

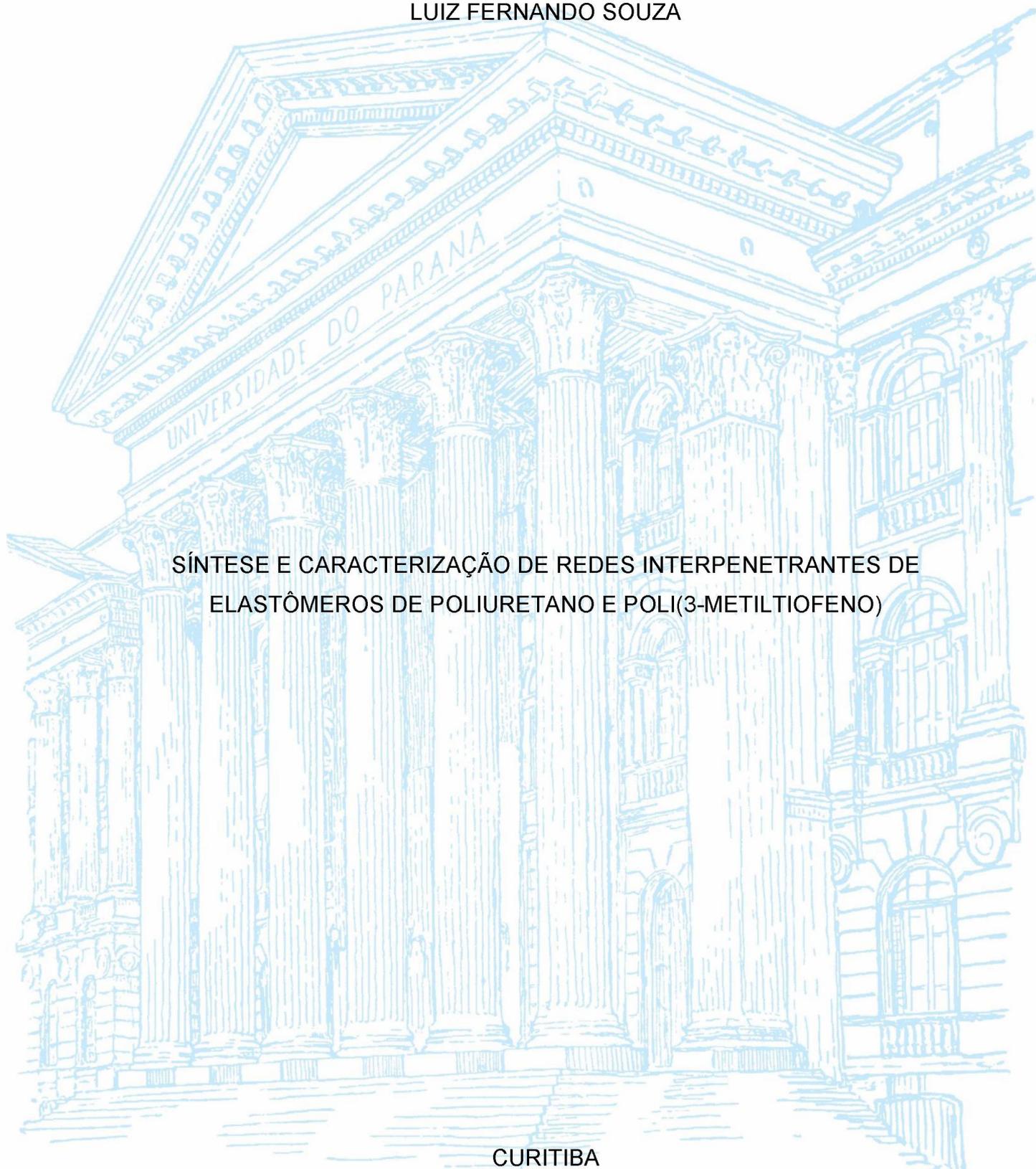
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIZ FERNANDO SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES INTERPENETRANTES DE
ELASTÔMEROS DE POLIURETANO E POLI(3-METILTIOFENO)

CURITIBA

2018



LUIZ FERNANDO SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDE INTERPENETRANTE DE
ELASTÔMEROS DE POLIURETANO E POLI(3-METILTIOFENO)

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química Orgânica, no
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas,
da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S729s

Souza, Luiz Fernando

Síntese e caracterização de rede interpenetrante de elastômeros de poliuretano e poli(3-metiltofeno) [recurso eletrônico] / Luiz Fernando Souza. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Sônia Faria Zawadzki .

1. Poliuretano. 2. Elastômeros. 3. Polímeros condutores. 4. Poli(3-metiltofeno). I. Universidade Federal do Paraná. II. Zawadzki, Sônia Faria. III. Título.

CDD: 668.4239

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES INTERPENETRANTES DE
ELASTÔMEROS DE POLIURETANO E POLI(3-METILTIOFENO)**

por

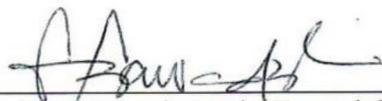
LUIZ FERNANDO SOUZA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Lucimara Stolz Roman
Dep. de Física – UFPR



Prof.ª Dr.ª Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 25 de maio de 2018.

Dedico esta Dissertação
principalmente aos meus pais, Alba e Paulo
e também ao meu Orixá Oxum

AGRADECIMENTOS

Primeiramente pela grande paciência e acolhimento dos meus pais, Alba e Paulo, que me motivaram e incentivaram nos estudos desde minha infância e a isto sou imensamente grato, e hoje dou o devido valor. Também me incentivaram e estiveram lado-a-lado comigo neste grande desafio, que foi o Mestrado. Foram os meus pilares de sustentação, por mais que eu tenha tratado de forma um 'tanto grosseira' o afago e a tentativa de vocês me acalmarem nos momentos estressantes e de desilusão científica nestes 2 anos.

Ao companheirismo e apoio de meus irmãos, Ellen e Junior, e também de meus sobrinhos, Julia e Paulinho, e minha cunhada Maria pelos momentos de alegria.

À orientação da Prof^a Sônia, pela parceria e acolhimento, a esta que posso chamar de Mãe Científica. Este Mestrado nos proporcionou diversos momentos felizes, com discussões científicas e com crescimento para ambas as partes. Também agradeço pela demasiada paciência com a minha teimosia, pois nem sempre a vida é feita de alegria e flores, e desde já peço desculpas. Mas vejamos pelo lado bom, se não fosse por ela, desistiria do Mestrado no primeiro resultado negativo. E você, Prof^a, mais do que ninguém sabe o quanto foi penoso os diversos resultados negativos até termos este trabalho fechado e da forma desejada por nós.

Ao meu Orixá Oxum e a todos os guias espirituais por me equilibrarem, apaziguarem e acalmarem meus sentimentos, pensamentos e ideias desde que aceitei e acolhi os ensinamentos da Umbanda em minha vida.

Aos meus colegas de laboratório, meus queridos lamapenses, Bianca, Bruno, Carlos, Duanne, Karyna, Luana, Lucas, Mari e Mariana, pelas conversas, tiradas de dúvidas e pela companhia. Mas principalmente pelos momentos de descontração, pois sem eles o Mestrado seria bem menos leve e feliz. Os momentos de cantoria (The Voice LAMAP), danças e piadas ficarão para sempre em minhas memórias.

Às minhas amigas (e por que não dizer melhores?) Karyna e Natássia, por todo apoio e carinho nestes dois últimos anos, a vocês este agradecimento especial.

À minha amiga Laura Lacerda pelas conversas, companhia, e pela ajuda (mão de obra barata) e conselhos em alguns momentos do Mestrado.

Aos meus colegas (Douglas e Rafael) e professores (Ana Luísa, Claudiney, Fábio Simonelli, Rilton e Leandro Piovan) do Programa de Pós-Graduação pelo convívio, disciplinas e trocas de conhecimento.

À Prof^a Dr^a Izabel C. Riegel-Vidotti e à Prof^a Dr^a Lucimara S. Roman pela participação na banca de Defesa com diversas contribuições, sugestões e comentários que tornaram este trabalho melhor em discussão e qualidade.

À Prof^a Dr^a Izabel C. Riegel-Vidotti e à Prof^a Dr^a Leni Akcelrud por terem participado de minha banca de Qualificação e assim contribuíram dando encaminhamento e foco a este trabalho.

À Prof^a Dr^a Leni Akcelrud por avaliar meu projeto e ser avaliadora de meu relatório anual, contribuindo com comentários e discussões sobre o trabalho realizado.

Ao Prof. Dr. Ronilson V. Barbosa pela auxílio e incentivo no início do Mestrado, talvez hoje não houvesse esta Dissertação sem a sua ajuda.

Ao Prof. Dr. Ivo A. Hummelgen (*in memoriam*) por ceder seu laboratório (Grupo de Pesquisa de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos) e parte de seu tempo para me auxiliar nas medidas de resistência elétrica em minhas amostras.

Ao Prof. Dr. Márcio E. Vidotti Miyata pelo auxílio com a espectroscopia Raman e viabilizar os experimentos de eletroatividade nas amostras deste estudo em seu laboratório (Grupo de Pesquisa em Macromoléculas e Interfaces - GPMIN).

À mestranda Bruna Hryniewicz do GPMIN por me auxiliar nos experimentos de voltametria cíclica, aos quais tomaram alguns períodos do seu tempo.

Ao Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin por dar acesso ao equipamento sonda para leitura via quatro pontas e pelo auxílio da então doutoranda Samantha Husmann na operação do equipamento e aferição das medidas de resistência elétrica.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR por realizar a espectroscopia Raman nas amostras de PUs e IPNs.

À servidora técnica Paula Zangaro, pelos conselhos e conversas e por me por conceder o uso ao equipamento de UV-Vís e auxiliar nas caracterizações utilizadas neste trabalho.

Ao doutorando em Física, e também amigo, Adriano Silva pela colaboração, correção e discussão em alguns trechos que me ajudaram a compreender melhor alguns conceitos físicos (um tanto abstratos) neste trabalho. E também os papos e risadas.

Ao Departamento de Química e à UFPR por toda a infraestrutura oferecida, como os laboratórios de ensino e multi-usuários, bibliotecas e áreas de lazer.

Ao Gustavo Henrique Cunico Araújo por ter acreditado e ter fé neste trabalho quando eu mesmo estive desacreditado e desesperançoso.

Àqueles todos que não foram citados nominalmente, mas direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho e a redação deste texto.

Aos órgãos de fomento CAPES e CNPq pelo apoio financeiro concedido a este trabalho de pesquisa científica.

