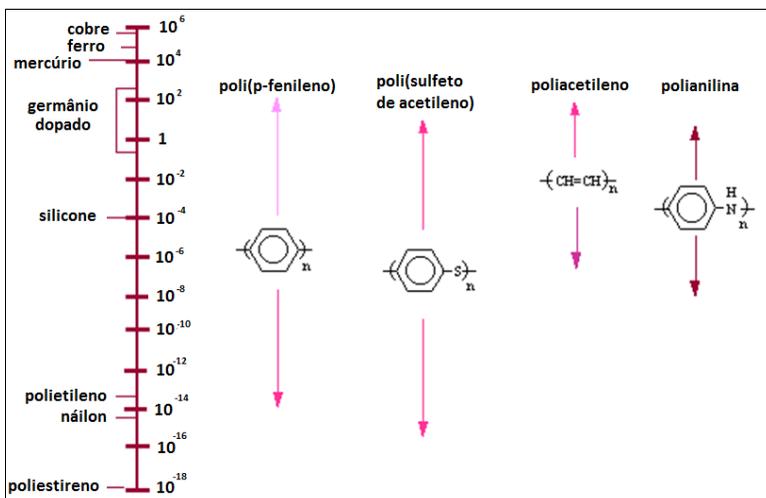


Figura 2 - Faixa de valores de condutividade elétrica para os polímeros conjugados dopados com diferentes agentes oxidantes ou redutores, em comparação às outras classes de materiais [19].

A mobilidade dos portadores de carga nos PIC ocorre de duas maneiras: mobilidade intramolecular e mobilidade intermolecular. A mobilidade intramolecular corresponde à movimentação de cargas no interior da molécula e a mobilidade intermolecular envolve “saltos” ou tunelamento das cargas entre as cadeias poliméricas. A Figura 3 ilustra as possibilidades de movimentação dos portadores de carga.

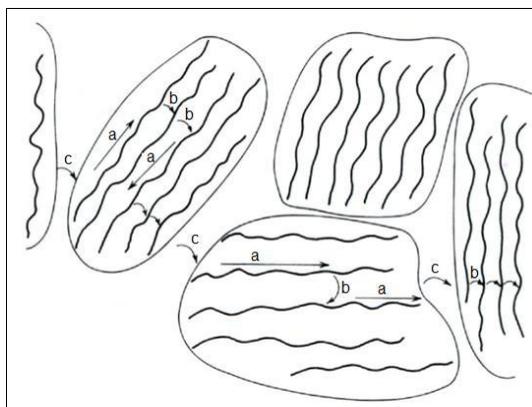


Figura 3 - Esquema ilustrativo da mobilidade dos portadores de carga. (a) intramolecular, (b) intermolecular e (c) entre partículas [19].

Quando um campo elétrico é aplicado, os portadores de carga movem-se ao longo da cadeia do PIC através do rearranjo das duplas e simples ligações contidas na cadeia principal. No entanto, quando um portador de carga encontra um defeito na cadeia molecular, ou chega ao final dela, os portadores de carga saltam para as cadeias vizinhas.

A mobilidade intramolecular está restrita a conformação e a defeitos da cadeia polimérica de PPy. A movimentação intermolecular dos portadores de carga depende da organização das cadeias poliméricas, ou seja, do grau de cristalinidade de PPy [19]. Além disso, no caso de misturas físicas de polímeros condutores e isolantes, o transporte das cargas ocorre entre as partículas do polímero condutor (Figura 3(c)).

## 2.2 – POLIPIRROL

Entre os diversos polímeros intrinsecamente condutores, o PPy se destaca por apresentar um elevado valor de condutividade elétrica no estado dopado, associado à facilidade de síntese e excelente estabilidade eletrônica na temperatura ambiente. É considerado um polímero com potencial para diversas aplicações, como exemplo, em sensores mecânico, dispositivos eletrocromáticos, tintas anticorrosivas, materiais para blindagem eletromagnética e superfícies antiaderentes.

O polipirrol pode ser obtido pelos métodos de polimerização eletroquímica ou química do pirrol. O mecanismo de polimerização oxidativa do pirrol mais aceito é o do acoplamento entre cátions radicais, conforme ilustrado na Figura 4. Na etapa de iniciação, o pirrol é oxidado e convertido a um cátion-radical. O acoplamento e desprotonação de dois cátions radicais produzem o dímero de pirrol que, por sua vez, é oxidado novamente pelo agente oxidante [20].

Na etapa de propagação ocorre a re-oxidação, acoplamento e desprotonação dos dímeros sucessivamente de maneira a formar oligômeros. O crescimento das espécies propagantes é favorecido quando o potencial de oxidação das mesmas é menor do que o do monômero. A massa molar da espécie propagante aumenta até atingir o limite de solubilidade do solvente, ocorrendo então, a precipitação do polímero. A etapa de terminação ainda não é bem conhecida, mas presume-se que ocorre o ataque nucleofílico da cadeia polimérica.

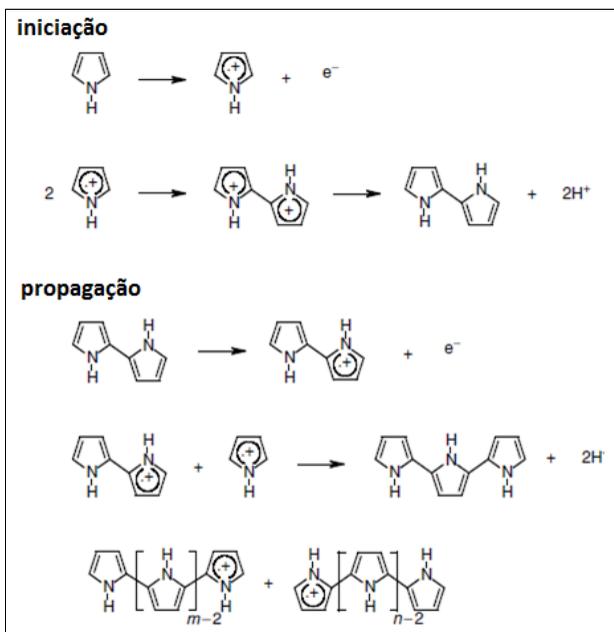


Figura 4- Mecanismo de polimerização do pirrol através do acoplamento de cátions radicais [20].

Assim como em outros polímeros conjugados, o PPy no estado neutro é um polímero isolante. A Figura 5 (a) apresenta um intervalo entre a Banda de Valência (BV) e a Banda de Condução (BC) de 3,16 eV, o que dificulta o salto de elétrons de uma banda para outra.

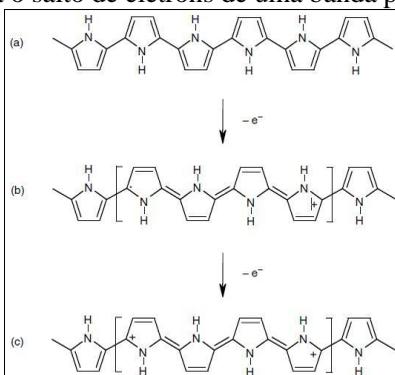


Figura 5- Estrutura eletrônica do (a) polipirrol neutro, (b) polipirrol parcialmente dopado e presença do polaron e (c) bipolaron no polipirrol totalmente dopado [20].

No processo de oxidação, ocorre a remoção de um elétron da cadeia, formando-se um cátion-radical, denominado de polaron (Figura 5 (b)). Neste processo ocorre a redistribuição de elétrons  $\pi$ , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance. Um polaron consiste de um íon radical com carga unitária e  $\text{spin}=1/2$ , associado a uma distorção da rede e à presença de estados localizados no *gap*, denominados *band-gap*'s (Figura 6 (b)). Neste caso, a banda de valência permanece preenchida e a banda de condução vazia, e não há o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band-gap* de mais baixa energia [20].

Quando um segundo elétron é removido da cadeia polimérica, tem-se duas situações: i) o elétron é removido de uma cadeia polimérica neutra, ocasionando a criação de um novo polaron ou ii) é removido de uma cadeia do polipirrol que já contém um polaron. No último caso, ocorre a formação de um bipolaron, Figura 5(c). Termodinamicamente a formação de um bipolaron é favorável à um novo polaron [20]. O estado de energia criado pela formação de um bipolaron está representado na Figura 6(c).

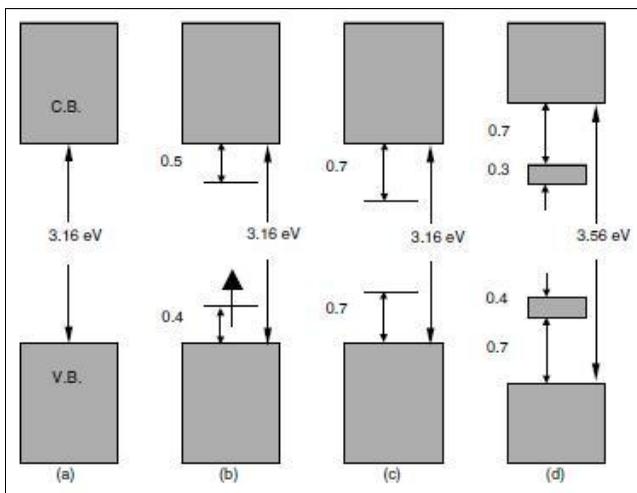


Figura 6 - Diagrama de energia para (a) PPy neutro, (b) polaron, (c) bipolaron e (d) PPy totalmente dopado [20].

O processo de dopagem do PPy pode também ocorrer durante a reação de polimerização oxidativa do monômero. Os elétrons são

retirados da cadeia durante a oxidação da cadeia polimérica em crescimento e há inserção de contra-íons (dopantes) para balancear a carga.

### **2.2.1 – Polimerização Eletroquímica do PPy**

Na oxidação eletroquímica, o monômero pirrol é dissolvido juntamente com um “sal eletrólito” em solvente comum e a solução é então submetida a oxidação em uma célula eletroquímica. O resultado é o crescimento de um filme condutor de polipirrol na superfície do eletrodo de trabalho. O método eletroquímico possibilita a 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 diferença de potencial elétrico), no entanto, este processo é limitado à produção em escala de laboratório.

Recentemente filmes de polipirrol foram preparados via oxidação eletroquímica na presença de hexaflúorfosfato e atingiram valores de condutividade elétrica  $2,0 \times 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$  em temperatura ambiente [21]. Outros estudos apontam o uso de filmes de polipirrol preparados eletroquimicamente para aplicações em superfícies antiaderentes. [22]

### **2.2.2 – Polimerização Química do PPy**

Na polimerização química do PPy, o agente oxidante, sais de Fe(III), persulfatos entre outros, é adicionado em uma dispersão aquosa de pirrol (Py), resultando em um precipitado de coloração preta. De uma forma geral, a condutividade elétrica do PPy quando sintetizado quimicamente apresenta valores inferiores ao método eletroquímico. Entretanto, a síntese química tem a vantagem de produzir polipirrol em escala industrial e, em alguns casos, podem-se obter polímeros de alta massa molar [17,27].

Uma das desvantagens do PPy obtido pelo método químico está na sua insolubilidade em solventes orgânicos. Uma alternativa para melhorar a dispersão deste polímero em solventes orgânicos é adicionar surfactantes, tais como: ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), ácido canforsulfônico (CSA), dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), ácido  $\beta$ -naftaleno sulfônico (NSA), ácido 5-

butilnaftaleno sulfônico (BNSA), ácido p-metilbenzeno sulfônico (MBSA) entre outros que podem ser incorporados ao polímero durante a polimerização do pirrol [10-13,17,]. Estes surfactantes atuam também como co-dopantes (Figura 7), aumentando a condutividade elétrica do polímero, além de aumentar sua estabilidade térmica e facilitar o processamento por fusão [29]. Em alguns casos, estes surfactantes podem atuar como agente compatibilizante, aumentando a interação com um determinado polímero isolante [30-32].

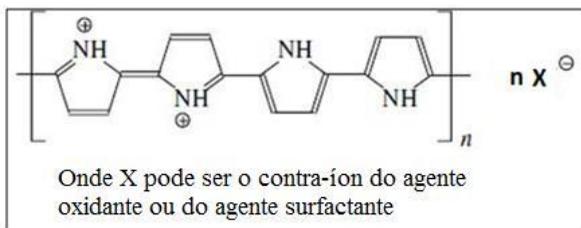


Figura 7 - Esquema da unidade de repetição do polipirrol dopado com diferentes contra-íons. [12,13]

As principais propriedades intrínsecas do polímero resultante são controladas durante a síntese química. A morfologia, estabilidade térmica, dispersão em solventes orgânicos, propriedades mecânicas, além da condutividade elétrica são variáveis que dependem do tempo, temperatura de reação, do potencial de oxidação do agente oxidante, da estequiometria dos reagentes, entre outros fatores [11-13;30-32].

A influência das condições de síntese química do pirrol (Py) em meio aquoso na presença de um agente oxidante (persulfato de amônio (APS)) e de um agente surfactante (ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA)) pode ser ilustrada na Figura 8.