"You also know the burden of a tittle
that all but replaces your name"

Solas, "Fen'Harel", The Dread Wolf
Dragon Age Inquisition - Trespasser

RESUMO

Este trabalho visa a síntese de um material flexível e condutor, propriedades antagônicas e de difícil ocorrência em um mesmo material. Para isto é realizada a síntese química do poli(3-metiltiofeno) (P3MT) na rede polimérica de um elastômero de poliuretano (PU), assim confeccionando uma mistura de polímeros denominada rede polimérica interpenetrante (IPN). A IPN PU/P3MT é confeccionada utilizando uma rota sintética inovadora através do inchamento do PU em uma solução de FeCl_3 anidro em acetonitrila, este será o agente oxidante que ocasionará a síntese e a dopagem química do P3MT. O PU impregnado com o cloreto férrico é imerso no monômero 3-metiltiofeno (3MT) e de modo *in situ* ocorrerá a polimerização na rede elastomérica, assim confeccionando a IPN. Tal rede é imersa novamente em uma solução de cloreto férrico para a dopagem química do P3MT. Ao final obteve-se um material flexível e condutor, com aplicabilidade em diversas áreas. Além da condutividade, a IPN apresenta eletroatividade e considerável corrente capacitiva, conferindo ao material o empregado como capacitor, sensor e eletrodo eletroquímico e também ser utilizado na confecção de dispositivos opto-eletrônicos. As IPNs foram caracterizadas pelas espectroscopias de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Raman e UV-Vís, as quais comprovam a formação e a presença de P3MT e também a sua dopagem. Foi verificado que variando a composição do PU base, tanto a quantidade de P3MT formado, quanto as propriedades das IPNs são alteradas. Pelo UV-Vís, verificou-se o abaixamento do *band gap* do P3MT com a dopagem química, o que indica maior facilidade do transporte de elétrons pela estrutura polimérica. Pela calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi observado que com a inserção de P3MT na rede poliuretânica há o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) em relação ao PU base, devido à forte interação intermolecular entre a rede do PU e o P3MT. Todas as composições de IPNs exibiram condutividade elétrica, e a composição 7% DEG, possui a maior formação de P3MT na rede elastomérica e por consequência disto, obteve a maior condutividade elétrica dentre as demais composições, atingindo $2,8 (\Omega\text{m})^{-1}$, valor relativamente alto, uma vez que a base elastomérica possui a propriedade de ser isolante elétrico.

Palavras-chave: Poli(3-metiltiofeno) (P3MT). Polímeros condutores (PC). Poliuretano (PU). Rede polimérica interpenetrante (IPN)

ABSTRACT

This work aims at the synthesis of a flexible and conductive material, antagonistic properties and difficult to occur in a same material. For this, the chemical synthesis of poly(3-methylthiophene) (P3MT) is carried out in the polymer network of a polyurethane elastomer (PU), thus confectioning a polymer blend called as interpenetrating polymer network (IPN). The IPN PU/P3MT is made using an innovative synthetic route by swelling the PU in an anhydrous FeCl_3 solution in acetonitrile, this will be the oxidizing agent that will cause the synthesis and the chemical doping of the P3MT. The PU impregnated with the ferric chloride is immersed in the 3-methylthiophene monomer (3MT) and *in situ* mode the polymerization will occur in the elastomeric network, thus making the IPN. Such network is immersed again in a ferric chloride solution for the chemical doping of P3MT. At the end, a flexible and conductive material was obtained, with applicability in several areas. In addition to the conductivity, the IPN presents electroactivity and considerable capacitive current, giving the material the employee as capacitor, sensor and electrochemical electrode and also be used in the making of opto-electronic devices. The IPNs were characterized by Fourier transform infrared (FTIR), Raman and UV-Vis spectroscopies, which confirmed the formation and the presence of P3MT and its doping. It has been seen that by varying the composition of the PU base, the amount of P3MT formed and the properties of the IPNs are altered. By UV-Vis, the P3MT *band gap* was lowered with the chemical doping, which indicates greater facility of electrons transport through the polymer structure. By the differential scanning calorimetry (DSC) it was observed that with the insertion of P3MT in the polyurethane network there is an increase in the glass transition temperature (T_g) in relation to the base PU, due to the strong intermolecular interaction between the PU network and the P3MT. All the IPNs compositions exhibit electrical conductivity, and the 7% DEG composition, has the highest formation of P3MT in the elastomeric network and as a consequence, obtained the highest celectrical onductivity among the other compositions, reaching $2.8 (\Omega\text{m})^{-1}$, relatively high conductivity, since the elastomeric base possesses the property of electrical insulation

Key-words: Poly(3-methylthiophene) (P3MT). Conducting polymers (PC). Polyurethane (PU). Interpenetrating polymer network (IPN).

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1</i> – Reação entre um álcool e um isocianato gerando o grupo uretano	15
<i>Figura 2</i> – Esquema de algumas das reações a partir do isocianato.	16
<i>Figura 3</i> – Reação e formação de um PU linear	17
<i>Figura 4</i> – Reação e formação de uma rede de PU reticulada.....	18
<i>Figura 5</i> – Exemplos dos reagentes utilizados na síntese de um poliuretano. a) Polióis. b) Diisocianatos. c) Extensor de cadeia. d) Agente de reticulação.	19
<i>Figura 6</i> – Representação energética de moléculas saturadas. a) Diagrama dos estados eletrônicos HOMO e LUMO para: eteno, butadieno, octatetraeno e polieno. b) Estrutura de um polieno contendo orbitais moleculares.....	23
<i>Figura 7</i> – Fatores que afetam o <i>band gap</i> em PCs aromáticos.....	24
<i>Figura 8</i> – Esquema dos níveis energéticos para as dopagens dos tipo <i>p</i> e <i>n</i>	26
<i>Figura 9</i> – Representação da formação dos portadores de carga (sólitons, pôlarons e bipôlarons) no poliacetileno (PA).....	27
<i>Figura 10</i> – 1) Mecanismo da reação de polimerização do 3-metiltiofeno (3MT). 2) Reação de conversão do P3MT entre o estado reduzido e oxidado (dopado).....	29
<i>Figura 11</i> – 1) Formação de uma IPN sequencial. 2) Síntese da uma IPN simultânea.....	30
<i>Figura 12</i> – 1) Formação de uma full-IPN. 2) Formação da uma semi-IPN. 3) Síntese de uma pseudo-IPN	31
<i>Figura 13</i> – Fotografia da síntese e amostra do PU. a) Aparelhagem da reação do pré-polímero de PU. b) Corpo de prova do PU.....	37
<i>Figura 14</i> – Esquema da obtenção da IPN a partir do PU.	38
<i>Figura 15</i> – Arranjo e amostras da voltametria cíclica. a) Fotografia do esquema da célula eletroquímica utilizada. b) Arranjo do eletrodo de trabalho.....	40
<i>Figura 16</i> – Preparo das IPNs para as medidas de resistência. À esquerda, amostra de IPN com faces e linhas feitas com liga de Ga-In e à direita o arranjo do experimento em que a resistência (Ω) é obtida.	41
<i>Figura 17</i> – Imagens do passo-a-passo das amostras na síntese da IPN. I) Fotografias das amostras de IPNs. a) PU puro. b) PU contendo FeCl_3 . c) IPN PU/P3MT _(reduzido) . d) IPN/P3MT _(dopado) . e) IPN após a secagem. II) Soluções dos corpos de prova de PU	

após as etapas de reação. 1) Solução de FeCl ₃ (anidro) (alaranjado). 2) Solução após 24 horas de dopagem.	45
<i>Figura 18</i> – Perfis de inchamento das composições de PUs, em massa, na presença de acetonitrila.	47
<i>Figura 19</i> – Perfis de inchamento das composições de PUs, em massa, na presença de FeCl ₃ (acetonitrila).	48
<i>Figura 20</i> – Variação percentual da massa relacionando as composições de PUs em contato com 3MT, acetonitrila e solução de FeCl ₃ (acetonitrila).	49
<i>Figura 21</i> – Variação percentual de massa dos PUs com absorção de 3MT e FeCl ₃ e formação de P3MT.	50
<i>Figura 22</i> – Massa e volume de P3MT formado nas IPNs.	51
<i>Figura 23</i> – Esquema da análise por FTIR-ATR.	52
<i>Figura 24</i> – Espectros de FTIR-ATR de todas as composições de PU.	53
<i>Figura 25</i> – Espectros de FTIR-ATR das composições de IPN.	54
<i>Figura 26</i> – Espectros de FTIR-ATR comparando composições de PU, IPN e P3MT (transmitância).	55
<i>Figura 27</i> – Espectros Raman do PU 2% DEG obtidos pelos lasers verde e vermelho, sem linha base dos respectivos espectros.	56
<i>Figura 28</i> – Espectro Raman no laser verde do P3MT contendo as atribuições das principais bandas.	57
<i>Figura 29</i> – Espectro Raman no laser vermelho do P3MT contendo as atribuições das principais bandas.	58
<i>Figura 30</i> – Ilustração contendo bandas de deconvolução e exemplificação dos parâmetros para obtenção dos níveis de dopagem.	60
<i>Figura 31</i> – Comparativo dos espectros de Raman das IPNs excitadas com o laser verde.	62
<i>Figura 32</i> – Comparativo dos espectros de Raman das IPNs excitadas com o laser vermelho.	62
<i>Figura 33</i> – Comparativo dos espectros de UV-Vís entre FeCl ₃ (anidro), FeCl ₃ (hidratado), alíquota da dopagem (2 horas) e solução do final da dopagem (24 horas) da IPN 2% DEG.	63
<i>Figura 34</i> – Espectros de UV-Vís de diversas concentrações do FeCl ₃ (anidro).	64
<i>Figura 35</i> – Espectros de UV-Vís de diversas concentrações do FeCl ₃ (hidratado).	65

<i>Figura 36</i> – Espectros de UV-Vís comparando o estado mais reduzido com o mais oxidado do oligo-3MT em termos de comprimento de onda	66
<i>Figura 37</i> – Espectros de UV-Vís comparando o estado mais reduzido com o mais oxidado do oligo-3MT em termos de energia (eV).	66
<i>Figura 38</i> – Curva de DSC do PU de composição 2% DEG, apresentando a T_g do material.	68
<i>Figura 39</i> – Curva de DSC da IPN 2% DEG, apresentando a T_g e a $T_{decomposição}$. do material.....	68
<i>Figura 40</i> – Voltamogramas do PU 2% DEG a) Análise em meio com eletrólitos. b) Análise em água destilada.	71
<i>Figura 41</i> – Voltamograma do PU 2%DEG contendo $FeCl_3$, sendo assinalados os potenciais redox.	74
<i>Figura 42</i> – Voltamogramas de todas as composições de IPN, em destaque, ampliação da IPN 7% GLI	73
<i>Figura 43</i> – Difrátogramas comparativos das amostras de PU e IPN de composição 2% DEG e o P3MT.....	74
<i>Figura 44</i> – Valores médios de resistência elétrica na superfície em relação às composições das IPNs.....	77
<i>Figura 45</i> – Valores de condutividade para as IPNs em $(\Omega m)^{-1}$	79
<i>Figura 46</i> – Representação gráfica de uma IPN linear. Tanto a cadeia de PU e P3MT são lineares.	83
<i>Figura 47</i> – Representação gráfica de uma IPN reticulada. O PU possui cadeia reticulada e o P3MT é linear.....	84