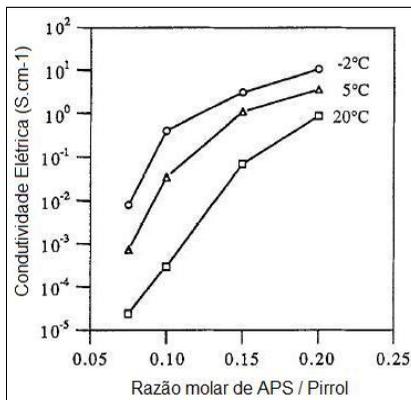


Figura 8- Condutividade do polipirrol sintetizado em diferentes temperaturas e diferentes razões molares entre o agente oxidante e o monômero [11].

A condutividade elétrica do PPy aumenta com a redução da temperatura de reação e aumento da razão molar entre agente oxidante e monômero. Segundo Lee e colaboradores, o aumento da razão molar de APS/Py induz a formação de maiores quantidades de cátions radicais presentes no sistema reacional, favorecendo o acoplamento entre as espécies propagantes. Como resultado, obtém-se um polímero com maior massa molar e, neste caso, o transporte dos polarons ou bipolarons ao longo da cadeia polimérica é favorecido. Por outro lado, a redução da temperatura de reação diminui a taxa de polimerização, induzindo a formação de cadeias lineares com maiores massas molares [11].

### 2.3 BLENDS POLIMÉRICAS CONDUTORAS DE ELETRICIDADE

Há um grande interesse em melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e processabilidade do polipirrol. Um dos procedimentos adotados para este fim é a preparação de misturas física entre os PIC e um polímero isolante, obtendo-se assim uma blenda polimérica semicondutora com a combinação das propriedades mecânicas e facilidade de processamento dos polímeros isolantes com o comportamento elétrico, ótico e magnético dos polímeros condutores.

As blends semicondutoras são imiscíveis, ou seja, apresentam uma separação entre os componentes da mistura, formando assim um sistema heterogêneo de duas ou mais fases. Desta forma, um grande esforço tem sido empenhado para compatibilizar sistemas constituídos

por misturas de polímeros isolantes e condutores com o objetivo de produzir um material com propriedades físico-químicas adequadas para serem utilizadas em determinadas aplicações [33].

Os métodos utilizados para aumentar a interação entre polímeros PIC e isolantes são: i) inserção de contra-íons na cadeia do PIC. Isto leva a escolha de surfactantes, os quais possuem um grupo, normalmente ácido, que forma um composto com o polímero intrinsecamente condutor e outro grupo que atua como agente compatibilizante, interagindo com o polímero isolante [4,5,10,34]; ii) modificação do polímero isolante com grupos ácidos, os quais interagem com o polímero semiconductor [11-13] e iii) escolha do método de fabricação apropriado.

A primeira mistura física de polímero intrinsecamente condutor com polímero isolante foi preparada através da polimerização eletroquímica do pirrol em um eletrodo de platina revestido com um filme de poli(cloreto de vinila) (PVC) [35]. A partir de então, uma grande variedade de processos de fabricação, tais como: método eletroquímico, mistura por fusão, mistura em solvente comum e polimerização do polímero semiconductor na presença de uma matriz de polímero isolante (polimerização *in situ*) tem sido frequentemente estudados [5,15-18].

A variação da condutividade elétrica de blendas semicondutoras pode ser explicada pela Teoria da Percolação. A Figura 9 apresenta uma curva ilustrando o aumento da condutividade elétrica da blenda semicondutora em função da concentração do PIC. Nota-se que abaixo de uma determinada concentração de PIC, conhecida como limiar de percolação, a condutividade elétrica da blenda é a mesma do polímero isolante. Nesta região conhecida como não percolativa, a blenda possui uma microestrutura constituída por uma fase de PIC dispersa na matriz isolante. Neste caso, a condutividade elétrica da mistura está limitada por barreiras à passagem de portadores de cargas de uma partícula de polímero condutor para outro. A partir de uma concentração de PIC superior ao limiar de percolação, ocorre um aumento acentuado da condutividade elétrica da blenda em função da quantidade de PIC, devido a formação de uma rede constituída por polímero intrinsecamente condutor disperso na matriz do polímero isolante [36].

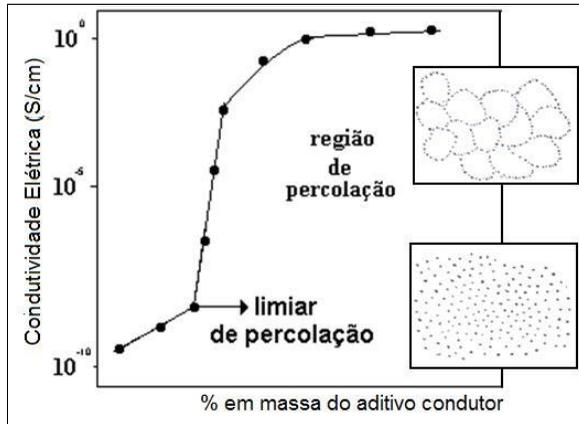


Figura 9- Condutividade elétrica em função do aumento da concentração em massa de PIC [apud, 36].

Segundo a teoria da percolação, a condutividade elétrica da blenda ( $\sigma$ ) é relacionada com a fração em massa do PIC ( $f$ ), conforme descrito na Equação 02:

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

Sendo que  $f_p$  representa a fração mássica de PIC no limiar de percolação, o expoente crítico ( $t$ ) representa o número médio de contatos por partícula à concentração crítica,  $c$  é uma constante e  $f$  é a fração mássica de PIC.

Aplicando o logaritmo na Equação 02 é possível determinar matematicamente a concentração do aditivo condutor ( $f_p$ ), correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico ( $t$ ) da mistura:

$$\log \sigma = \log c + t \cdot \log(f - f_p) \quad (3)$$

## 2.4 – POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)

O elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) é atualmente um dos materiais mais versáteis dentro do grupo dos termoplásticos de engenharia, pois combinam as propriedades e habilidade de processamento dos termoplásticos com as propriedades das borrachas vulcanizadas, conferindo elevada elasticidade combinada com alta resistência à abrasão. O TPU é utilizado numa ampla variedade de aplicações, que vão desde a indústria automotiva, passando pelo calçado, vestuário, construção civil, cabos e fios elétricos, filmes, entre outras [37,38].

O TPU é constituído de seqüências alternadas de poliésteres ou poliéteres, amorfos e flexíveis, com segmentos rígidos com alta densidade de grupos uretanos, produzidos por reação de um isocianato com um polioliol. O segmento rígido apresenta maior ponto de fusão e maior polaridade que os segmentos flexíveis. A Figura 10 ilustra a estrutura química do TPU e seus segmentos rígidos e flexíveis.

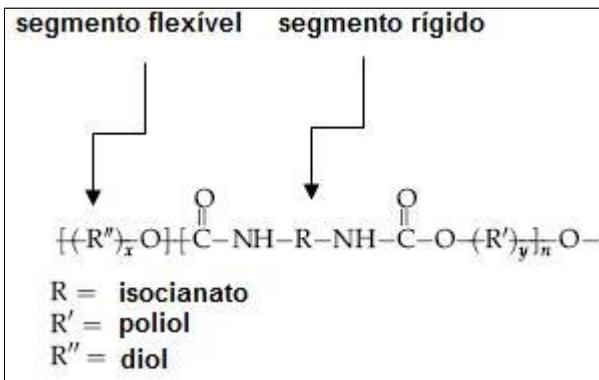


Figura 10 - Estrutura química do TPU, identificando o segmento flexível e o segmento rígido [37].

O segmento rígido age como ponto de ancoramento entre as cadeias, semelhante às ligações cruzadas permanentes de materiais termofixos, sendo responsável pelas propriedades mecânicas do TPU. Os pontos de ancoramento podem ser removidos aquecendo o material ou com a utilização de solventes adequados. Ao ser resfriado ou ao evaporar o solvente, os pontos de ancoramento são restabelecidos e suas propriedades recuperadas. O segmento flexível é responsável pela maior

parte da propriedade elastomérica, propriedades a baixas temperaturas, resistência a solventes e a intempéries [40].

Em geral, os TPUs são resistentes a óleos minerais, graxas e gorduras, óleo diesel, gasolina, além de outros derivados do petróleo que não contenham álcool. Solventes não polares, como o hexano e o heptano, não tem efeito sobre o material. No entanto hidrocarbonetos clorados e aromáticos causam o seu intumescimento. O TPU a base de segmentos flexíveis de poliéster tende a ser mais resistente a hidrocarbonetos, enquanto o TPU a base de poliéter são menos resistentes a hidrólise e tende a intumescer mais em ambientes aquosos [40].

Solventes polares como dimetilformamida (DMF), Tetraidrofurano (THF), N-metilpirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMA) e dimetilsulfóxido (DMSO) são considerados ótimos solventes para o TPU. São também atacados por ácidos e bases a temperatura ambiente e não resistem a ácidos e álcalis concentrados a alta temperatura.

## 2.5 - BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

As ondas eletromagnéticas são emitidas por fontes variadas e ao incidirem nos materiais, podem ou não interagir com estes. Quando o material não interage com a radiação eletromagnética incidente, este é caracterizado como transparente à radiação eletromagnética. Nesse caso, toda a radiação que incide sobre a superfície do material é transmitida. Já os materiais que interagem com as ondas eletromagnéticas são caracterizados como atenuadores. Nestes casos, a potência da radiação transmitida pelo material é menor que a potência da radiação incidente devido ao efeito de blindagem ou atenuação da radiação eletromagnética. Essa blindagem pode ocorrer por fenômenos de absorção, reflexão e multi-reflexão. A Figura 11 esquematiza a interação de uma onda eletromagnética em uma amostra.

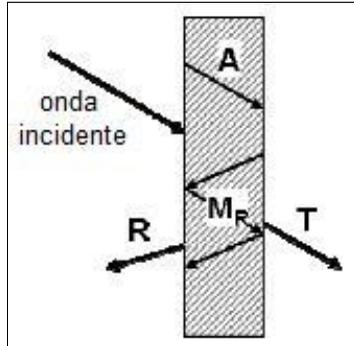


Figura 11 - Fenômenos de interação da radiação eletromagnética: Reflexão (R); Absorção (A); multi-reflexão (MR); Transmissão (T). [apud, 41]

Uma relação entre a eficiência de blindagem (EB) e a resistividade de um material condutor pode ser obtida considerando-se o que ocorre quando uma onda plana atinge o material. Uma parte da radiação é refletida (Equação 4), uma absorvida (Equação 5) e uma parte desprezível do sinal é perdida por multi-reflexão interna. A atenuação total ou Eficiência de Blindagem (EB) é a soma das contribuições das radiações refletida e absorvida (Equação 6) [42].

$$r = 108,2 + 10 \cdot \log \left[ \left( \frac{1,7}{\rho} \right) \rho \cdot \mu \cdot f \right] \quad \text{Eq. 4}$$

$$A = 0,00168 \cdot \frac{L \left( \mu \cdot \frac{f}{\rho} \right)}{2} \quad \text{Eq. 5}$$

$$EB = r + A \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:  $\rho$  é a resistividade volumétrica da amostra (ohm.cm),  $\mu$  é a permeabilidade magnética relativa da amostra,  $f$  é a frequência da radiação (Hz) e  $L$  é a espessura da amostra (cm).

A Tabela 1 apresenta a relação entre a atenuação da reflexão (dB) e a porcentagem de absorção do sinal de radiação. A -20 dB de redução do sinal refletido, por exemplo, tem-se o equivalente a 99% de absorção da energia incidente.

Tabela 1- Relação entre atenuação do sinal em dB e porcentagem de absorção de radiação. [43]

<i>Eficiência de Blindagem [dB]</i>	<i>% Atenuação de Radiação</i>
0	0,00
-3	50,00
-10	90,00
-15	96,90
-20	99,00
-30	99,90
-40	99,99

De maneira simplificada, os materiais absorvedores de radiação (MAR) promovem a troca de energia da radiação eletromagnética pela energia térmica. Esses materiais, quando atingidos por uma onda eletromagnética, têm a estrutura molecular excitada e a energia incidente é convertida em calor. Como exemplo de MAR tem-se o negro-de-fumo, polímeros intrinsecamente condutores e ferritas [43].

Polímeros intrinsecamente condutores vem sendo utilizados para aplicações de revestimentos antiestáticos e blindagem eletromagnética. Materiais com valores de condutividade elétrica na faixa de  $1,0 - 10,0 \text{ S.cm}^{-1}$  atingem valores máximos de eficiência eletromagnética para radiações de 1 GHz [4,43].



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – MATERIAIS

O monômero de pirrol (Sigma-Aldrich 99%) foi previamente destilado sob vácuo e armazenado em atmosfera de N<sub>2</sub> a 4 °C. O persulfato de amônio (APS) (Nuclear Química) foi utilizado como agente iniciador e oxidante. Os surfactantes utilizados foram o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), ácido cânfor sulfônico (CSA), dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), todos da Vetec Química Ltda. Utilizou-se como matriz isolante, o elastômero de poliuretano termoplástico (TPU) a base de poliéster da BASF – Brasil (Elastollan® 580 A10). O Tetraidrofurano (THF) foi o solvente utilizado para solubilizar os componentes da blenda.