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1</i> – Exemplos de polímeros condutores com os respectivos valores de condutividade e band gap	20
<i>Tabela 2</i> – Tabela contendo as composições dos PUs sintetizados.....	36
<i>Tabela 3</i> – Teores de segmento rígido (%) para cada composição de PU.	43
<i>Tabela 4</i> – Atribuições das principais bandas de FTIR das composições dos PU....	53
<i>Tabela 5</i> – Atribuições das principais bandas de FTIR das composições IPNs.....	54
<i>Tabela 6</i> – Principais bandas na Espectroscopia Raman para o P3MT e suas atribuições.....	57
<i>Tabela 7</i> – Valores de dopagem do P3MT padrão e do contido nas IPNs nos lasers verde e vermelho.....	60
<i>Tabela 8</i> – Valores de Tg para os PUs, IPNs e P3MT e relações.	69
<i>Tabela 9</i> – Valores de resistência obtidos pelo método de quatro pontas	75
<i>Tabela 10</i> – Valores de resistência, resistividade e condutividade para as IPNs (quatro terminais).....	77
<i>Tabela 11</i> – Valores de resistência e condutividade de algumas referências.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

-NCO	- diisocianato
-OH	- hidroxila
BC	- banda de condução
BV	- banda de valência
DEG	- dietilenoglicol
DQUI	- Departamento de Química
E_g	- <i>band gap</i> (energia)
E_{red}	- potencial de redução
E_{ox}	- potencial de oxidação
GLI	- glicerol
HOMO	- orbital molecular preenchido de maior energia
IPN	- rede interpenetrante de polímeros
LUMO	- orbital molecular não preenchido de menor energia
3MT	- 3-metiltiofeno
Oligo-3MT	- oligo(3-metiltiofeno)
P3MT	- poli(3-metiltiofeno)
PA	- poliacetileno
PAni	- polianilina
PAT	- poli-alquiltiofeno
PC	- polímero conjugado
PPG	- polipropilenoglicol
PT	- politiofeno
PU	- poliuretano
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UV	- ultra-violeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	POLIURETANO	15
3.2	POLÍMEROS CONDUTORES	20
3.2.1	Teoria de bandas aplicadas aos polímeros condutores	21
3.2.2	Dopagem e portadores de carga de polímeros condutores	24
3.2.3	Politiofeno e derivados	28
3.3	REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRANTES (IPNs)	30
3.4	O PAR POLIURETANO / POLÍMERO CONDUTOR	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	MATERIAIS	34
4.1.1	Reagentes	34
4.1.2	Equipamentos	34
4.2	MÉTODOS	35
4.2.1	Obtenção dos elastômeros de poliuretano (PU)	35
4.2.2	Obtenção das redes poliméricas interpenetrantes (IPNs)	37
4.2.3	Teste de inchamento (interação solvente-polímero)	38
4.2.4	Análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	39
4.2.5	Análises por espectroscopia Raman	39
4.2.6	Análises por espectroscopia no UV-Vís	39
4.2.7	Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	39
4.2.8	Análises por voltametria cíclica	40
4.2.9	Análise por difratometria de raios X (DRX)	40
4.2.10	Medidas de resistividade (Quatro Pontas)	41
4.2.11	Medidas de resistência (Quatro Terminais)	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	SÍNTESE DOS PUS	42

5.2	SÍNTESE DAS IPNS.....	44
5.3	CONTROLE DE MEDIDAS E EFEITO DO SOLVENTE NOS PUS.....	46
5.4	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	51
5.4.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	52
5.4.2	Espectroscopia Raman.....	55
5.4.3	Espectroscopia no UV-Vís.....	63
5.5	ANÁLISES POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	67
5.6	ANÁLISE POR VOLTAMETRIA CÍCLICA	70
5.7	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DR-X).....	74
5.8	MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA	75
5.8.1	Método Quatro Pontas.....	75
5.8.2	Método Quatro Terminais	77
5.8.3	Quatro pontas vs. quatro terminais.....	79
5.9	PROPOSTAS DE CLASSIFICAÇÃO E ESTRUTURA DAS IPNS.....	80
6	CONCLUSÕES	84
7	PERPECTIVAS FUTURAS	85
	REFERÊNCIAS.....	86
	ANEXO 1 – CÁLCULO ESTEQUIMÉTRICO DOS PUS.....	92
	ANEXO 2 – TABELAS COM OS VALORES DE INCHAMENTO E VARIAÇÃO DE MASSA E VOLUME DAS AMOSTRAS.....	94
	ANEXO 3 – ESPECTROSCOPIA RAMAN: PARÂMETROS DA LINHA BASE E DE DECONVOLUÇÃO, E ESPECTROS E TABELAS COM DADOS DECONVOLUCIONAIS.....	96

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da humanidade uma das trilhas da ciência é o desenvolvimento de materiais visando facilitar o cotidiano e, com o passar do tempo, melhorar materiais já existentes. Para denotar a grande importância dos materiais se dá pela denominação de períodos históricos com os seus nomes, como Idade da Pedra Lascada, Idade do Ferro e Idade do Bronze. O último século, o XX, pela comunidade científica é conhecida por Idade dos Polímeros, pois o preparo e aplicação revolucionaram a indústria mundial. Seu emprego vêm sendo ampliado e até substituindo os materiais antes dominantes, como metais e cerâmicas [1-2].

E visando materiais versáteis e de diversas aplicações, nas últimas décadas os poliuretanos (PUs), uma classe de polímeros, vem sendo estudada, de forma aprofundada e renovada. Os PUs são caracterizados pela função uretano, devido à condensação química entre polióis e diisocianatos. Dependendo da composição e de como ocorre a reação, o material final pode assumir aspectos diversos, como o de espumas rígidas ou flexíveis, elastômeros, plásticos ou resinas. Esta grande variedade de materiais se dá pela grande diversidade de reagentes que podem ser empregados na reação. Devido aos diversos aspectos e propriedades, os PUs possuem inúmeras aplicações no cotidiano e podem ser utilizados em isolado ou em misturas como blendas, compósitos e rede polimérica interpenetrante [3-9].

Outra classe de polímeros de grande importância é a dos polímeros condutores (PC), estes possuem a característica de conduzir energia elétrica. Esta propriedade ocorre devido à conjugação de ligações duplas, ligação química do tipo π , pela cadeia do polímero. No entanto, esta conjugação de ligações π ocasiona planaridade e rigidez à cadeia polimérica e, conseqüentemente, a improcessabilidade, infusibilidade e insolubilidade, em solventes comuns, aos polímeros e assim diminuindo a aplicabilidade destes. E para ultrapassar a improcessabilidade e insolubilidade destes PCs diversas pesquisas vêm sendo realizadas e para isto se recorre a alternativas como a modificação química das cadeias poliméricas, síntese de copolímeros e confecção de blendas ou compósitos [10-12].

Para transpor as limitações mecânicas dos PCs, este trabalho teve como objetivo confeccionar uma rede polimérica interpenetrante (IPN) entre elastômeros de PU e o polímero condutor poli(3-metiltofeno) (P3MT) visando obter um material flexível e com capacidade de conduzir energia elétrica. A síntese do P3MT ocorre *in*

situ nas cavidades do PU pré-formado através de duas imersões, primeiro em uma solução do iniciador da polimerização, e posteriormente o PU, e este contendo o iniciador, é imerso no monômero 3-metiltiofeno (3MT). Assim, ao final do processo obteve-se um material flexível, condutor e macroscopicamente homogêneo caracterizando como uma rede interpenetrante PU/P3MT.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar as redes interpenetrantes entre elastômeros de poliuretano e poli(3-metiltiofeno), a fim de se obter um material que una as propriedades dos constituintes em isolado e assim obtendo um material flexível, condutor e macroscopicamente homogêneo.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os elastômeros de poliuretano através do método em massa e assim obter um material flexível.
- Sintetizar o poli(3-metiltiofeno) na rede elastomérica do poliuretano.
- Caracterizar quimicamente os PUs e IPNs.
- Avaliar o efeito da composição dos PUs e a presença do P3MT nas propriedades da rede elastomérica.
- Verificar e avaliar a eletroatividade das IPNs.
- Caracterizar e avaliar as propriedades elétricas das IPNs.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 POLIURETANO

Os poliuretanos (PUs) constituem uma classe de polímeros que se caracteriza pela presença de ligações uretânicas obtidas a partir da reação entre um álcool e um isocianato, ambos provenientes de compostos bifuncionais. A reação mostrada abaixo (*Figura 1*) leva à formação da função uretano.

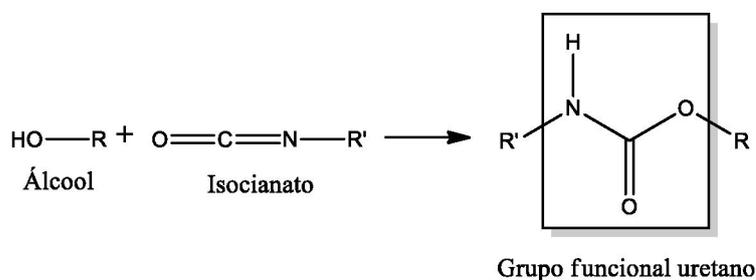


Figura 1. Reação entre um álcool e um isocianato gerando o grupo uretano.

Este grupo de polímeros é muito importante em nível industrial e, dependendo da composição, proporção e condições de síntese, assume os diversos aspectos (espumas flexíveis ou rígidas, elastômeros, plásticos, resinas, vernizes ou adesivos) com diferentes propriedades físicas e químicas, e estes aspectos dependerão da aplicação desejada ao determinado PU. A primeira síntese foi realizada pelo químico Otto Bayer (1902-1982) em 1937 e, desde então, os PUs vem sendo largamente estudados, dando origem aos diversos artigos e patentes [3-7].

Neste trabalho serão utilizados elastômeros de PU que, se comparados aos elastômeros de outra natureza possuem baixo custo, alta resistência ao impacto e à compressão, aos agentes químicos e abrasivos, além de serem facilmente formulados e tingidos. Por possuírem propriedades mecânicas e químicas superiores, os PUs podem substituir facilmente outros polímeros em suas funções [8-9].

A síntese dos PUs possui duas etapas, primeiramente obtêm-se um pré-polímero, que possui massa molar relativamente baixa, apenas pela reação entre o polioliol e o diisocianato. Este possui terminações em NCO pelo excesso de diisocianato.

Em uma segunda etapa o pré-polímero adquire massa molar elevada ao reagir com extensores de cadeia (álcoois bifuncionais), ou agentes de reticulação (álcoois tri ou poli funcionais).

Geralmente, os PUs não possuem fórmula empírica representativa, uma vez que não há um padrão de repetitividade na reação entre os polióis, isocianatos, extensores ou agentes de reticulação, além de que reações secundárias podem ocorrer durante a reação e a cura do PU. Algumas das reações, que podem ocorrer com os isocianatos, são representadas na *Figura 2*.

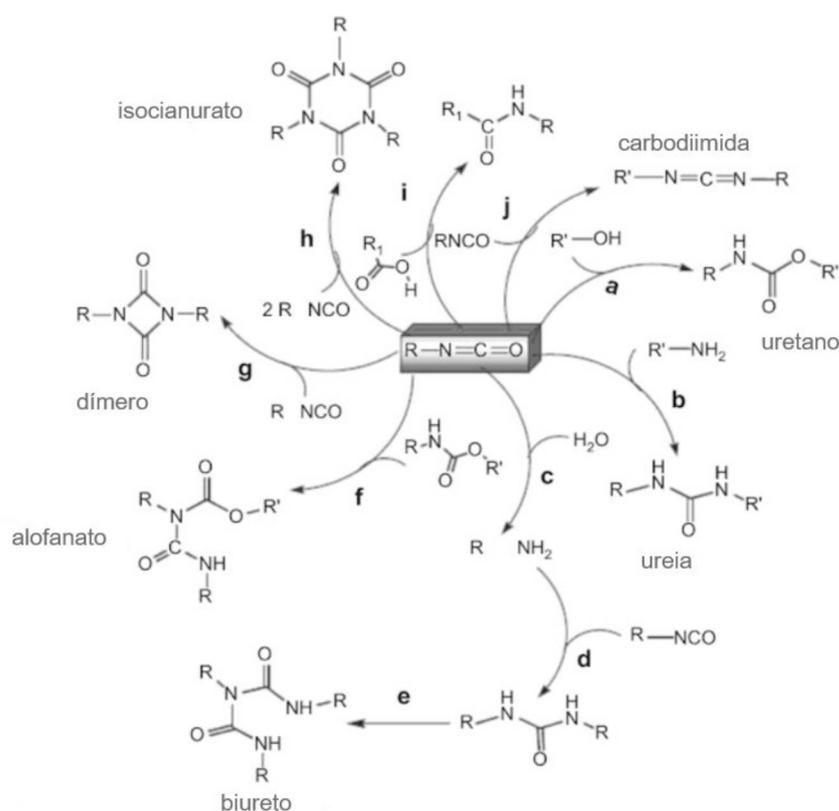
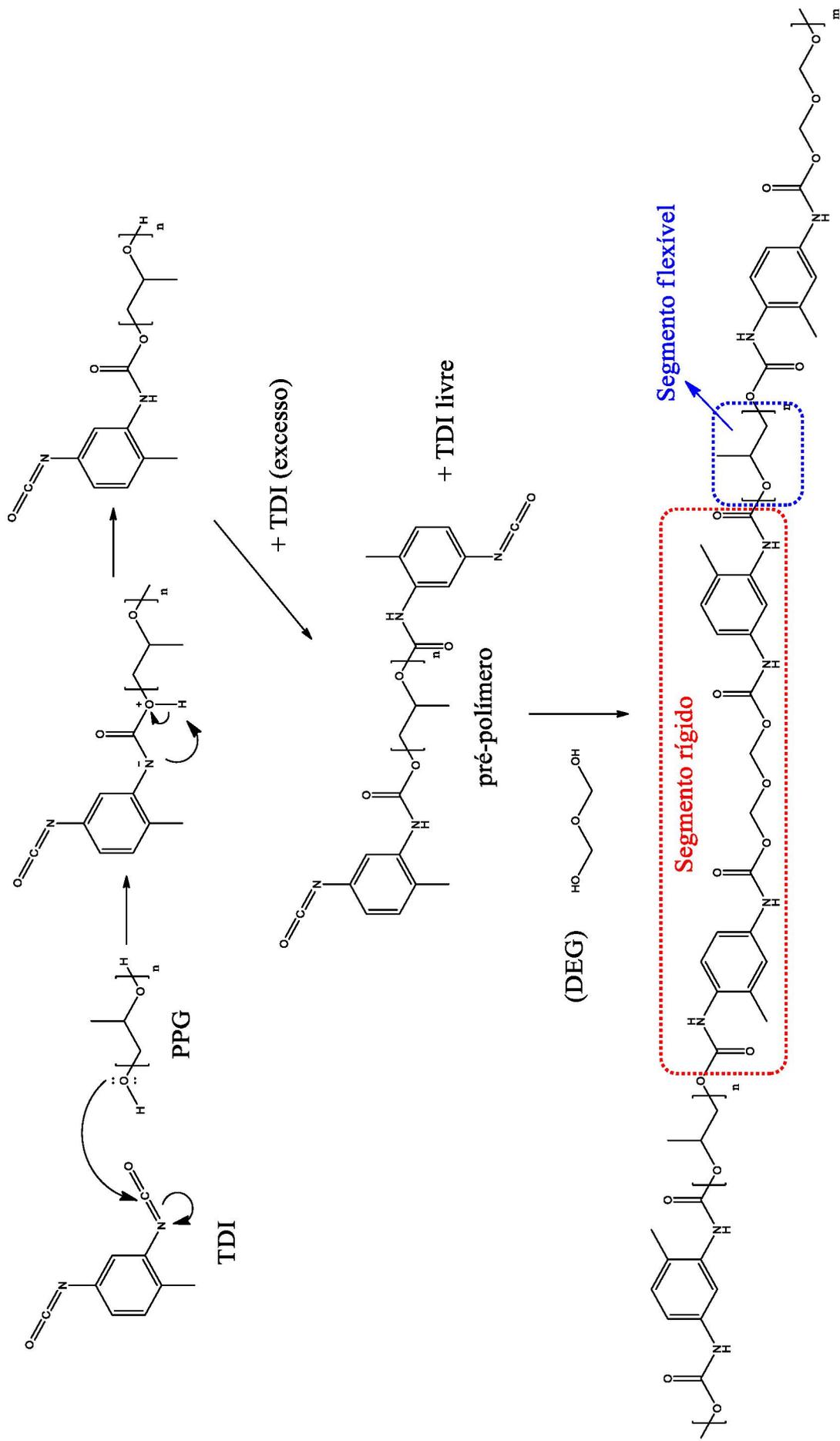


Figura 2. Esquema de algumas das reações a partir do isocianato ^[8].

Não havendo uma formulação empírica mínima, PUs são comumente representados por duas regiões, os segmentos rígido e flexível. O rígido é atribuído à função uretânica e a molécula proveniente do diisocianato e agentes de extensão e reticulação e o flexível é referente à cadeia do polioliol. Como exemplo específico tem-se a reação entre o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) e polipropilenoglicol (PPG). Nas *Figuras 3 e 4* são evidenciados os segmentos rígido e flexível com cadeias lineares (com o emprego de extensor de cadeia), e cadeias reticuladas (ao se utilizar agente de reticulação), respectivamente ^[5-7].



Poliuretano linear

Figura 3. Reação e formação de um PU linear.

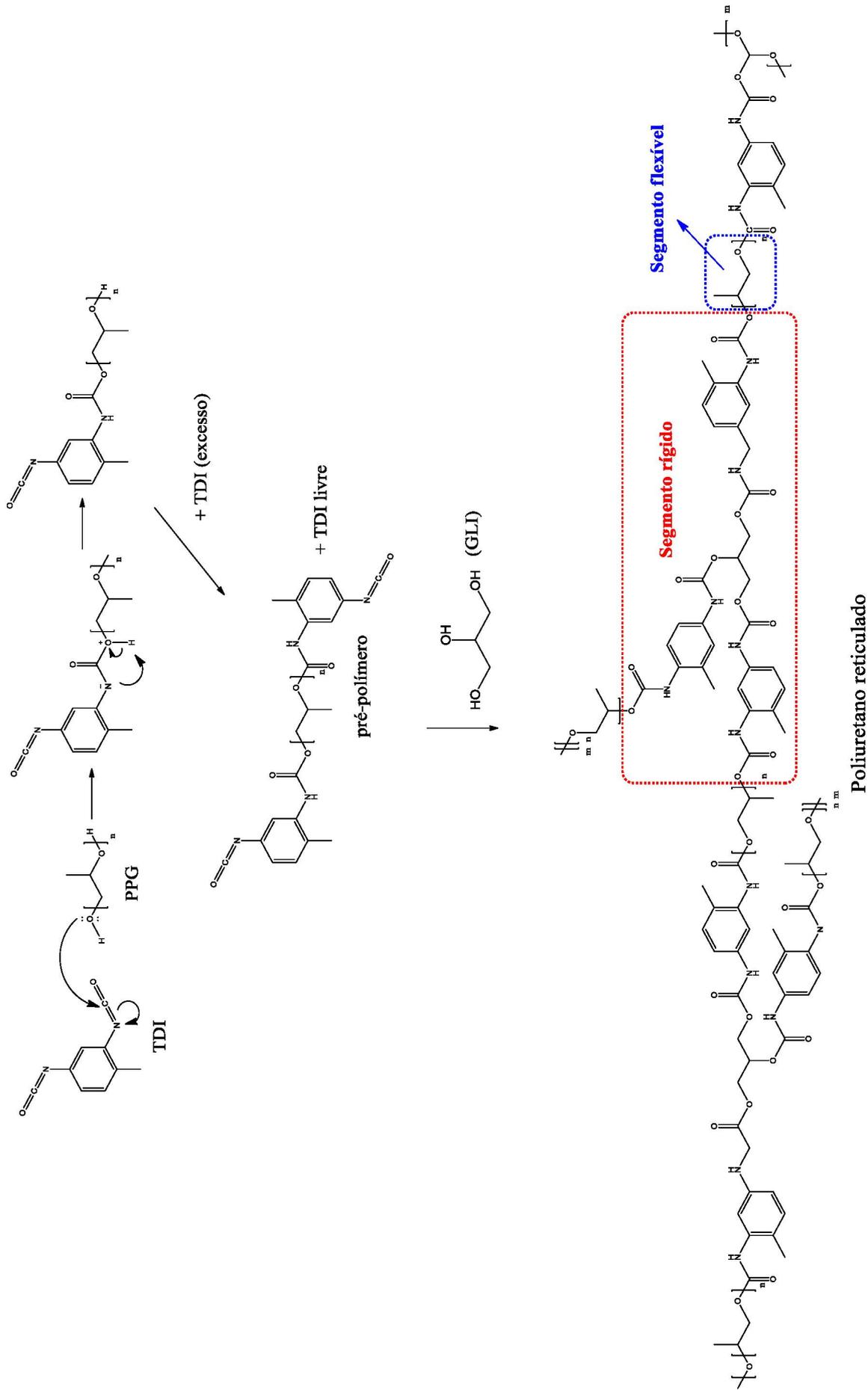


Figura 4. Reação e formação de uma rede de PU reticulada.

A versatilidade dos PUs se deve a uma infinidade de compostos que podem ser utilizados como reagentes e, dependendo da natureza, do tamanho das cadeias do polioli, assim como a razão $-NCO/-OH$, propriedades e aspectos diferentes do PU podem ser obtidos.

As propriedades são afetadas pois são reflexo direto das interações de segunda ordem (intermoleculares) entre as cadeias do PU. Dependendo da composição dos polióis ou dos diisocianatos empregados na confecção do PU, o segmento rígido e flexível podem ter interações de segunda ordem significantes, as interações intersegmentos (rígido-flexível), além das interações entre os próprios segmentos (rígido-rígido / flexível-flexível). A possibilidade de ocorrer interações significantes intersegmentos ocasionará melhor compatibilidade e homogeneidade ao PU formulado. Exemplo de alguns reagentes utilizados na síntese de poliuretanos podem ser visualizados na Figura 5.