#### 3.2 – METODOLOGIA

Inicialmente foi projetada uma unidade experimental para a síntese química do polipirrol, seguido das devidas caracterizações. Para cada síntese foi utilizado o persulfato de amônio como agente oxidante e diferentes surfactantes.

Na segunda etapa do trabalho, os polímeros sintetizados foram adicionados na matriz de poliuretano termoplástico, através da técnica de solução, para obtenção de blends. A Figura 12 esquematiza as duas principais etapas do trabalho.

ETAPA 01		ETAPA 02	
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO POLIPIRROL	1 - Síntese Química na Presença de Surfactantes	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS SEMICONDUCTORAS	1 - Mistura em Solvente Comum*
	2 - Espectroscopia de Infravermelho		2 - Espectroscopia de Infravermelho
	3 - Análise Termogravimétrica		3 - Condutividade Elétrica
	4 - Microscopia Eletrônica de Varredura		4 - Análise Dinâmico-Mecânica
	5 - Análise em Solventes Orgânicos		5 - Blindagem Eletromagnética
	6 - Condutividade Elétrica		
	APS / -- APS / <b>DBSA</b> APS / <b>CSA</b> APS / <b>SDS</b> APS / <b>CTAB</b>		* Matriz: TPU / Solvente: THF

Figura 12 - Etapas do trabalho experimental.

A primeira rota de síntese adotada (APS/--) representa a síntese do polipirrol sem a presença de surfactante. Para as demais sínteses a sigla de cada surfactante é usada para denominação.

### 3.2-1 Síntese química do polipirrol

Conforme representado na Figura 13, a unidade experimental desenvolvida para a síntese do polipirrol é constituída de um reator do tipo batelada, encamisado com ausência de chicanas internas e volume total de 0,5 L. A tampa deste reator possui entrada para a haste do agitador, um termômetro e uma entrada que permite acesso ao meio reacional para realização do carregamento dos reagentes. O controle da temperatura do meio reacional foi realizado pela circulação de água através da camisa do reator e controlada por um banho circulador de água.

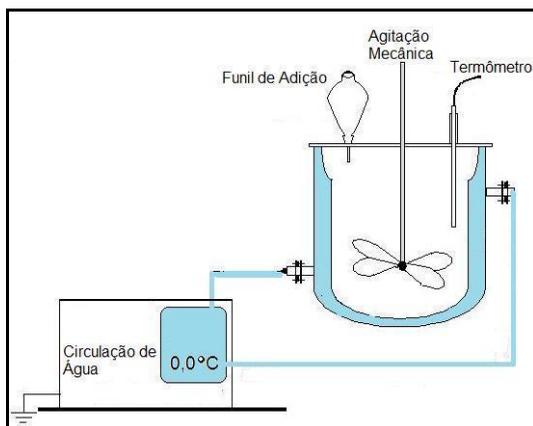


Figura 13 - Unidade experimental desenvolvida pra síntese química do polipirrol. Adaptado de Letícia Alves da Costa [44].

Primeiramente, o surfactante (0,07 mol) foi adicionado ao interior do reator e dissolvido em 200 mL de água destilada, com velocidade de agitação de 300 rpm. No momento em que a temperatura era reduzida para 2 °C, monômero pirrol (0,15 mol) foi adicionado. Após, o peróxido de amônio (0,03 mol) foi gotejado lentamente ao interior do reator, iniciando a polimerização [11]. Após 24h, a solução foi precipitada em acetona, e o polímero obtido foi armazenado em dessecador por 48h para secagem. A Tabela 2 apresenta algumas informações técnicas sobre os reagentes utilizados.

Tabela 2 - Massa molar e estrutura química dos reagentes utilizados.

Fase Aquosa			Fase Orgânica		
Reagentes	Massa Molar [g/mol]	Estrutura Química	Reagente	Massa Molar [g/mol]	Estrutura Química
APS	228	$H_8N_2O_8S_2$	Pirrol	67	$C_4H_5N$
DBSA	321	$C_{18}H_{30}SO$			
CSA	232	$C_{10}H_{16}O_4S$			
SDS	288	$C_{12}H_{25}Na_4S$			
CTAB	364	$C_{19}H_{42}BrN$			

Os surfactantes usados na síntese química do polipirrol selecionados foram: DBSA, CSA e SDS. Estes apresentam caráter aniônico, enquanto que o CTAB é um surfactante catiônico. A Figura 14 ilustra a estrutura química de cada surfactante utilizado.

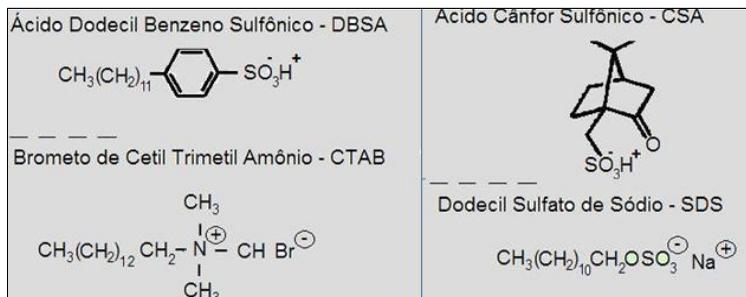


Figura 14 – Fórmula estrutural dos surfactantes.

### 3.2.2- Preparação das blendas semicondutoras

Para a obtenção de blendas TPU/PPy, foram preparadas misturas de poliuretano e diferentes concentrações em massa de cada um dos PPy sintetizados (5 %*m* – 40 %*m*). Primeiramente as dispersões de PPy foram homogeneizadas em dispersor ultra-sônico, marca Sonics, modelo VCX-500, durante 2 min. Após completa solubilização em solvente, o TPU e a dispersão de PPy foram misturados e novamente homogeneizados no dispersor ultra-sônico por 2 min. Porções destas

misturas foram vertidas em placas de vidro para obtenção das blendas de TPU/PPy em forma de filmes após a evaporação do solvente.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS DE PARTIDA E DAS BLENDA SEMICONDUTORAS

#### 3.3.1- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para caracterizar o PPy, TPU e blendas. Os espectros de FT-IR dos filmes de TPU e blendas foram realizados em um espectrômetro da SHIMADZU *Prestige 21*, usando o modo de Reflexão Total Atenuada (ATR). Enquanto que as amostras dos PPy dopados com diferentes contra-íons foram prensadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr). As medidas foram conduzidas com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  no Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (POLIMAT) do Departamento de Química da UFSC.

#### 3.3.2- Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) das amostras de PPy foram feitas em um equipamento TGA50 da marca SHIMADZU, com temperatura inicial de  $20\text{ °C}$  até  $600\text{ °C}$ , com taxa de aquecimento de  $10\text{ °C/min}$ , em atmosfera de nitrogênio e fluxo de  $50\text{ mL/min}$ .

#### 3.3.3 - MEV – Superfície

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura foram efetuadas no MEV, JEOL JSM-6701F, com detector de elétrons secundários. Para isso, os pós de PPy foram colocados no porta amostras e recobertos com ouro à temperatura ambiente para a análise da superfície.

As medidas para obtenção do tamanho de partícula dos polímeros condutores foram realizadas através do *software* SizeMeter 1.1<sup>®</sup>.

### 3.3.4 - Dispersão em Solventes Orgânicos – Análise Macroscópica

Para o estudo de dispersão do PPy em solventes orgânicos foram utilizados dois solventes: tetraidrofurano (THF) e dimetil sulfóxido (DMSO) da empresa Vetec Química S.A. Foi misturado 0,03 g do polímero condutor em 10 mL de solvente e a solução foi homogeneizada em dispersor ultra-sônico da marca Sonics, modelo VCX-500, durante 02 min. Após 24 h de repouso, as dispersões foram fotografadas.

### 3.3.5 – Medidas de Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica das amostras de PPy e blendas semicondutoras foram realizadas pelo método 4 pontas. Os eletrodos externos foram ligados a uma fonte de corrente contínua da marca Keithley modelo 6220 e os internos ligados a um Eletrômetro da marca Keithley modelo 6517A, conforme ilustrado na Figura 15.

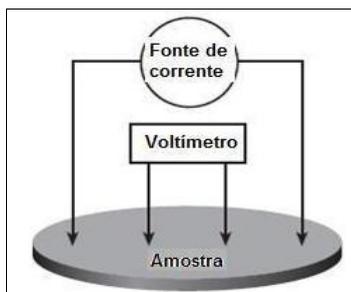


Figura 15 – Esquema da célula utilizada nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas.

A condutividade foi calculada substituindo-se os valores de diferença de potencial e corrente elétrica na Equação 7:

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad \text{Eq. 7}$$

sendo,  $I$  a corrente aplicada nos eletrodos externos,  $V$  a diferença de potencial encontrada nos eletrodos internos,  $d$  a espessura da amostra e  $(\ln 2)/\pi$  um fator de correção.

As medidas de condutividade elétrica das amostras de TPU e blendas contendo até 10% em massa de PPy foi realizada utilizando um

eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, e um sistema de medida da Keithley, modelo 8009, ilustrado na Figura 16.

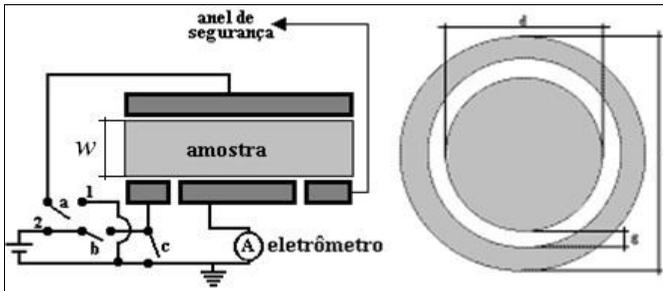


Figura 16 - Ilustração do eletrômetro para medição da condutividade elétrica [26].

O inverso da resistividade elétrica é a condutividade elétrica  $\sigma$ . As medidas para cálculo de resistividade e/ou condutividade elétrica foram realizadas em temperatura ambiente.

### 3.3.6. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) do TPU e blendas poliméricas foram realizadas com a finalidade de obter as propriedades dinâmico-mecânicas (módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e tangente de perda ( $\tan \delta$ )) destes materiais e observar a influência dos contra-fôns inseridos na cadeia de polipirrol nos valores de  $E'$ ,  $E''$  e  $T_g$ .

As análises de DMA foram realizadas em um equipamento da TA Instruments Q800 sob o modo de tração, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Para a realização das análises, foi utilizada uma amplitude de deformação de 0,1% em um intervalo de temperatura de  $-70$  a  $120^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  e frequência mantida em 1 Hz.

### 3.3.7 – Blindagem Eletromagnética (EB)

A eficiência de atenuação de ondas eletromagnética das amostras das blindas poliméricas foi realizada utilizando um analisador de rede Agilent Technologies N5230C, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA, UFRJ. Este sistema de medição avalia a atenuação apresentada pela amostra, a qual foi submetida à radiação na faixa de 8 – 12 GHz. A Figura 17 ilustra um esquema do guia de ondas e porta-amostra utilizado para as medidas de atenuação da radiação incidente.

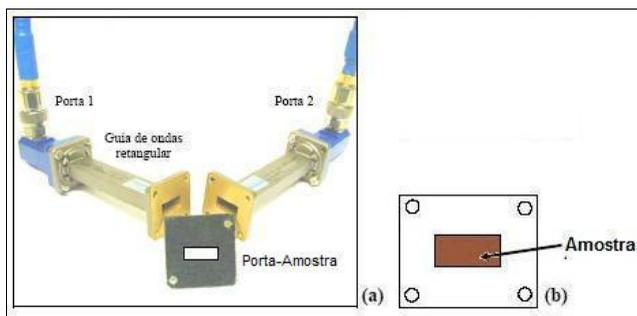


Figura 17 - Esquema do guia de onda e porta-amostra (a) e amostra posicionada (b) utilizados nas medidas de absorção de radiação.



## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 - SÍNTESE QUÍMICA DO POLIPIRROL

#### 4.1.1 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier na região de 2000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  do polipirrol sintetizado com persulfato de amônio (PPy.APS), ácido dodecilbenzeno sulfônico (PPy.DBSA), canforsulfônico (PPy.CSA), dodecil sulfato de sódio (PPy.SDS) ou brometo de cetil trimetil amônio (PPy.CTAB) são apresentados na Figura 18.