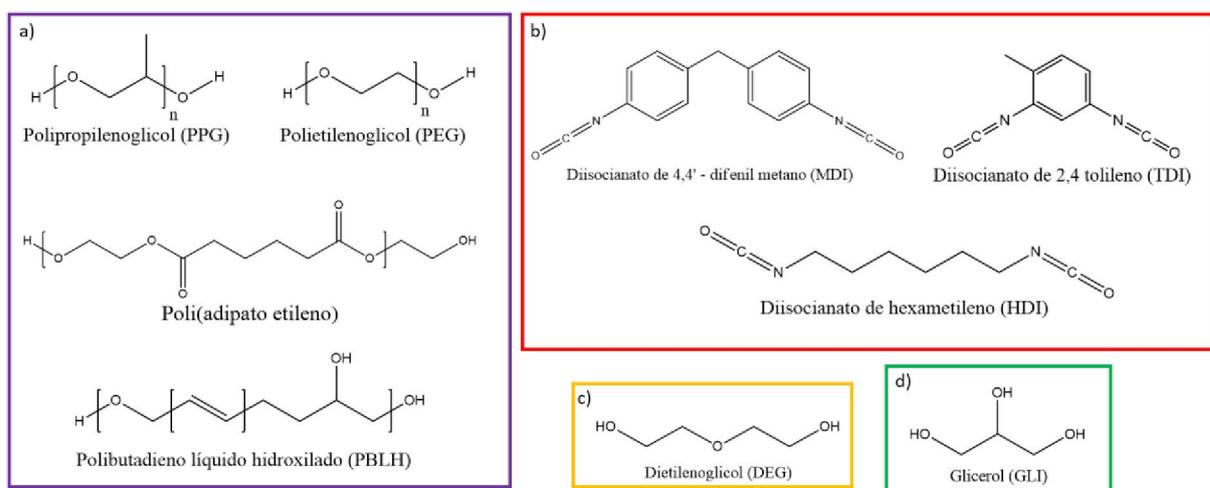
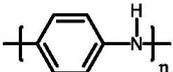
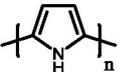
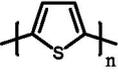


Figura 5. Exemplos dos reagentes utilizados na síntese de um poliuretano. a) Polióis. b) Diisocianatos. c) Extensor de cadeia. d) Agente de reticulação.

3.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores (PCs) são representados por cadeias com estrutura conjugada. Os PCs constituem uma classe importante de polímero, e são caracterizados pela presença de ligações duplas conjugadas por toda estrutura, o que é pré-requisito para a condução elétrica. As ligações duplas são compostas por dois tipos distintos de ligação, a primeira e com energia de ligação maior, a do tipo σ formada pelos orbitais híbridos sp^2 entre os próprios átomos de carbono (polímeros homogêneos) e entre estes e hétero átomos (polímeros heterogêneos). O outro tipo de ligação é a do tipo π , formada por orbitais p_z puros, e estes serão responsáveis pela condução elétrica. Alguns exemplos de polímeros condutores são poliacetileno (PAC), poli-p-fenileno (PPP), polianilina (PAni), polipirrol (PPy) e politiofeno (PT), além de seus derivados [10-11,13-14]. Estruturas químicas dos meros destes polímeros podem ser visualizadas na *Tabela 1*, assim como seus valores de condutividade e *band gap*.

Tabela 1. Exemplos de PCs com valores de condutividade e *band gap* [10].

Polímeros	Estrutura	Condutividade ($(\Omega m)^{-1}$)	Band gap (eV)
Poliacetileno		10^3	1,5
Poli-p-fenileno		5	3,0
Polianilina		$10^{-7} - 10^3$	3,2
Polipirrol		6	3,1
Politiofeno		2	2,0

Além da condução elétrica, a conjugação de ligações do tipo π ao longo das cadeias dos PCs ocasiona outras características a estes polímeros, a exemplo, propriedades mecânicas ruins. Estas propriedades são efeitos direto da conjugação, uma vez que a interconversão de insaturações e saturações ao longo da cadeia polimérica acarreta em planaridade e pouca mobilidade à cadeia polimérica, assim tem-se um polímero com pouca flexibilidade. Ainda por razão da conjugação e

planaridade, os PCs são insolúveis (em solventes comuns), infusíveis e improcessáveis, dificultando a aplicação e uso destes.

Diversas são as maneiras e propostas que visam ultrapassar as limitações mecânico-químicas dos PCs, como a modificação química (pela introdução de ramificações), síntese ou recolhimento destes polímeros na forma de filmes finos sob substratos flexíveis; ou compósitos com base flexível contendo os PCs. No entanto, estas técnicas possuem entraves ou usos específicos [11-12, 15-17]. A ramificação, além de encarecer o produto final, envolve diversas etapas adicionais de reação que necessitam ser realizadas, aumentando o tempo de obtenção do produto final e questões quanto à regiorregularidade do polímero. A deposição sobre substratos flexíveis pode ter a vida útil do material diminuída, pois com torções e tempo de uso, estes filmes podem se partir e sua integridade comprometida. Já compósitos visam, mas não garantem uma homogeneidade como um material único, podendo ter propriedades distintas em pontos diferentes, assim necessitando controle na mistura e além disso requer boa compatibilidade entre os componentes. Uma maneira viável e que pode conferir características flexíveis a um material único é realizar a síntese destes PCs em meio a um polímero flexível na forma de uma rede polimérica interpenetrante (IPN). Deste modo, pode-se obter um material homogêneo e flexível, caso a base polimérica seja elastomérica. Neste caso, o novo material poderá adquirir características e propriedades de ambos os polímeros.

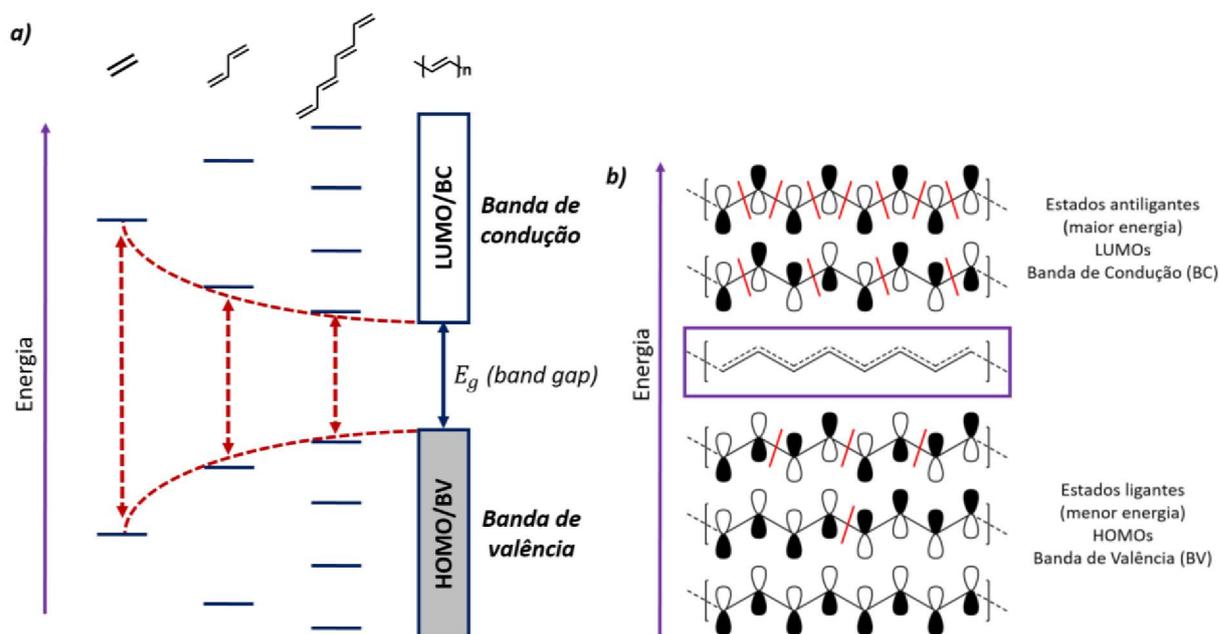
3.2.1 Teoria de bandas aplicadas aos polímeros condutores

Para explicar condução elétrica nos PCs, recorre-se às teorias do orbital molecular (OM) e a de bandas. A condução eletrônica, que ocasiona a condutividade elétrica nestes polímeros, justifica-se pela conjugação dos orbitais π por toda a cadeia do polímero o que facilita a locomoção de elétrons pela mesma. Os orbitais π ligantes se originam da combinação em fase dos orbitais p atômicos na valência e estes orbitais são denominados de orbitais preenchidos de maior energia (HOMO), e assim gerando mais um ponto de ligação entre dois átomos subjacentes, o que é denominado de ligação dupla ou instauração. A combinação destes orbitais p singulares gera diversos orbitais moleculares que ocasiona o abaixamento do nível

energético da molécula e, quanto maior a conjugação destas insaturações menor a diferença de energia entre os orbitais HOMO e os orbitais não preenchidos de menor energia (LUMO). Isto deve-se à criação de novos níveis energéticos que, a cada conjugação, aproximam-se uns dos outros [11, 18-20].

Comparando com o etileno, os polienos, polímeros conjugados, necessitam de menor energia para promover elétrons dos orbitais HOMO para os LUMO, isto se deve à criação de novos níveis energéticos tanto ligantes quanto não ligantes, diminuindo o espaçamento energético entre estes. Com a diminuição da energia entre o HOMO e o LUMO, o sistema conjugado, nestes polímeros, pode vir a ocasionar absorção no UV-próximo e visível em transições eletrônicas entre estes níveis energéticos. A energia da transição de um elétron entre o HOMO e LUMO é conceituada como energia de *band gap* e em polienos infinitos, seguindo a teoria de Hückel, o *band gap* tende a zero. Ao alternar insaturações e saturações em longas cadeias, os polímeros condutores criam mecanismo análogo ao movimento de elétrons ocasionado por um potencial em um material metálico condutor que, por definição, são os únicos materiais com *band gap* igual a zero [10, 16, 18]. Para exemplificar o aumento, em quantidade, de níveis energéticos com o aumento da conjugação na cadeia polimérica, a *Figura 6* contém diagramas de estados eletrônicos de algumas moléculas insaturadas.

Em *a)*, para polienos há a ocorrência de níveis discretos de energia com diferenças infinitesimais entre si, caracterizando o que pode ser chamado de bandas energéticas, em que elétrons precisam quantidades irrisórias de energia para a promoção destes para um nível mais energético. Apropriando-se de conceitos de semicondutores inorgânicos, os PCs também possuem níveis energéticos em faixas, uma vez que cada orbital *p* atômico gera um orbital molecular π , e assim infindáveis níveis energéticos em um PC. A banda que compreende os níveis HOMO, orbitais preenchidos com elétrons, é associada a banda de valência (BV), e a banda que contem os níveis LUMO, níveis energéticos vazios, denomina-se de banda de condução (BC). Diferentemente do que ocorre em polienos, moléculas insaturadas de menor tamanho possuem níveis discretos com *band gap* relativamente grande, gerando transições eletrônicas muito energéticas, caracterizando-as como materiais isolantes. Os níveis de energia menos energéticos são funções de onda que possuem orbitais p_z em fase, e quanto mais nodos entre estes orbitais, maior a quantidade de orbitais π que sofrem inversão de fase, assim aumentando a energia da determinada função do contribuinte de ressonância, o que é exemplificado em *b)* [18, 20-21].