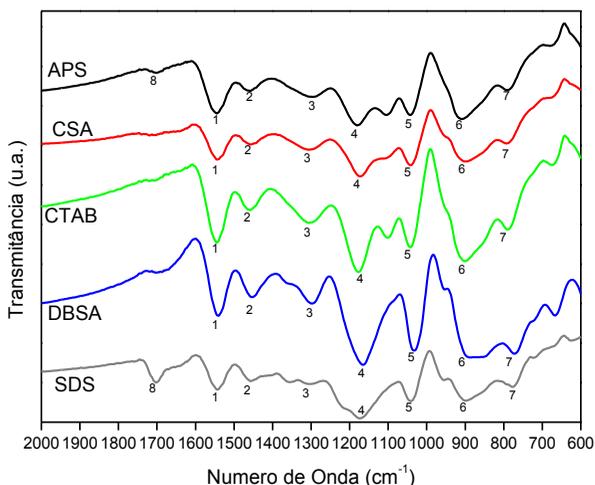


Figura 18 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os PPy sintetizados

Segundo trabalhos reportados na literatura, o polipirrol em seu estado neutro apresenta bandas de absorção das ligações C-C e C-N em  $1572 \text{ cm}^{-1}$  e  $1470 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [17]. No entanto, os espectros de absorção de FT-IR (Figura 18) apresentam bandas próximas a  $1544 \text{ cm}^{-1}$  e  $1455 \text{ cm}^{-1}$  associadas ao estiramento das ligações dos grupos C-C e C-N no anel quinóide, respectivamente. Os deslocamentos observados nos espectros do PPy obtidos neste trabalho são atribuídos à

modificação na cadeia do PPy promovida pelo processo de oxidação envolvendo elétrons  $\pi$  deslocalizados indicando que estes materiais encontram-se na forma condutora. Nota-se também que as bandas referentes ao anel quinóide para as amostras de PPy.DBSA, PPy.CSA, PPy.SDS e PPy.CTAB apresentam deslocamentos para menores números de onda em relação ao PPy.APS. Este fato está correlacionado com a dopagem, indicando variações nos modos de vibração da cadeia principal do PPy associadas à deslocalização dos elétrons  $\pi$ . Estes resultados corroboram com trabalhos na literatura [12,13].

As bandas de absorção assinaladas em (3) e (4), correspondentes aos modos de vibração dos grupos C-H ou C-N e S=O, respectivamente, também apresentam deslocamentos. De acordo com Omastová estes deslocamentos são atribuídos aos modos de vibrações dos diferentes grupos dos surfactantes presentes na cadeia do PPy [13].

A banda de absorção em  $1707\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de PPy.APS e PPy.SDS, correspondente à presença de grupamentos carbonila (C=O), pode ser atribuída ao ataque nucleofílico da água na polimerização destes materiais [13,28]. As principais bandas de absorção dos grupos químicos assinaladas nos espectros de FT-IR das amostras de PPy encontram-se listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de FT-IR.

<i>Atribuições</i>	<i>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Grupo funcional</i>
1	1544	C-C → anel quinóide da cadeia principal do PPy
2	1455	C-N → anel quinóide da cadeia principal do PPy
3	1297 – 1308	C-H ou C-N deformação no plano
4	1166 - 1182	S=O → contra-íons
5	1043	C-H e N-H → deformação no plano
6	905	C-H → deformação fora do plano do anel
7	788	quinóide
8	1702	C=O → presença de carbonila no PPy.SDS e PPy.APS

#### 4.1.2 – Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das amostras, ilustradas na Figura 19, apresentam três principais etapas de perda de massa para o PPy.APS, PPy.CSA, PPy.SDS e PPy.CTAB e cinco para o PPy.DBSA. O primeiro estágio de perda de massa, comum a todas as curvas de TG, corresponde à perda de água e presença de oligômeros, e as demais perdas de massa estão associadas ao processo de degradação da cadeia do polímero condutor. Nota-se a presença de resíduos em 600 °C para todos os PPy sintetizados com surfactantes, porém o PPy.APS não apresentou quantidade significativa de massa residual.

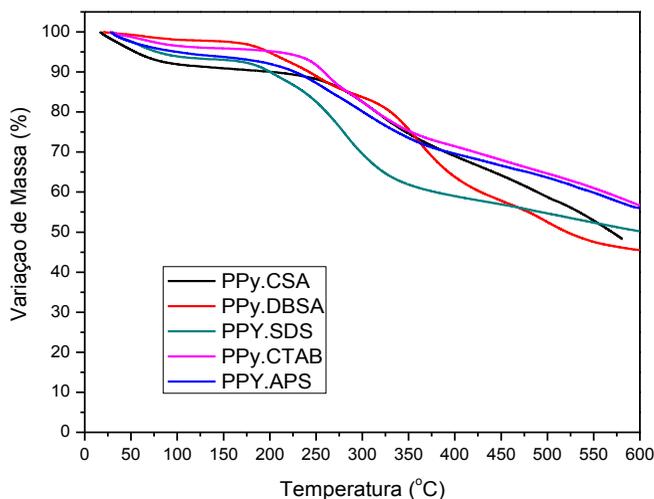


Figura 19 - Perda de massa em função da temperatura em atmosfera de N<sub>2</sub> para cada PPy sintetizado.

A Figura 20 apresenta a primeira derivada das curvas termogravimétricas dos PPy. Nesta Figura pode ser evidenciado que a presença dos surfactantes altera os mecanismos de degradação da cadeia principal do polipirrol e desloca a temperatura em que a taxa de degradação é máxima.

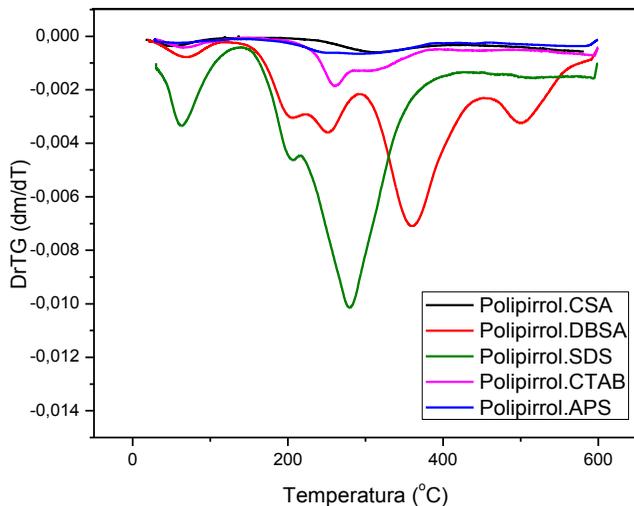


Figura 20 – Primeira derivada da curva degradação térmica para as amostras de polipirrol.

As amostras de PPy.APS e PPy.CSA apresentaram maior percentual de perda de massa no primeiro estágio ( $T_1$ ) e a temperatura em que taxa de degradação é máxima desloca-se para menores valores quando comparados às amostras de PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB, conforme informação da Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuições das principais degradações de cada polipirrol sintetizado.

<i>Amostra</i>	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)	$T_4$ (°C)	$T_5$ (%)	$Pm_1$ (%)	<i>Resíduo</i> (%)
PPy.APS	54	300	527	-	-	4,7	56,1
PPy.DBSA	68	205	251	359	500	2,7	45,4
PPy.CSA	52	314	580	-	-	8,9	48,2
PPy.SDS	63	206	280	-	-	6,1	50,2
PPy.CTAB	65	260	310	-	-	3,7	56,7

### 4.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia do PPy.APS, ilustrada na Figura 21, apresenta aglomerados com diversas formas e tamanhos. Para maiores ampliações, nota-se que os aglomerados são formados por partículas com formatos irregulares e tamanho médio de 0,40  $\mu\text{m}$ .

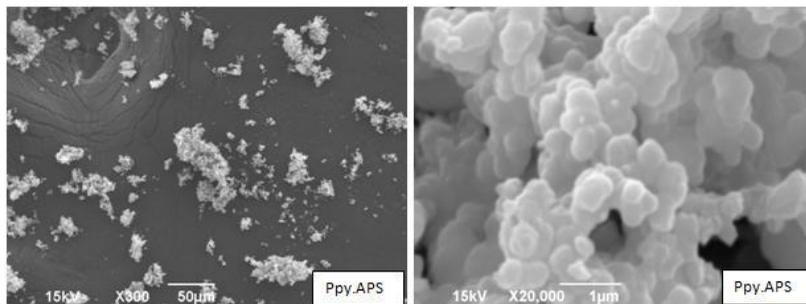


Figura 21 - MEV do PPy.APS. (esq.) 3000x e (dir.) 20.000x de aumento.

A Figura 22 apresenta as imagens de MEV para as amostras de PPy.DBSA, PPy.CSA, PPy.SDS e PPy.CTAB com diferentes ampliações. A análise comparativa das micrografias das amostras de PPy evidencia que a presença de surfactantes altera a morfologia do PPy. O PPy.CSA apresenta aglomerados porosos, formados por partículas irregulares com tamanho médio de 0,22  $\mu\text{m}$ . A presença do surfactante CSA reduz o tamanho das gotas de monômero durante a síntese, consequentemente, as partículas de polímero formadas apresentarão menores tamanhos do que o PPy.APS.

Nas micrografias do PPy.DBSA, PPy.SDS e PPy.CTAB, são observados aglomerados densos com diferentes tamanhos e formatos, devido à diferença entre as estruturas químicas de cada surfactante. Para maiores aumentos percebe-se que os aglomerados de PPy.SDS possuem uma superfície fibrosa, enquanto que a superfície dos aglomerados de PPy.CTAB apresenta pontos brancos homogeneamente distribuídos.

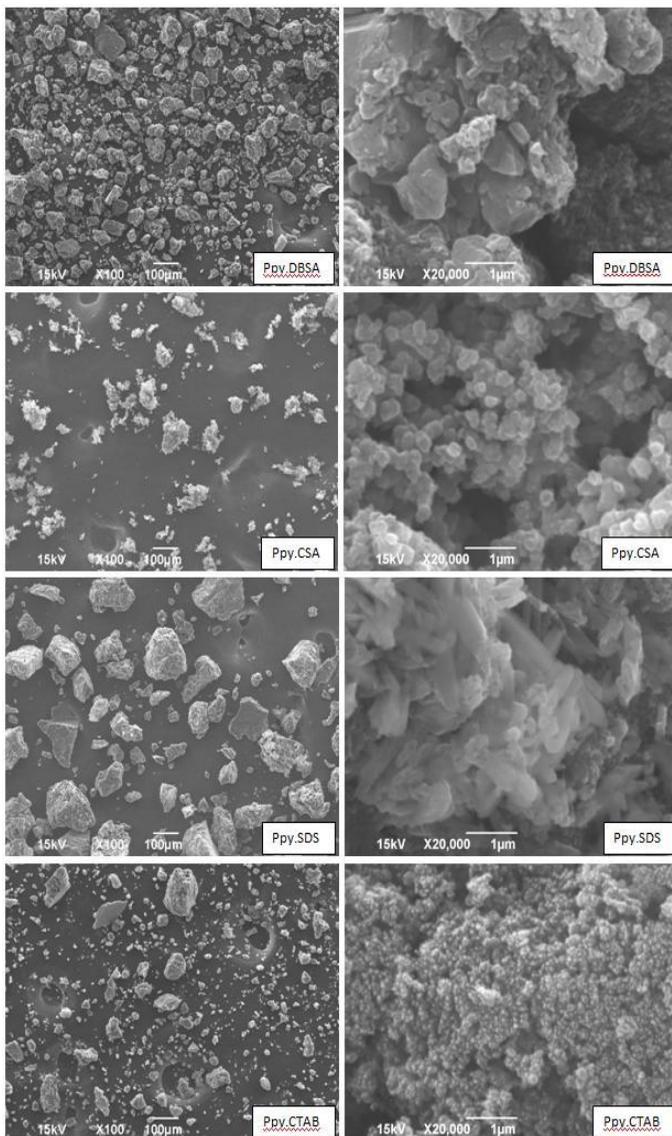


Figura 22 - MEV do PPy.DBSA, PPy.CSA , PPy.SDS e PPy.CTAB com 100x e 20.000X de aumento.

#### 4.1.4 – Análise em Solventes Orgânicos

O estudo da dispersão dos PPy em solventes do polímero isolante foi realizada com o objetivo de obter um sistema adequado para a preparação das misturas de poliuretano termoplástico com PPy (TPU/PPy). Os resultados registrados a partir das fotos dos recipientes contendo os diferentes PPy dispersos em tetraidrofurano (THF) e dimetilsulfóxido (DMSO) estão apresentados na Figura 23.

As dispersões dos PPy nos solventes THF e DMSO apresentaram comportamento similares. Observa-se que o PPy.DBSA e PPy.CTAB macroscopicamente formam dispersões sem precipitados no solvente, enquanto que o PPy.CSA e PPy.SDS decantam-se após o período de tempo analisado. Contudo, o PPy.APS apresenta uma dispersão homogênea apenas no solvente DMSO.

Este comportamento deve-se às possíveis interações existentes entre os surfactantes presentes na cadeia do polímero condutor com os solventes testados, visto que as densidades aparentes dos polímeros são semelhantes. Com base nestes resultados escolheu-se o THF para ser utilizado como solvente do TPU e dispersar os PPy, devido ao seu menor ponto de ebulição, reduzindo o tempo de preparação das blendas poliméricas

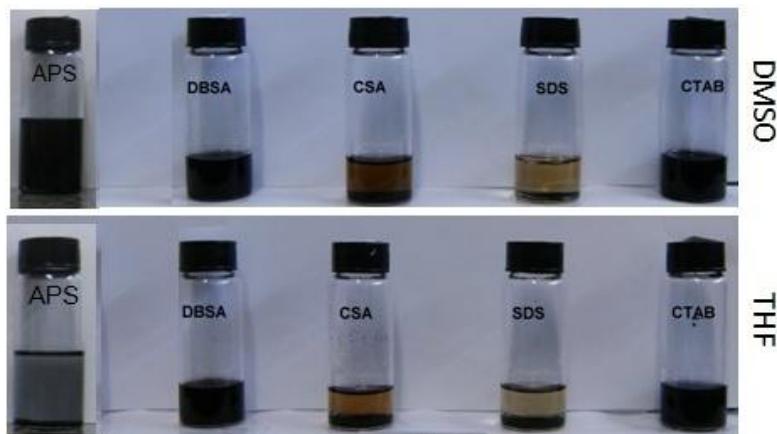


Figura 23 - Análise macroscópica da dispersão dos polipirróis sintetizados em solventes orgânicos.

#### 4.1.5 – Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade elétrica dos PPy, apresentados na Tabela 5, são alterados com a presença dos surfactantes.

Tabela 5 - Condutividade elétrica de cada PPy sintetizado e desvios padrão.

<i>Polipirrol</i>	<i>Condutividade Elétrica (S/cm)</i>
PPy.APS	$(4,26 \pm 0,17) \times 10^{-03}$
PPy.DBSA	$(8,75 \pm 1,23) \times 10^{-01}$
PPy.CSA	$(1,12 \pm 0,76) \times 10^{-00}$
PPy.SDS	$(1,63 \pm 2,11) \times 10^{-00}$
PPy.CTAB	$(3,26 \pm 0,79) \times 10^{-00}$

Nota-se que os PPy polimerizados com surfactantes possuem valores de condutividade elétrica maiores do que o PPy.APS. De acordo com trabalhos reportados na literatura, os surfactantes atuam como dopantes da cadeia do polipirrol [28] e possibilitam maior regularidade das cadeias do polímero condutor, facilitando assim a mobilidade dos portadores de cargas [13,17,25]. Estes resultados concordam com os apresentados pelos espectros de FT-IR, em que foi possível verificar um deslocamento das bandas do anel quinóide para menores números de onda, indicando que os PPy sintetizados com surfactantes estão mais dopados do que o PPy.APS.

Os valores de condutividade elétrica dos PPy sintetizados na presença dos surfactantes estudados não apresentam diferença significativa.

Os valores de condutividade elétrica dos PPy obtidos neste trabalho são similares aos encontrados para o germânio dopado, e superiores aos polímeros isolantes, permitindo classificá-los como materiais semicondutores de eletricidade (Figura 24(superior)). A variação da condutividade elétrica em função da rota adotada para a obtenção dos PPy, estão apresentados na Figura 24(inferior).

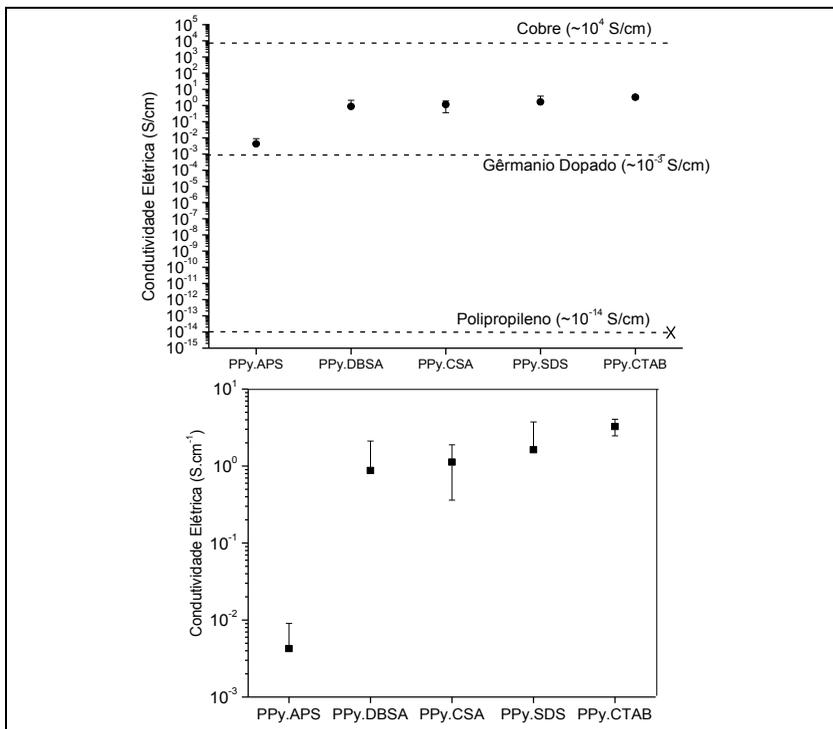


Figura 24 - Condutividade elétrica dos PPy sintetizados comparados ao Cobre, Germânio e Polipropileno (superior) [19] e variação da condutividade elétrica dos PPy em função da rota de síntese (inferior).

## 4.2 - BLENIDAS SEMICONDUTORAS DE ELETRICIDADE

### 4.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho para o TPU e blendas de TPU/PPy.APS, TPU/PPy.DBSA, TPU/PPy.CSA, TPU/PPy.SDS e TPU/PPy.CTAB (10 %m) estão ilustrados Figura 25.

No espectro do TPU são observadas bandas de absorção semelhantes às encontradas para o TPU à base de poliéster [51]. A banda de absorção próxima a  $3331 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao grupamento N-H do segmento rígido da cadeia polimérica do TPU, conforme esquematizado na Figura 10 (item 2.5). Bandas de absorção em  $1730$ ,  $1075$  e  $3100\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos grupos C=O, C-O-C e

C-H, respectivamente, presentes nos segmentos rígidos e flexíveis da cadeia do poliuretano termoplástico. As demais bandas de absorção observadas no espectro e suas atribuições estão detalhadas na Tabela 6.

Os espectros das blendas de TPU/PPy demonstram a existência das bandas características dos componentes presentes na blenda.

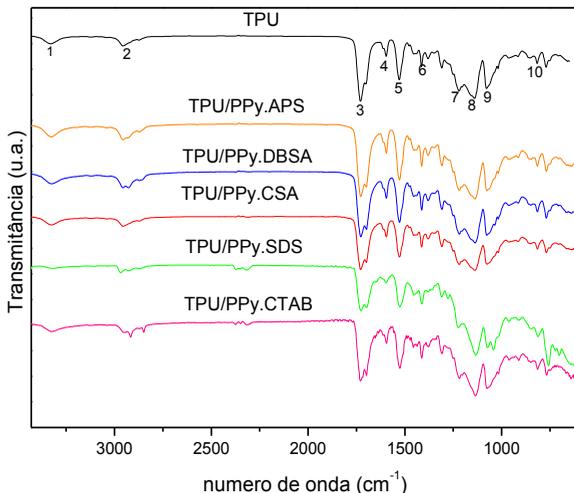


Figura 25 - Espectros de absorção de FT-IR para as amostras de TPU e blendas de TPU/PPy com 10 %m.

Tabela 6 - Principais bandas de absorção do espectro de FT-IR para a amostra de TPU.

Atribuições	Número de onda $\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional
1	3331	(N-H), H ligado
2	2956/ 2871	(C-H), alifático
3	1731/ 1700	(C=O), H livre; H ligado uretano e éster
4	1595	(C=C anel aromático) + (N-H), H ligado
5	1529	(C-N) + (N-H)
6	1411	Anel aromático
7	1231	(C-N) + (N-H), H livre
8	1174/1140	(C-O-C), H livre, $\text{CH}_2$
9	1077	(C-O-C), H ligado
10	814	(C-H aromático)

As interações específicas entre a matriz do polímero isolante e o PPy, podem ser avaliadas através da desconvolução das bandas características do estiramento de aminas ( $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonilas ( $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) [51]. A desconvolução foi realizada na região de  $1800$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , considerando o estiramento do C=O livre em torno de  $1730\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento C=O fazendo ligações com os hidrogênios dos grupos uretano e/ou éster em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 26 apresenta a desconvolução das bandas de deformação dos grupos C=O utilizando a função Gaussiana para a matriz de TPU e blends de TPU/PPy com 10 %m de PPy.APS, PPy.DBSA, PPy.CSA e PPy.CTAB.

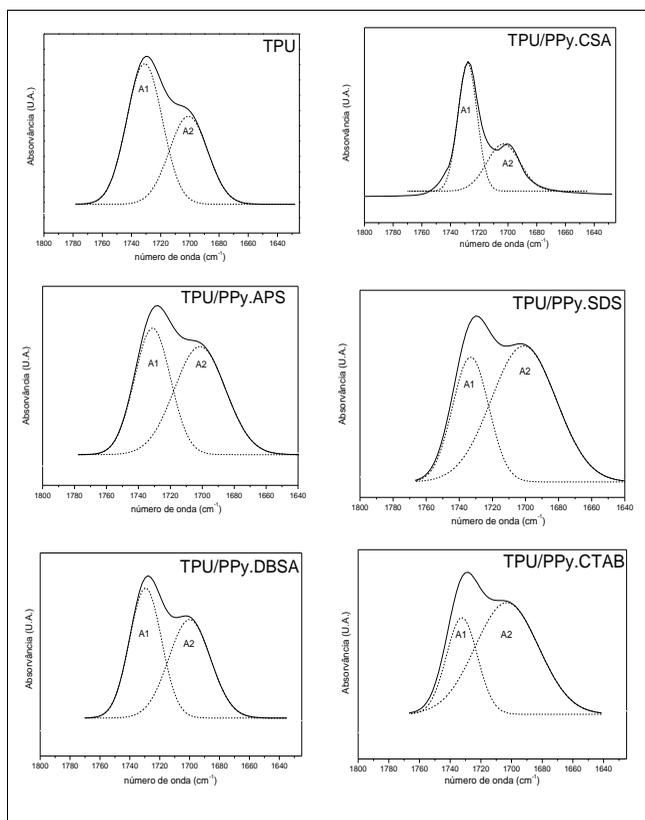


Figura 26 - Desconvolução das bandas de absorção C=O dos espectros da matriz TPU e das blends de TPU/PPy com 10 %m de polímero intrinsecamente condutor.

A Tabela 7 ilustra a área relativa de cada pico de absorção e a relação entre elas ( $A_{1710}/A_{1730}$ ) para as blendas de com 10 %m de polipirrol.

Tabela 7 - Desconvolução dos picos de deformação C=O para os espectros da matriz de TPU e das blendas de TPU/PPy, com 10 %m de polímero intrinsecamente condutor.

<i>Amostra</i>	<i>Área relativa (1710 cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Área relativa (1730 cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>(A<sub>1710</sub>/A<sub>1730</sub>)</i>
Matriz – TPU	0,47	0,70	0,67
TPU/PPy.APS	1,85	1,52	1,21
TPU/PPy.DBSA	3,05	3,07	0,99
TPU/PPy.CSA	9,14	14,27	0,64
TPU/PPy.SDS	0,68	0,35	1,90
TPU/PPy.CTAB	0,97	0,40	2,40

A razão entre das áreas das bandas de absorção ( $A_{1710}/A_{1730}$ ) para as blendas de TPU/PPy.DBSA, TPU/PPy.SDS e TPU/PPy.CTAB é maior que a razão do TPU puro, sugerindo uma possível interação entre as moléculas de TPU e dos polímeros intrinsecamente condutores. Estes resultados estão de acordo com os observados na literatura para sistemas de poliuretano termofixo (PU) ou TPU com polianilina (PAni) [15,52]. Para estes sistemas, são sugeridas ligações de hidrogênio entre os grupos amins da PAni com as carbonilas do grupo uretano do PU ou TPU. Com o objetivo de confirmar estas interações, foram avaliadas possíveis alterações na região de 3435 – 3450 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento N-H livre. Porém, devido à baixa resolução dos espectros nesta região, não foi possível observar deslocamentos significativos, bem como realizar a desconvolução destas bandas. É importante destacar que não foi observado aumento na razão das áreas para a blenda de TPU/PPy.CSA.

A adição de 30 %m de polímero condutor na matriz isolante resulta em maiores razões entre as áreas ( $A_{1710}/A_{1730}$ ) do que as das blendas contendo 10 %m de PPy, indicando maiores interações entre os grupamentos uretano do TPU com o PPy utilizado, conforme ilustrado na Figura 27 e Tabela 8.