O *band gap* nos PCs é influenciado por diversos fatores. O principal, e que favorece a diminuição do *band gap*, é o tamanho da cadeia em conjugação, pois este é o caminho em que os elétrons percorrerão através do material, acarretando condutividade elétrica. No entanto, divergindo da teoria, a conjugação sofre distorções tanto no retículo cristalino, quanto em níveis energéticos, este evento é denominado de Distorção de Peierls. A alternância dos híbridos de ressonância de um polieno de massa molar infinita, na realidade, não gera um *band gap* nulo, isto se decorre pelo fato de as ligações C-C não possuírem distâncias pariformes como previsto, assim gerando níveis energéticos não degenerados, pois o contrário acarretaria em materiais instáveis e de maior energia. A Distorção de Peierls é análogo à Distorção de Jahn-Teller, que comumente ocorre em compostos de coordenação inorgânicos e moléculas orgânicas insaturadas ou com pares de elétrons isolados. O efeito de Jahn-Teller justifica a repulsão entre HOMO e o LUMO quando estes estão próximos em energia, assim aumentando o valor do *band gap*. A Distorção de Peierls também afeta PCs aromáticos, estes, quando excitados, também geram níveis não degenerados, mas com maior amplitude. Geram-se diversos híbridos de ressonância, sendo os mais estáveis, e de menor energia, as estruturas aromáticas e quinoides. Quando o PC é

excitado as unidades monoméricas assumem estrutura do tipo quinoide, sendo que esta possui transição de *band gap* menor. A aromaticidade também influencia através da ressonância no anel aromático que confina os elétrons na própria estrutura impedindo que estes se delocalizem pela cadeia polimérica do PC. Então, quanto menor a estabilização aromática do anel, menor a contribuição no aumento do *band gap* do PC. Outro fator que altera o valor do *band gap* é a conformação da cadeia do polímero, quanto mais plano, mais fácil a delocalização dos elétrons pela cadeia, uma vez que os orbitais π estarão paralelos entre si. Conformações com ângulos diferentes de 180° aumentam o *band gap*, uma vez que gera-se confinamento localizado dos elétrons. Grupos ou cadeias laterais à cadeia principal do PC promovem a injeção ou a retirada de elétrons da cadeia através de efeito indutivo. Para exemplificar, ao adicionar substituintes aceptores de elétrons promove-se a estabilização do estado quinoide o que conseqüentemente diminui o *band gap* do PC. A Figura 7 ilustra os fatores que afetam o *band gap* de um PC [12-13, 16, 20-22].

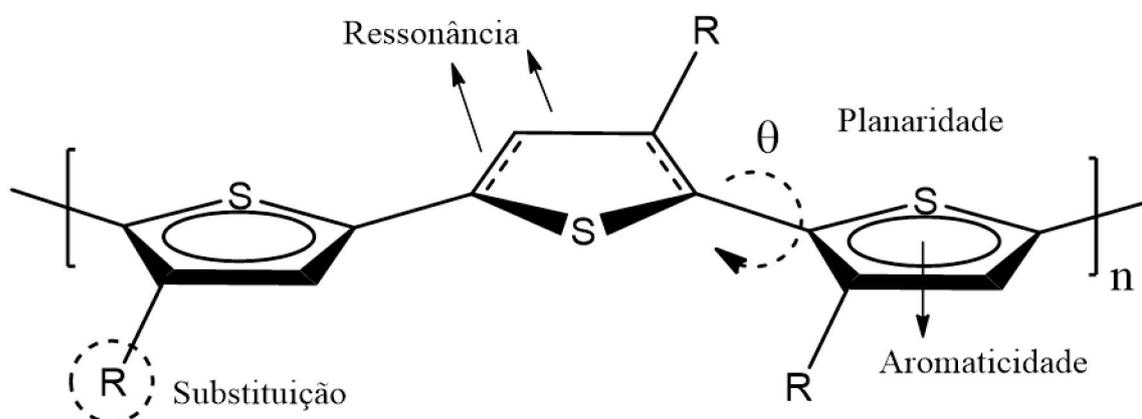


Figura 7. Fatores que afetam o *band gap* em PCs aromáticos.

3.2.2 Dopagem e portadores de carga de polímeros condutores

Os polímeros condutores podem ser classificados quanto à sua condutividade elétrica. Se o polímero é condutor por natureza, é definido como condutor intrínseco, contudo este só conduz eletricidade, efetivamente, via radiação ou polarização por transistor de efeito de campo será um condutor extrínseco. Geralmente, polímeros condutores em seus estados naturais possuem condutividade baixa, equivalente aos

materiais isolantes que variam de 10^{18} a 10^{-7} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ [22]. Para haver aumento na condutividade elétrica é necessário a dopagem dos PCs, seja química ou estrutural (ao alterar a regioregularidade da cadeia), assim, estes polímeros passam a ser polímeros condutores extrínsecos. Por não possuírem portadores de carga intrínsecos como semicondutores inorgânicos, na dopagem dos PCs, são inseridos agentes externos. A dopagem em PCs no geral é realizada por processos redox, em que a cadeia polimérica ou é parcialmente oxidada, na maioria dos casos, ou parcialmente reduzida. Para isto são utilizados agentes oxidantes (FeCl_3 , I_2) ou agentes redutores (naftalato de sódio) e ainda há casos como o da polianilina (PAni) em que a dopagem é realizada por protonação com ácidos de Brønsted-Lowry [22].

Os PCs podem ser submetidos a até dois processos de dopagem denominados de primária e secundária. Na dopagem primária ocorre a inserção de cargas via portadores, como polarôns e bipolarôns, o que será abordado mais à frente. A formação destes portadores se dá através das dopagens *tipo p* ou do *tipo n* em que o polímero sofre processos redox. Já na dopagem secundária, o polímero já contendo cargas e seus portadores sofre alterações em sua estrutura, modificando a sua conformação, o que visa melhorar a sua condutividade através de parâmetros estruturais. A dopagem secundária geralmente é realizada com solventes e estes possuem interações tanto com o PC quanto com o dopante. A atribuição deste solvente é realizar o estiramento das cadeias poliméricas, ou seja, torná-las mais planas para ter melhor sobreposição dos orbitais π , e também delocalizar os portadores de cargas, distribuindo-os ao longo das cadeias. Ao difundir os portadores de carga evita-se uma localização das cargas, o que favorece tanto o deslocamento de cargas na própria cadeia quanto entre as cadeias de PCs.

Para a dopagem primária dos PCs existem dois mecanismos de dopagem, *tipo n* e *tipo p*, sendo a última mais usual. Dopagem do *tipo p* ocorre através da oxidação parcial das cadeias do PC na qual há remoção de elétrons do sistema, ou inserção de vacâncias, assim inserindo portadores de carga positivos, criando-se novos níveis energéticos na banda de valência. Na dopagem do *tipo n* ocorre a redução parcial da cadeia e são inseridos elétrons à cadeia polimérica, ou portadores de carga negativos, ocasionando novos níveis na banda de condução. Diagramas que exemplificam as dopagens do *tipo p* e *n* podem ser conferidos na *Figura 8* [10,13-14,16-18, 22-23].

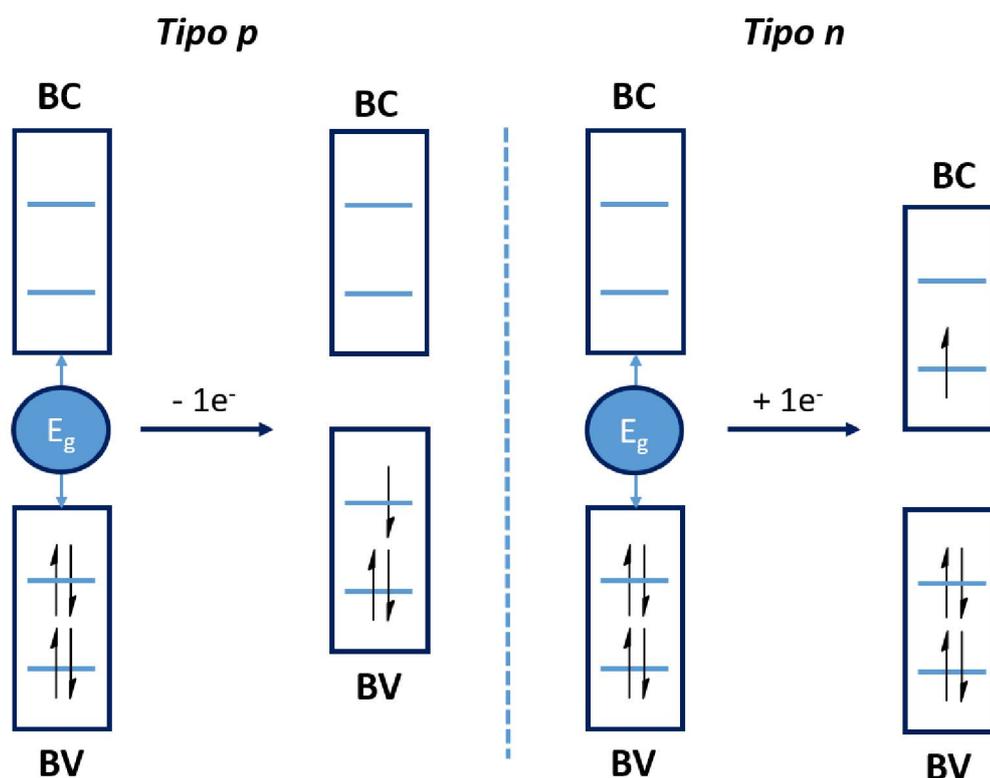


Figura 8. Esquema dos níveis energéticos para as dopagens dos tipo *p* e do tipo *n*.