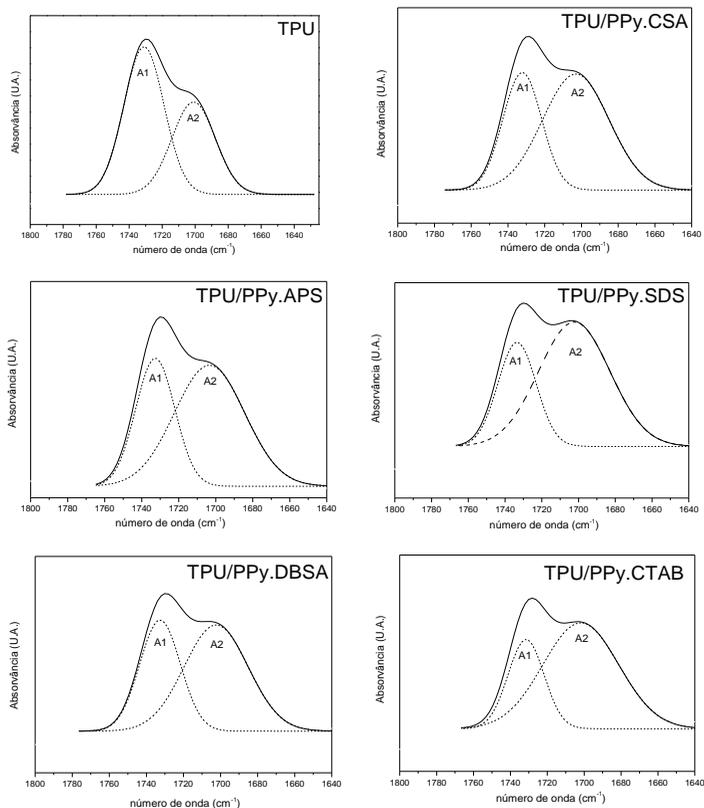


Figura 27 - Desconvolução das bandas de absorção C=O dos espectros da matriz TPU e das blends de TPU/PPy com 30 %m de polímero intrinsecamente condutor.

Tabela 8 - Desconvolução dos pico de deformação C=O para os espectros da matriz de TPU e das blends de TPU/PPy, com 30 %m de polímero intrinsecamente condutor.

Amostra	Área relativa (1710 cm <sup>-1</sup> )	Área relativa (1730 cm <sup>-1</sup> )	(A <sub>1710</sub> /A <sub>1730</sub> )
Matriz – TPU	0,47	0,70	0,67
TPU/PPy.APS	1,38	0,81	1,7
TPU/PPy.DBSA	1,38	0,91	1,51
TPU/PPy.CSA	1,95	1,15	1,69
TPU/PPy.SDS	0,70	0,31	2,25
TPU/PPy.CTAB	1,51	0,60	2,51

#### 4.2.2 - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As Figuras 28-32 ilustram os resultados das análises de DMA para a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\text{Tan } \delta$ , para a matriz de TPU e das blendas de TPU/PPy.APS, TPU/PPy.DBSA, TPU/PPy.CSA, TPU/PPy.SDS, TPU/PPy.CTAB, nas concentrações de 10 e 30 %*om*. Na região vítrea da matriz (-50 a -10 °C), observam-se comportamentos diferenciados entre as blendas. A presença de PPy.DBSA ou PPy.CTAB reduz o  $E'$  quando comparado ao TPU puro, enquanto que o PPy.SDS e PPy.APS aumentam esta propriedade. Este fato sugere que os surfactantes DBSA e CTAB provavelmente aumentam a mobilidade da cadeia de TPU, diminuindo a rigidez nesta faixa de temperatura. Porém, para temperaturas acima de -10 °C, o  $E'$  aumenta com a adição de PPy para todas as blendas poliméricas devido à restrição da mobilidade dos segmentos flexíveis do TPU, aumentando a rigidez do sistema. Este efeito é mais pronunciado em maiores concentrações. Com o aumento da temperatura, o  $E'$  aumenta com a adição de PPy devido à restrição da mobilidade das moléculas da matriz. Este efeito é mais pronunciado em maiores concentrações.

O pico da  $\text{Tan } \delta$ , associado com a temperatura de transição vítrea do TPU ( $T_g = -10$  °C), não é significativamente deslocado com a incorporação dos PPy, exceto para a blenda contendo PPy.DBSA com concentração de 30 %*om* ( $T_g = -3$  °C). Conforme esperado, a intensidade da  $\text{Tan } \delta$  reduz à medida que o PPy é adicionado, indicando o aumento da rigidez do sistema analisado. Estes resultados corroboram com os apresentados na literatura para blendas de SEBS/PPy.DBSA [50].

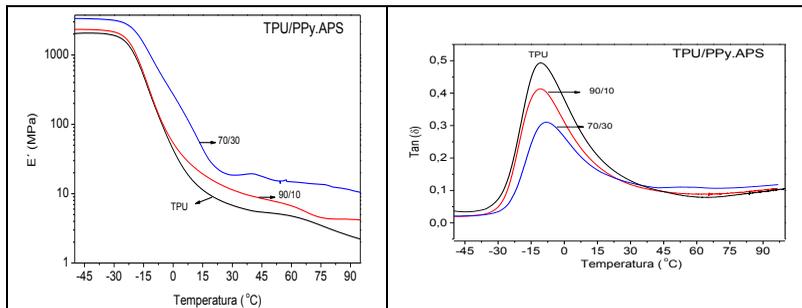


Figura 28- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente  $\delta$  (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.APS.

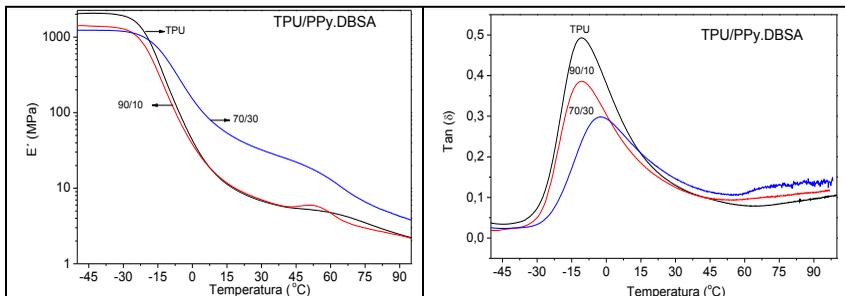


Figura 29- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente  $\delta$  (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.DBSA.

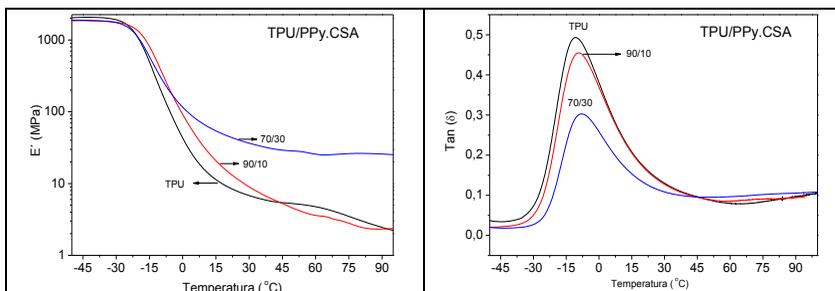


Figura 30- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente  $\delta$  (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.CSA.

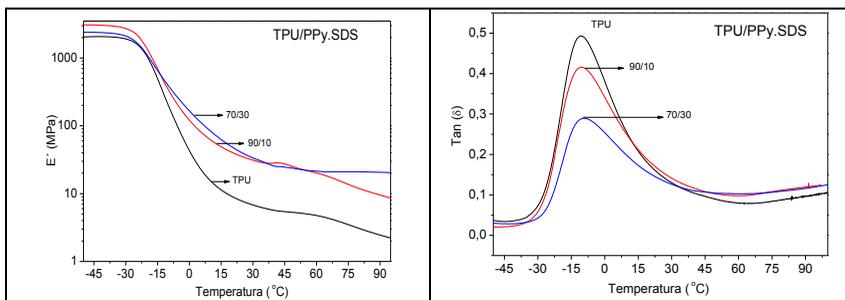


Figura 31- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente  $\delta$  (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.SDS.

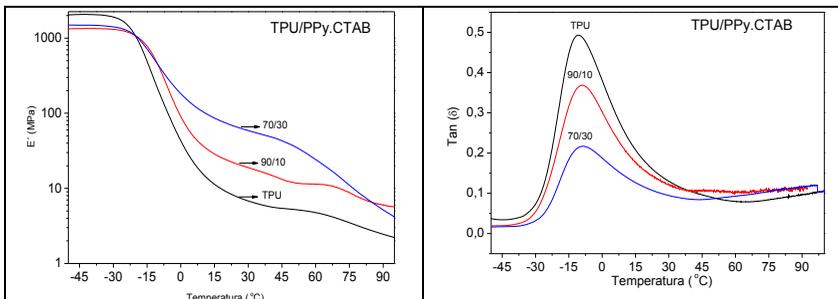


Figura 32- Variação módulo de armazenamento ( $E'$ ) (esq.) e Tangente  $\delta$  (dir.) em função da temperatura para as amostras de TPU/PPy.CTAB

### 4.2.3 – Medidas de Condutividade Elétrica

A variação dos valores de condutividade elétrica e morfologia das blendas de TPU/PPy em função de diferentes concentrações em massa de polímero intrinsecamente condutor é apresentada na Figura 33. A adição dos PPy sintetizados na matriz de TPU provocou um aumento no valor de condutividade elétrica em até 12 ordens de grandeza. Este efeito é explicado devido à formação de caminhos condutores de eletricidade, através de contatos entre as partículas do polímero condutor na matriz de TPU. As blendas apresentaram diferentes limiares de percolação devido a presença de cada PPy.

A blenda de TPU/PPy.CTAB, apresentou aumento significativo em seu valor de condutividade elétrica para concentração de 5 %m. A micrografia óptica de luz transmitida mostra os caminhos de condução formados e uma distribuição homogênea do PPy.CTAB na matriz de TPU. Para as demais blendas, com a mesma concentração em massa, os polímeros intrinsecamente condutores aglomeram-se, dificultando a formação de uma rede condutora.

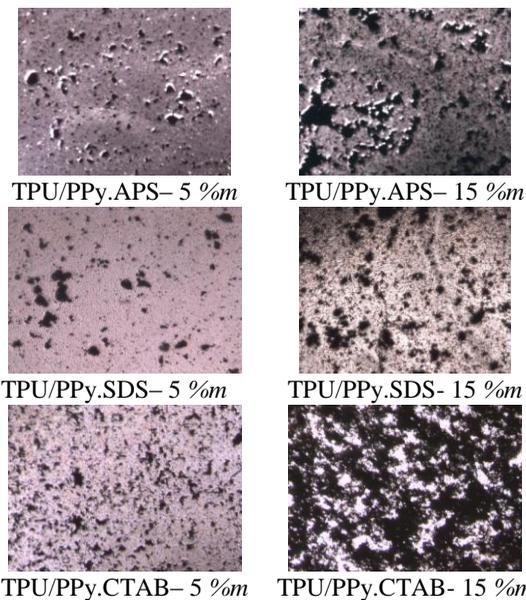
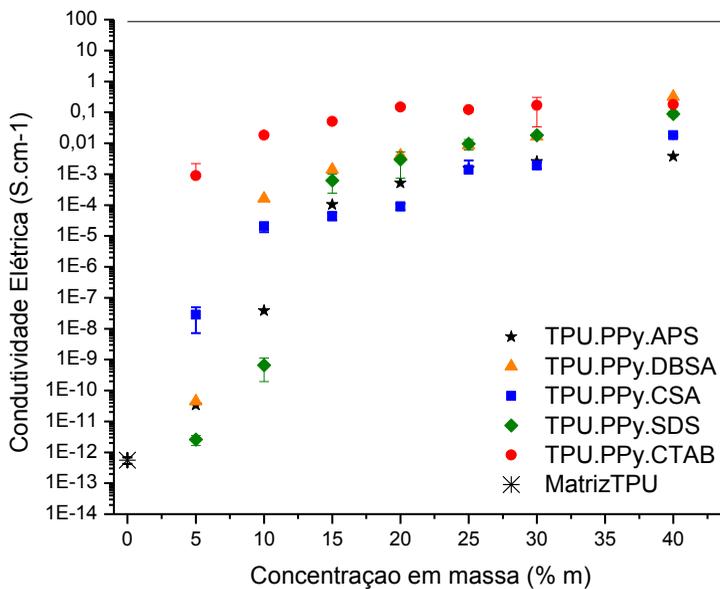


Figura 33 - Conduktividade elétrica e morfologia das blendas de TPU/PPy em função da % *m* do polímero intrinsecamente condutor, 50x de aumento.

A condutividade elétrica das blendas de TPU/PPy.APS e TPU/PPy.DBSA atinge o valor do polímero condutor puro para concentrações de 25 e 40 %m de PPy, respectivamente. Entretanto, este fato não foi observado para as demais blendas poliméricas. A Tabela 9 traz os valores de condutividade elétrica da matriz de TPU, das blendas de TPU/PPy com 5 – 40 %m e para os polipirróis sintetizados.

Tabela 9 - Blendas semicondutoras nas diversas concentrações e valores de condutividade elétrica  $S.cm^{-1}$ .

	TPU PPy.APS	TPU PPy.DBSA	TPU PPy.CSA	TPU PPy.SDS	TPU PPy.CTAB
0%	$(5,59 \pm 1,35) \times 10^{-13}$				
5%	$(1,35 \pm 3,65) \times 10^{-11}$	$(3,29 \pm 5,70) \times 10^{-11}$	$(2,80 \pm 2,07) \times 10^{-08}$	$(2,56 \pm 0,92) \times 10^{-12}$	$(8,92 \pm 13,20) \times 10^{-04}$
10%	$(9,01 \pm 0,15) \times 10^{-10}$	$(1,63 \pm 0,24) \times 10^{-04}$	$(2,02 \pm 0,71) \times 10^{-05}$	$(6,52 \pm 4,58) \times 10^{-10}$	$(1,84 \pm 0,05) \times 10^{-02}$
15%	$(1,05 \pm 0,08) \times 10^{-04}$	$(1,40 \pm 0,19) \times 10^{-03}$	$(4,43 \pm 1,27) \times 10^{-05}$	$(6,23 \pm 3,79) \times 10^{-04}$	$(5,13 \pm 0,67) \times 10^{-02}$
20%	$(5,18 \pm 1,10) \times 10^{-04}$	$(3,96 \pm 0,42) \times 10^{-03}$	$(9,02 \pm 2,25) \times 10^{-05}$	$(2,97 \pm 2,24) \times 10^{-03}$	$(1,49 \pm 2,58) \times 10^{-01}$
25%	$(1,54 \pm 0,10) \times 10^{-03}$	$(8,53 \pm 0,33) \times 10^{-03}$	$(1,38 \pm 1,41) \times 10^{-03}$	$(9,56 \pm 3,59) \times 10^{-03}$	$(1,21 \pm 0,20) \times 10^{-01}$
30%	$(2,57 \pm 0,42) \times 10^{-03}$	$(1,64 \pm 0,10) \times 10^{-02}$	$(1,92 \pm 0,47) \times 10^{-03}$	$(1,81 \pm 0,04) \times 10^{-02}$	$(1,69 \pm 1,35) \times 10^{-01}$
40%	$(3,73 \pm 2,29) \times 10^{-03}$	$(3,17 \pm 5,15) \times 10^{-01}$	$(1,82 \pm 0,21) \times 10^{-02}$	$(8,86 \pm 1,75) \times 10^{-02}$	$(1,78 \pm 0,16) \times 10^{-01}$
100%	<b><math>(4,26 \pm 0,17) \times 10^{-03}</math></b>	<b><math>(8,75 \pm 1,23) \times 10^{-01}</math></b>	<b><math>(1,12 \pm 0,76) \times 10^{-00}</math></b>	<b><math>(1,63 \pm 2,11) \times 10^{-00}</math></b>	<b><math>(3,26 \pm 0,79) \times 10^{-00}</math></b>

#### 4.2.4 – Blindagem Eletromagnética

A blindagem eletromagnética em um sistema pode ser medida e quantificada através da eficiência de blindagem, que corresponde à soma dos fenômenos de reflexão e de absorção, representando a quantidade de radiação eletromagnética que é atenuada por um material após a incidência da onda. A Figura 34 ilustra a quantidade de radiação atenuada expressa em decibéis para as blendas de TPU/PPy.APS com concentração de 10, 20 e 30 %m. Deve-se destacar que, em módulo, o valor de blindagem eletromagnética está diretamente relacionado à eficiência de blindagem eletromagnética (%).

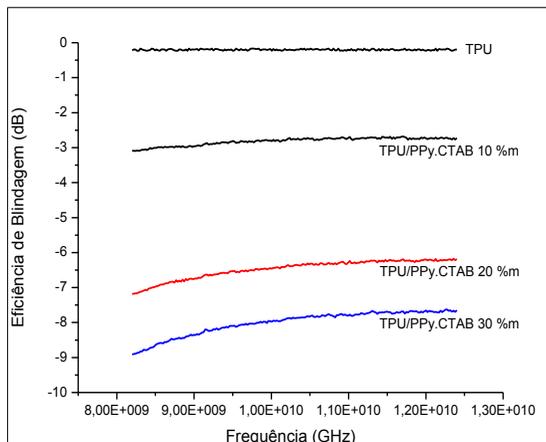


Figura 34- Variação da eficiência de blindagem eletromagnética em função da frequência para as blindagens de TPU/PPy.APS nas diferentes porcentagens em massa de polipirrol.

O valor da Eficiência de blindagem eletromagnética expresso em dB para o TPU puro mantém-se próximo de zero nas frequências analisadas (8 a 12 GHz), correspondendo a um percentual de atenuação de radiação de 5 % (Tabela 1, item 2.5). A adição de PPy.APS aumenta a radiação atenuada, atingindo valores próximos a -3 dB para concentrações de 20 e 30 %m, o que corresponde a uma eficiência de blindagem eletromagnética pouco abaixo de 50% da radiação incidente.

A variação de blindagem em função da frequência para as blindagens contendo os polipirróis sintetizados com diferentes surfactantes (Figura 35) apresentam comportamentos similares ao mostrado para a blindagem de TPU/PPy.APS, isto é, com a adição de PPy ocorre um aumento (em módulo) do valor de atenuação da radiação de ondas eletromagnéticas incidentes. Contudo, valores de blindagem próximos a 10 dB foram observados para as blindagens de TPU/PPy.CSA e TPU/PPy.CTAB com concentração de 30%*m*, representando uma eficiência de blindagem próxima à 87%.

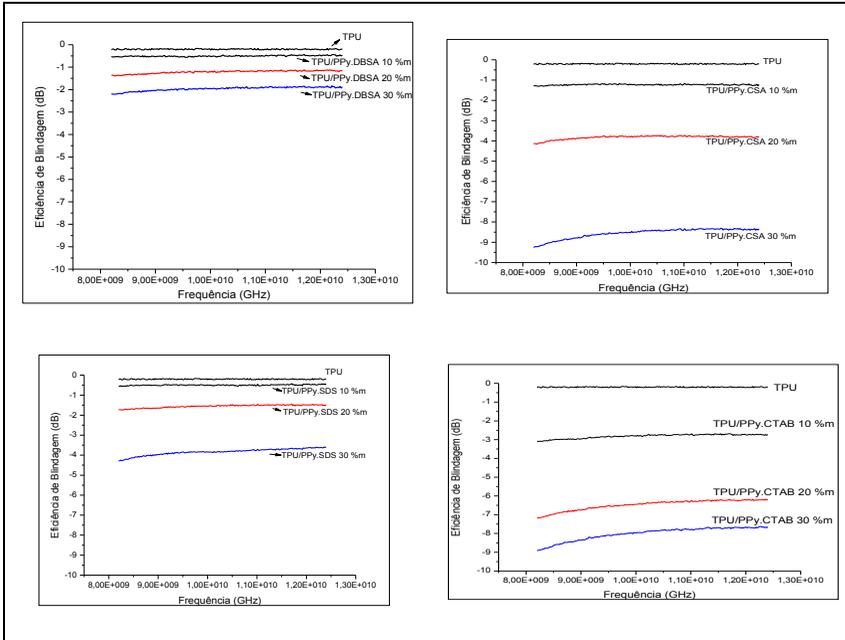


Figura 35 - Atenuação da radiação para as blindas de TPU, PPy.DBSA, CSA, SDS e CTAB, nas diferentes concentrações em massa de polipirrol.

A Tabela 10 apresenta as energias, refletida, transmitida e absorvida pelas blindas de TPU/PPy e pela matriz TPU, após a incidência da radiação eletromagnética. O percentual de energia atenuada pelas amostras é a soma das porções refletida mais absorvida, quanto maior a energia transmitida, menor a atenuação de radiação e por consequência menor a eficiência de blindagem do material.

Tabela 10 - Potências absorvida, refletida e transmitida após incidência da radiação eletromagnética.

<i>Amostra</i>	<i>Energia</i>	<i>Concentração do PIC</i>		
		10 %m	20 %m	30 %m
TPU/PPy.APS	Refletida	3,22 %	14,38 %	12,39 %
	Transmitida	80,09 %	52,13 %	54,67 %
	Absorvida	16,69 %	33,49 %	32,94 %
TPU/PPy.DBSA	Refletida	1,92 %	4,69 %	8,70 %
	Transmitida	89,06 %	75,61 %	63,62 %
	Absorvida	9,01 %	19,70 %	27,28 %
TPU/PPy.CSA	Refletida	6,95 %	23,50 %	52,36 %
	Transmitida	75,38 %	41,43 %	13,96 %
	Absorvida	17,67 %	35,07 %	33,68 %
TPU/PPy.SDS	Refletida	1,80 %	6,69 %	19,14 %
	Transmitida	89,20 %	69,90 %	41,35 %
	Absorvida	9,00 %	23,41 %	39,51 %
TPU/PPy.CTAB	Refletida	13,55 %	32,16 %	40,25 %
	Transmitida	52,27 %	22,55 %	15,86 %
	Absorvida	34,18 %	45,28 %	43,90 %
TPU - Matriz	Refletida	1,00 %	--	--
	Transmitida	96,42 %	--	--
	Absorvida	2,58 %	--	--

A Tabela 11 apresenta os valores de condutividade elétrica e a eficiência de blindagem eletromagnética das blindas. Os valores de condutividade e eficiência de blindagem tendem a aumentar com o aumento da concentração de polímero condutor para cada blenda, indicando que para maiores concentrações de PPy, o número de contatos entre as partículas do polímero condutor aumenta, formando-se caminhos condutores na matriz, os quais induzem um aumento na condutividade elétrica e interação com a radiação eletromagnética incidente [43,44,48].

Comparando-se os valores de eficiência eletromagnética e condutividade entre as blindas obtidas neste trabalho, percebe-se que não é possível fazer uma correlação entre estes dois parâmetros. Por exemplo, as blindas de TPU/PPy.APS, TPU/PPy.DBSA e TPU/PPy.SDS, com condutividades elétrica da ordem de  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>, apresentam valores de eficiência de 45,3, 24,4 e 87,1 %, respectivamente.

respectivamente. Por outro lado, blendas de TPU/PPy.DBSA, TPU/PPy.CSA e TPU/PPy.CTAB, com concentrações de 30 %m de PPy, apresentam valores de condutividade elétrica de  $1,64 \times 10^{-2}$ ,  $1,92 \times 10^{-3}$ ,  $1,49 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  e eficiência de 36,4, 87,1 e 84,2 %, respectivamente.

Estes resultados sugerem que a eficiência de blindagem eletromagnética depende da concentração, da dispersão, distribuição da fase condutora na matriz de TPU, como também da interação do polímero condutor com a onda eletromagnética incidida na blenda polimérica.

Tabela 11 - Eficiência de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) para as blendas de TPU com os diferentes concentrações em massa de polipirrol.

<i>Amostra</i>	<i>Concentração de PPy (%m)</i>	<i>Condutividade elétrica (<math>\text{S.cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Radiação eletromagnética atenuada (%)</i>
TPU/PPy.APS	10	$9,01 \times 10^{-10}$	19,9
	20	$5,18 \times 10^{-4}$	47,9
	30	$2,57 \times 10^{-3}$	45,3
TPU/PPy.DBSA	10	$1,63 \times 10^{-4}$	10,9
	20	$3,96 \times 10^{-3}$	24,4
	30	$1,64 \times 10^{-2}$	36,4
TPU/PPy.CSA	10	$2,02 \times 10^{-5}$	24,6
	20	$9,02 \times 10^{-5}$	58,6
	30	$1,92 \times 10^{-3}$	87,1
TPU/PPy.SDS	10	$6,52 \times 10^{-10}$	10,8
	20	$2,97 \times 10^{-3}$	30,1
	30	$1,81 \times 10^{-2}$	58,7
TPU/PPy.CTAB	10	$1,84 \times 10^{-2}$	47,7
	20	$1,49 \times 10^{-1}$	77,5
	30	$1,69 \times 10^{-1}$	84,2
TPU	-	$6,71 \times 10^{-13}$	3,6

## 5. CONCLUSÕES

A análise de FTIR e de condutividade elétrica permitiram concluir que todos o polipirrol obtido neste trabalho encontra-se no estado oxidado. Os surfactantes usados na reação de polimerização do pirrol exercem influencia significativa na condutividade elétrica dos PPy obtidos neste trabalho. O PPy.APS apresentou menores valores de condutividade elétrica do que os PPy sintetizados na presença dos surfactantes, indicando que os agentes surfactantes formam contra-íons que interagem com a cadeia do PPy, atuando assim como agentes dopantes. Os contra-íons inseridos na cadeia do PPy promovem diferentes morfologias e aumentam a estabilidade térmica, alterando os mecanismos de degradação da cadeia principal do polímero condutor, e modificam as interações do polímero em solventes orgânicos. O THF mostrou-se ser um solvente adequado para dispersar o PPy e solubilizar o TPU.

A compatibilidade, microestrutura e condutividade elétrica das blendas poliméricas é modificada com o tipo de PPy utilizado na mistura. A compatibilidade entre o TPU e PPy.CTAB permitiu a formação de uma rede condutora em baixas concentrações (5 %m de polímero condutor) quando comparada aos demais PPy. Análises morfológicas demonstraram que a dispersão e distribuição do PPy na matriz de TPU influenciam a condutividade elétrica das blendas estudadas. Blendas de TPU/PPy com valores de condutividade elétrica da ordem de  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  são possíveis de serem obtidas através da mistura física de dispersões de PPy com TPU dissolvido em THF.