Ao sofrerem o processo de dopagem, criam-se distorções eletrônicas e estruturais nos PCs. Com a inserção ou remoção de elétrons, perturbações nos orbitais de fronteira HOMO e LUMO são geradas, assim como são geradas distorções reticulares, pois com a formação de radicais ou cargas, estas acomodam-se na cadeia modificando a geometria local, como as distâncias de ligação. Há três tipos de distorções que são gerados através do processo de dopagem os sólitons, os pôlarons e os bipôlarons. Os sólitons ocorrem exclusivamente em poliacetilenos (PAs), e geralmente são criados no decorrer da etapa de propagação da síntese do PA. Quando estes radicais são gerados, estes podem percorrer toda a cadeia, em ambas as direções. Ao percorrer a cadeia, os sólitons deformam a estrutura e aumentam a energia do HOMO aproximando-o do LUMO, o que conseqüentemente diminui a transição eletrônica entre estes níveis energéticos. Já os pôlarons podem ser gerados tanto na síntese quanto no processo de dopagem do polímero e, diferente dos sólitons, os pôlarons são portadores de cargas (radical-cátion ou radical-ânion) e necessitam de agentes externos para serem gerados e também estabilizados. São gerados através de reação redox e estabilizados com contra-íons. Dependendo da carga assumida pelo pôlaron, este cria novos níveis energéticos nos níveis HOMO ou LUMO

e distorce estruturalmente a sua vizinhança. A criação destes novos níveis energéticos é facilmente verificado com a mudança de cor do material, pois estas transições se dão geralmente na região da luz visível. E ao gerar-se novos pôlarons, que se distribuem pela cadeia polimérica, e dependendo do sistema, a combinação destes pôlarons pode ser termodinamicamente favorável e estável formando bipôlarons (cátions e ânions), que são igualmente estabilizados por contra-íons gerados na dopagem. É válido ressaltar que um polímero dopado pode ter a coexistência tanto de pôlarons e bipôlarons, ou ter predileção por um dos portadores de carga [10,13, 17, 22, 24-25]. Para melhor compreensão a *Figura 9* ilustra a estes tipos de portadores de carga.

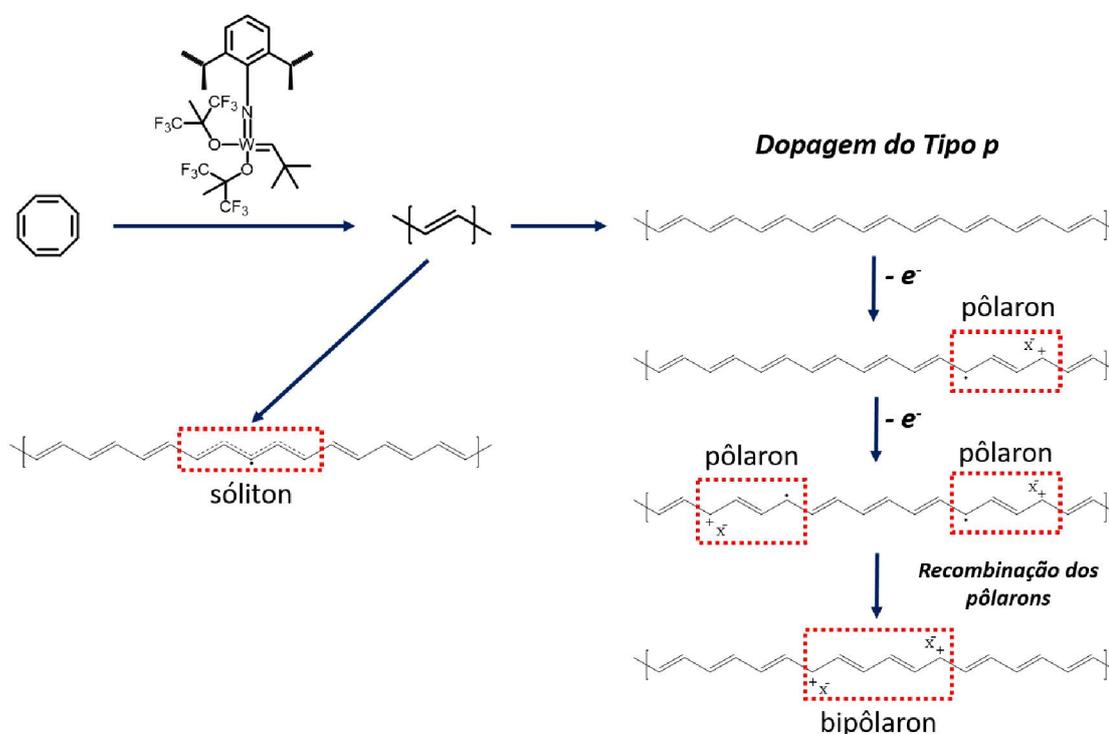


Figura 9. Representação da formação dos portadores de carga (sólitons, pôlarons e bipôlarons) no poliacetileno (PA) [10,13, 17, 22, 24-25]. (Adaptado)

3.2.3 Polítiofeno e derivados

A classe dos polítiofenos (PTs) é composta por polímeros cujos monômeros são heterociclos aromáticos de cinco membros contendo enxofre. As estruturas químicas de um derivado do tiofeno e seu polímero, o 3-metiltiofeno e o poli(3-metiltiofeno), respectivamente, estão ilustradas na *Figura 10*. Nesta também é mostrado o mecanismo da reação para a formação do P3MT assim como a conversão do P3MT em seu estado mais oxidado, através de uma reação redox. O polítiofeno é obtido da polimerização do monômero tiofeno, a partir da oxidação via FeCl_3 , seguindo o modelo de Sugimoto & Yoshino, em 1986. O tiofeno é um líquido incolor que, através de sua polimerização, torna-se um sólido de cor vermelha em seu estado natural ou mais reduzido, e quando no seu dopado, possui coloração verde-azulada. Uma das vantagens dos PTs em relação aos demais PCs é a presença do enxofre como heteroátomo. Comparando com átomos de carbono ou nitrogênio, os orbitais p_z do enxofre são maiores, ocasionando melhor sobreposição dos orbitais π e facilitando a delocalização dos elétrons na estrutura em conjugação do polímero. Com melhor sobreposição entre os orbitais π , os níveis energéticos gerados têm energia diminuída, assim culminando num menor valor de *band gap*, como já foi visto na *Tabela 1*. Como desvantagens, o PT e seus derivados tem sensibilidade e degradação ocasionada pelo ar e umidade. Estes fatores podem interferir na polimerização com ataque nucleofílico aos carbonos α , assim diminuindo o tamanho da cadeia polimérica e conseqüentemente a conjugação, quanto reagir com os carbonos das posições β formando grupamentos hidroxílicos e carboxílicos que drenam e aprisionam os elétrons por efeito indutivo. E também ao oxidar o carbono β , pode haver formação de grupamentos cetônicos que rompem com a conjugação no anel tiofênico, e assim diminuem a conjugação no polímero [13, 20, 26-28].

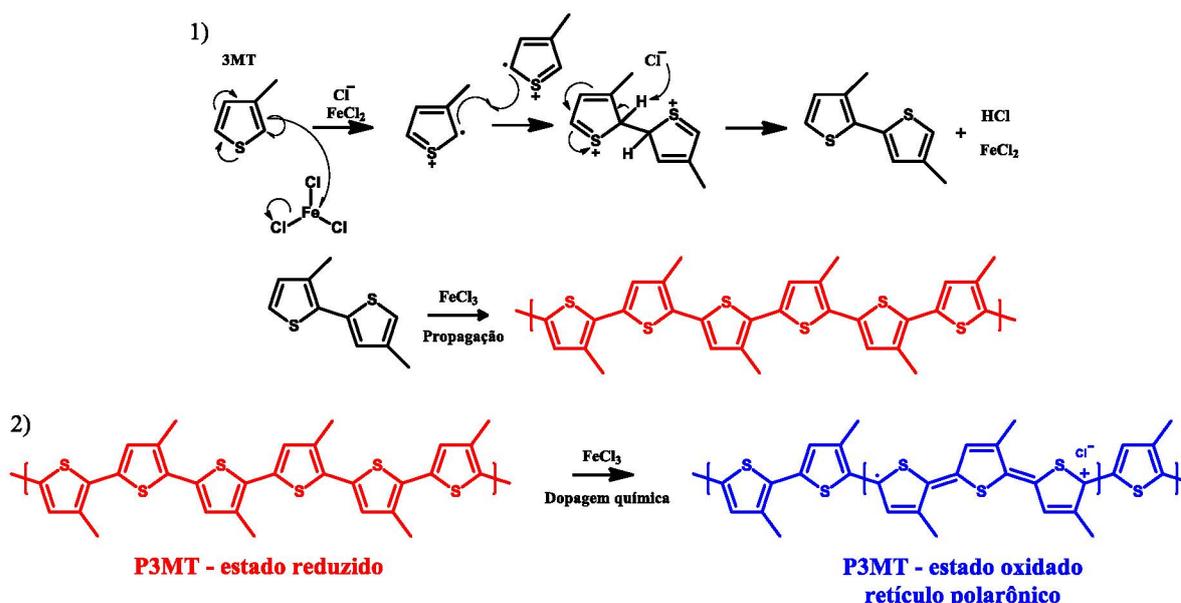


Figura 10. 1) Mecanismo da reação de polimerização do 3-metilthiopheno (3MT). 2) Reação de conversão do P3MT entre o estado reduzido e oxidado (dopado) [29].

Como os outros PCs, os PTs necessitam de dopagem para que a capacidade condutora atinja os níveis de materiais condutores ou semi-condutores. Sua dopagem, ou oxidação parcial do politiofeno, usualmente se dá pela reação com o FeCl_3 , por este possuir um alto potencial de redox. Após a reação de oxidação, o íon Cl^- terá a função de contra-íon e estabilizará as estruturas polarônicas e bipolarônicas originadas com a dopagem [10-11,13,17-18, 22-24, 27-30].

Como principais derivados do PT, têm-se os polialquiltiofenos (PATs), nos quais a posição 3 é funcionalizada com cadeias carbônicas. Com a funcionalização almeja-se melhorar solubilidade e a processabilidade dos PTs. É sabido que cadeias alquílicas com números igual ou maior a 3 carbonos tornam os respectivos polímeros solúveis em solventes comuns e facilmente processáveis. No entanto, ao adicionar cadeias laterais à cadeia principal, criam-se questões quanto à regiorregularidade da cadeia polimérica. As propriedades ópticas e condutimétricas de PATs regiorregulares são distintas e, no caso de condução elétrica, demasiadamente superiores [31].

3.3 REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRANTES (IPNs)

Rede polimérica interpenetrante, do inglês *Interpenetrating Polymer Network* (IPN), é um tipo de mistura polimérica caracterizada pela síntese de dois ou mais polímeros um em presença ao outro, e deve ser ressaltado que as cadeias dos diferentes polímeros são entrelaçadas fisicamente sem ligações covalentes entre si. E o que diferencia este tipo de mistura de outros, como a blenda, por exemplo, é que na presença de um solvente, dificilmente estes polímeros serão solubilizados e separados. E isto se deve ao entrelaçamento físico entre as distintas cadeias de polímeros, que dificulta a percolação das moléculas do solvente pela matriz polimérica e estas interajam com os polímeros, e assim os solubilizando. E o interesse em confeccionar IPNs é que estas têm como fim melhorar ou mesclar as propriedades dos polímeros que constituem a rede, visando compatibilizar os polímeros [8, 33-40].

As IPNs são classificadas levando em consideração diversos fatores, como:

1) Ordem temporal da polimerização da rede:

Uma IPN sequencial é aquela em que há a síntese de um polímero A e, posteriormente na presença deste, *in situ*, há a síntese de um polímero B. Já uma IPN simultânea é aquela em que ambos os polímeros A e B são sintetizados em um mesmo momento, no entanto os mecanismos de síntese destes devem ter natureza distinta para que não haja formação de ligações covalentes entre os polímeros. Os esquemas presentes na *Figura 10* ilustram as IPNs sequencial e simultânea.