O módulo de armazenamento das blendas aumenta com a incorporação do PPy para temperaturas superiores a  $-10^{\circ}\text{C}$ , independentemente do contra íon inserido na cadeia do polímero condutor, evidenciando que a rigidez destas misturas eleva-se. A temperatura de transição vítrea da matriz não é alterada com a adição do PPy. Por outro lado, a eficiência de blindagem das blendas é significativamente alterada com o uso dos diferentes tipos de PPy usados. Para cada sistema o aumento da concentração de polímero condutor aumenta os valores de condutividade elétrica e eficiência de blindagem eletromagnética.

A partir de uma análise comparativa entre as blendas obtidas neste trabalho, conclui-se que a eficiência de blindagem eletromagnética não deve ser correlacionada isoladamente com o valor de condutividade elétrica de um determinado sistema polimérico, uma vez que a

concentração, dispersão, distribuição da fase condutora na matriz de TPU e a interação do polímero condutor com a radiação de onda eletromagnética incidida na blenda polimérica devem ser também consideradas. Os resultados obtidos no ensaio de atenuação de radiação das blendas de TPU/PPy.CSA e TPU/PPy.CTAB com 30 %m, viabilizam estes materiais para uso em aplicações de blindagem eletromagnética.

## **6. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Caracterizar os polímeros sintetizados através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS);
- Realizar o ensaio eletromecânico das blendas TPU/PPy;
- Acompanhar a síntese do polipirrol, através da gravimetria e/ou UV-Vis;
- Através de métodos transientes de troca de calor, caracterizar a condutividade térmica dos PPy sintetizados.



## REFERÊNCIAS

- [1] Stenger-Smith J. D., Intrinsically Electrically Conducting Polymers. Synthesis, Characterization and Their Applications. **Polymer Science**, Great Britain, v.23, p.57-79,1998.
- [2] Dalmolin, C.; Biaggio, S. R.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N. Reticulated Vitreous Carbon/Polypyrrole Composites As Electrodes For Lithium Batteries: Preparation, Electrochemical Characterization and Charge-Discharge Performance. **Synthetic Metals**. v.160, p.173-179, 2010.
- [3] Chronakis, I. S.; Grapenson, S.; Jakob, A. Conductive polypyrrole nanofibers via eletrospinning: electrical and morphological properties. **Polymer**. v.47, p.1579-1603, 2006.
- [4] De Paoli, M. A.; Zoppi R. A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**. v.16(6), p. 560-569, 1993.
- [5] De Paoli, M. A.; Menescal, R. K. Polímeros Orgânicos Condutores de Corrente Elétrica: Uma Revisão. **Química Nova**. v.9, p. 133-140, 1986.
- [6] Wu, Y.; Alici G. Madden J. D. W.; Spinks G. M.; Wallace G. G. Soft Mechanical Sensors Through Reverse Actuation. **Advanced Functional Materials**. v.17, p.3216-3222, 2007.
- [7] Brady, S.; Diamond D.; Lau, K. T. Inherently Conducting Polymer Modified Polyurethane smart foam for pressure sensing. **Sensors and Actuators**. v.119, p. 398-404, 2005.
- [8] Lee. Y. H.; Lee J. Y.; Lee, D. S. A Novel Conducting Soluble Polypyrrole Composite With a Polymeric Co-Dopant. **Synthetic Metals**. v. 114, p. 347-353, 2009.
- [9] LEE. A. J. S.; KIM D. Y.; KIM, C. Y. Synthesis of Soluble Polypyrrole of the Doped State in Organic Solvents. **Synthetic Metals**. v. 74, p. 103-106, 1995.

- [10] H°Akansson, E.; Lin, T.; Wang H.; Kaynak A. The Effects Of Dye Dopants on the Conductivity and Optical Absorption Properties of Polypyrrole. **Synthetic Metals**. v. 156, p. 1194-1202, 2006.
- [11] Lee, J. Y.; Song K. T.; Kim, S. Y.; Kim Y. C.; Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole. **Synthetic Metals**. v.84, p. 137-140, 1997.
- [12] Shen, Y.; Wan, M. In Situ Doping Polymerization Of Pyrrole With Sulfonic Acid as a Dopant, **Synthetic Metals**. v.96, p. 127-132, 1998.
- [13] Omastová, M.; Trchová, M.; Koráková, J.; Stjskal, J. Synthesis And Structural Study of Polypyrrolesa Prepared in the Presence Of Surfactants. **Synthetic Metals**, v.138, p. 447-455, 2003.
- [14] Song, M.K.; Kim, Y. T.; Kim, B. S.; Kim, J.; Char, K.; Rhee H. W. Synthesis And Characterization of Soluble Polypyrrole Doped With Alkylbenzenesulfonic Acids. **Synthetic Metals**, v.141, p. 315-319, 2004.
- [15] Rodrigues, P.C., Ackelrud, L. Networks and Blends of Polyaniline And Polyurethane: Correlations Between Composition and Thermal, Dynamic Mechanical and Electrical Properties. **Polymer**. v. 44, p. 6891 – 6899, 2003.
- [16] FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 11, p. 13 - 18, maio 2000.
- [17] Blinova, V. N.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Prokes, J.; Omastová, M. Polyaniline and Polypyrrole: A Comparative Study of the Preparation. **European Polymer Journal**. V.43, p. 2331–2341, 2007.
- [18] Kyung, W. O.; Park, H. J., Kim, S. H. Electrical Property and Stability of Electrochemically Synthesized Polypyrrole Films. **Journal of Applied Polymer Science**., v. 91, p.3659–3666, 2004.
- [19] Frommer, J. E. & Chance, R. R. -“Electrically Conductive Polymers”. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Mark, H. F. Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G., John Wiley & Sons, New York, v. 5, p. 462-507, 1986.

- [20] Skotheim A., Reynolds J. R., Conjugated Polymers – theory, synthesis, properties and characterization, **Handbook of Conducting Polymers**, v. 2, Cap.8, p. 1-87, 1998.
- [21] Mccullough, R.D. et. al. Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene) and its Derivatives. **Handbook of Conducting Polymers**, v.2, Cap. 2, p. 225-258, 1998.
- [22] GUITTARD F. et. al. Molecular Design of Conductive Polymers to Modulate Superoleophobic Properties. **Journal of American Chemistry Society**. 131, p. 7928–7933, 2009.
- [23] Wu, J. Zhou, D. Too, C.O. Wallace, G.G. Conducting Polymer Coated Lycra, **Synthetic Metals**. v.155, p. 688-671, 2005.
- [24] Kasisomayajula, S. V.; Qi, X.; Vetter, C.; Croes K.; Pavlacky, D.; Gelling, V. J. A Structural and Morphological Comparative Study between Chemically Synthesized and Photopolymerized Poly(pyrrole). **Journal Coated Technology**. v. 7, p. 145-158, 2010.
- [25] Vilčáková, J.; Paligova, M.; Omastová, M.; Sáha, P.; Quadrat, O. Switching Effect in Pressure Deformation of Silicon Rubber/Polypyrrole Composites. **Synthetic Metals**. v. 146, p. 121-126, 2004.
- [26] Keithley Instruments, Inc. Measuring the Resistivity and Determining the Conductivity Type of Semiconductor Materials Using a Four-Point Collinear Probe and the Model 6221 DC and AC Current Source. **Application Note Series**. n. 2615, 2005.
- [27] Planche, M.F., Thieblemont, J.C., Mazars, N., Bidan, G. Kinetic Study of Pyrrole Polymerization with Iron(III) Chloride in Water. **Journal of Applied Polymer Science**., v. 52, p.1867-1877, 1994.
- [28] Lim, V.W.L., Li, S., Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, K.L., In Situ XPS Study of Thermally Deposited Aluminium on Chemically Synthesized Polypyrrole Films. **Synthetic Metals**, v. 106, p. 1-11, 1999.

[29] Kudoh, Y. Properties of Polypyrrole Prepared by Chemical Polymerization Using Aqueous Solution Containing  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and Anionic Surfactant. **Synthetic Metals**. v. 79, p. 17-22, 1996.

[30] HAN, M., Chu, Y., Li, L. Properties Of Oligopyrrole Doped Dodecylbenzene–Sulfonic Acid Prepared With Different Oxidants In Reversed Microemulsion, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.324, p.143–148, 2008.

[31] JANG, K. S. et. al, Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants. **Synthetic Metals**. v.143, p. 289-294, 2004.

[32] ANDREW D. W. et. al. Adsorbed Surfactants as Templates for the Synthesis of Morphologically Controlled Polyaniline and Polypyrrole Nanostructures on Flat Surfaces: From Spheres to Wires to Flat Films. **J. AM. CHEM. SOC.** v.125, p.14793-14800, 2003.

[33] De Paoli, M. A. Conductive Polymers: Synthesis and Eletrical Propoerties. **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers** v.2, Cap. 18, 773-797, 1997.

[34] Vaydia, S. G.; Rastogi, S.; Aguirre A. Surfactant Assisted Processable Organic Nanocomposites Dispersion of Polyaniline – Single Wall Carbon Nanotube. **Synthetic Metals**. v. 160, p. 134-138, 2010.

[35] De Paoli, M. A., Waltman, R. J., Diaz, A. F. and Bargon, J.; An Electrically Conductive Plastic Composite Derived From Polypyrrole and Poly Vinyl Chloride. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry** V. 23, p. 1687-1698, 1985.

[36] MARTINS, R. R. **Blendas de Elastômeros Termoplásticos SEBS e Polianilina: Preparação e Avaliação das Propriedades Eletromecânicas**. 2008. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis-SC.

[37] Drobny, J. G. Handbook of Thermoplastic Elastomers. William **Andrew Publishing Inc**. New York, 2007.

- [38] Boubakri, A.; Haddar, N.; Elleuch, K.; Bienvenu, Y. Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. **Materials and Design**, v. 31, p. 4194-4201, 2010.
- [39] Brydson, J. A. **Rubbery Materials and Their Compounds**. Elsevier Science Publishers. London, 1988.
- [40] Pyo, M.; Hwang, J.H. Conductivity Changes Of Dodecylbezensulfonic Acid-Doped Polyaniline During Pressure Loading/Unloading. **Synthetic Metals**. 2009.
- [41] COSSA, M. M. Materiais Poliméricos Aplicados à Blindagem Eletromagnética na Faixa das Microondas. **Seminário de Doutorado – UFRJ**, Rio de Janeiro, 2010.
- [42] Dias, J. C.; Silva, F. S.; Rezende, M. C.; Martin, I. M. Absorvedores de Radiação Eletromagnética Aplicados no Setor Aeronáutico. **Revista De Ciência & Tecnologia** • v.15, p. 33-42, Junho, 2000.
- [43] De Paoli, M. A.; Faez, R.; Rezende, M. C.; Martin, I. M. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.10(3), p.130-137, 2000.
- [44] Costa, L. A. **Síntese E Caracterização Do Poliestireno Expansível: Emprego Conjunto De Água E Pentano Como Agentes De Expansão**. 2006. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciencia e Engenharia dos Materiais) – Curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- [45] Kappen, P.; Brack, N.; Hale, P. S.; Prissanaroon, W.; Welter, E.; Pigram, P. J. Radiation And Storage-Induced Ageing Of Polypyrrole Doped With Dodecylbenzene Sulfonic Acid. **Applied Surface Science**. v.243, p.287–295, 2005.
- [46] Brédas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B. Polarons and Bipolarons In Polypyrrole: Evolution Of The Bad Structure And Optical Upon Doping. **Physical Review B**. v.30, Julho/1984.

- [47] Magalhães, A. S. G.; Feitosa, J. P. Degradação Ultra-Sônica da Borracha Natural de Seringueira (*Hevea Brasiliensis*) em Solução Toluênica: Estudo por GPC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. p.65-70, Out/Dez, 1999.
- [48] Girroto, M. E.; Santos, I. A. Medidas de Resistividade Elétrica Dc em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente. **Química Nova**. v.25(4), p. 639-647, 2002.
- [49] Phang, S. W.; Hino, T.; Abdullah, M.H.; Kuramoto, N. Applications of Polyaniline Doubly Doped With P-Toluene Sulphonic Acid and Dichloroacetic Acid as Microwave Absorbing and Shielding Materials. **Materials Chemistry and Physics**. v.104, p.327-335, 2007.
- [50] Muller D.; Barra G. M. O.; Pires, A. T. N.; Salmoria, G. V.; Garcia, M.; Paniago, R. SEBS/PPy.DBSA Blends: Preparation and Evaluation of Electromechanical and Dynamic Mechanical Properties. **Journal of Applied Science**, v.120 , p. 351-359, 2010.
- [51] Dan. C. H.; Lee, M. H.; Kim, Y. D.; Min, B. H.; Kim, J. H. Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastics polyurethane/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 6718-6730, 2006
- [52] Vicentini, D. S. ; barra, G. M. O. ; Pires, A. T. N. ; Berolino, J. R. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: preparation and evaluation of electrical conductivity Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: preparation and evaluation of electrical conductivity. **European Polymer Journal** v. 43, p. 4565-4572, 2007.