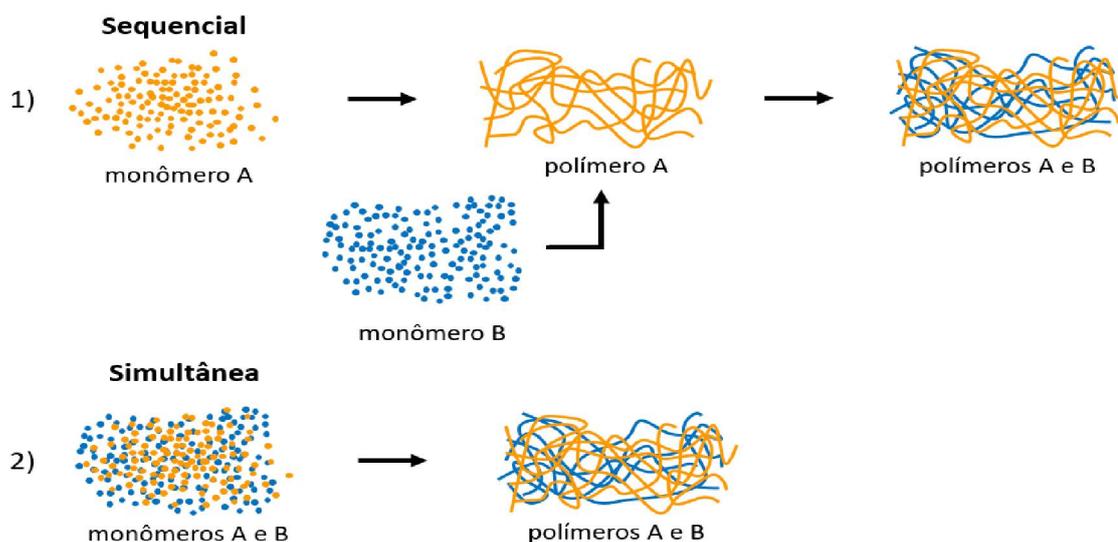


Figura 11. 1) Formação de uma IPN sequencial. 2) Síntese de uma IPN simultânea.

2) Tipo de cadeia:

Quando a rede é constituída apenas de polímeros reticulados ela é denominada de full-IPN. No entanto, quando apenas um dos polímeros da rede é reticulado e a síntese ocorre de forma sequencial esta rede chama-se de semi-IPN. Também existe a pseudo-IPN, em que igualmente a semi-IPN, há apenas um polímero reticulado na rede, mas difere-se pela síntese da rede ser simultânea, ou seja, com a síntese dos polímeros no mesmo instante. Exemplos da full-IPN, semi-IPN e pseudo-IPN são ilustrados na *Figura 12*.

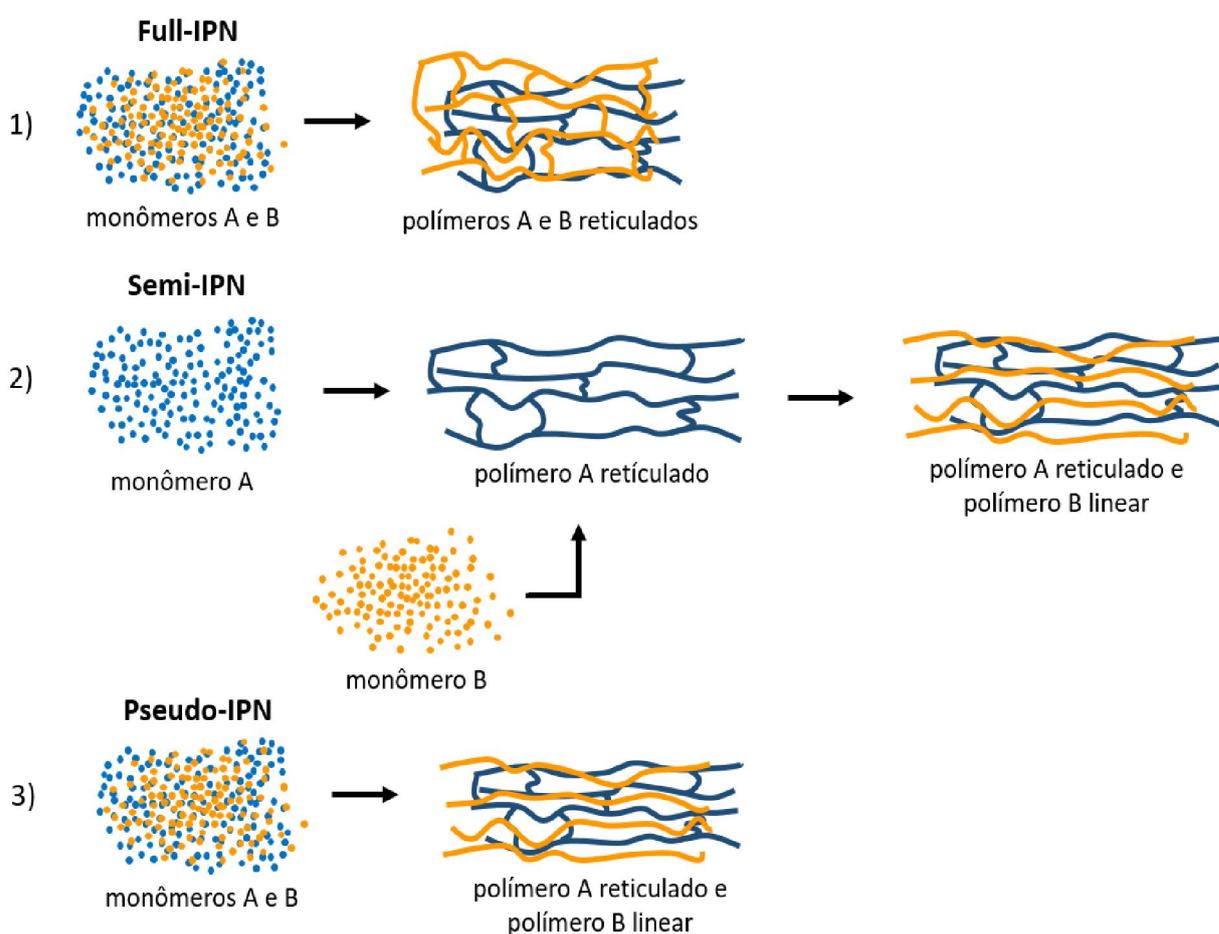


Figura 12. 1) Formação de uma full-IPN 2) Formação da uma semi-IPN 3) Síntese de uma pseudo-IPN.

Também há sub-classificações, em que as redes possuem características excepcionais, e a sua classificação leva em consideração a natureza e as propriedades físicas e mecânicas destas redes:

a) Rede polimérica interpenetrante termoplástica:

Este tipo de IPN é constituída por polímeros termoplásticos, esta rede exhibe reticulação devido às interações intermoleculares fortes e empacotamento efetivo das cadeias poliméricas. A IPN em condições ambientes é rígida, mas com o emprego de calor as cadeias poliméricas adquirem mobilidade e as interações intermoleculares se desfazem, assim tornando a IPN fundível e possivelmente processável.

b) Rede polimérica interpenetrante do tipo Latex (IPN-Látex):

A polimerização desta rede se dá por emulsão e pode ser sintetizada de duas formas. Uma em que os constituintes são polimerizados ao mesmo instante (rede simultânea) dando origem a partículas mais homogêneas. Ou ter uma síntese sequencial, em que um primeiro polímero constitui uma base látex e o monômero de um segundo polímero é disperso nesta matriz, e assim polimerizado. No entanto, este segundo método dá origem a uma rede com partículas com tamanhos desuniformes.

3.4 O PAR POLIURETANO / POLÍMERO CONDUTOR

Na literatura alguns trabalhos que relacionam materiais contendo poliuretanos e polímeros condutores são reportados. Mesmo sendo materiais que possuem propriedades e características antagônicas, estes trabalhos visam ressaltar alguma propriedade específica de ao menos um dos polímeros. São encontrados trabalhos com síntese de copolímeros, blendas, IPNs, confecção de compósitos ou revestimentos de PCs em forma de filmes sobre uma base polimérica flexível.

Na tentativa de criar um material condutor e flexível, em estudos paralelos, Ruckestein^[41] e Lee ^[42], o monômero 3MT foi misturado ao pré-polímero de PU, à base de polipropilenoglicol (PPG) e diisocianato de 2,4-tolileno (TDI). Com a cura do PU, imergiu-se o filme PU/3MT em solução de FeCl₃ em acetato de etila. A reação ocorre rapidamente e forma um revestimento enegrecido ao redor do filme de PU. Ao final obtêm-se um filme de PU revestido com uma fina camada de P3MT condutora.

Para confeccionar um copolímero de PU/PT, Sari e colaboradores^[43], utilizaram dois métodos. No primeiro método, um eletrodo de trabalho de platina foi recoberto por uma camada de PU e este eletrodo inserido em uma célula contendo PT com dois tipos de eletrólitos (LiClO₄ ou Et₄NBF₄) dispersos e assim iniciando uma eletrólise e obtendo ao final PU-co-PT condutor. Num segundo método, em uma célula

contendo uma mistura do solvente benzonitrila com o monômero tiofeno, o eletrólito LiClO_4 e uma solução de PU. Esta mistura foi rigorosamente agitada para dispersar as cadeias de PU, a síntese eletrolítica foi realizada e obteve-se um segundo PU-co-PT condutor. Ao final foram obtidos dois materiais sólidos, condutores (de $1,6 \cdot 10^{-3}$ a $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) com aumento da estabilidade térmica em relação ao PT puro.

Ao sintetizar uma blenda flexível e condutora, Liang ^[44], sintetizou polianilina (PAni), a qual foi dopada com ácidos orgânicos como o ácido dodecil benzenosulfônico (DBSA) ou ácido canforsulfônico (CSA-10). Estes ácidos, além de doparem, ocasionam impedimento estérico entre as cadeias de PAni, assim impede a interação entre estas, tornando o polímero solúvel em alguns solventes. Após a sua dopagem, a PAni sintetizada é dissolvida em ácido dicloroacético (DCAA) e a esta solução foi adicionada e o PU dissolvido (Elastollan 117, BASF), após homogeneização o solvente foi retirado e a blenda entre PAni e PU foi obtida. Esta blenda se demonstrou flexível e condutora ($1,40$ a $4,1 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Rodrigues e colaboradores ^[45] confeccionaram uma rede elastomérica ao se dissolver um pré-polímero de PU em metilpirrolidona, mistura em que posteriormente foi adicionada a PAni previamente sintetizada. A cura do PU ocorreu na presença da polianilina que interligou as cadeias tendo o papel de agente de reticulação ao reagir com o excesso de grupamentos isocianato na mistura. Ao final obteve-se uma rede elastomérica reticulada em que há um pequeno aumento na Tg da rede se relacionado ao PU base. Tal material flexível também se demonstrou condutor ($4,0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Polímeros como PAni e PT também podem ser sintetizados através do método interfacial líquido-líquido como filmes finos recolhidos sobre substratos flexíveis como o PET. Tais filmes apresentaram eletroatividade e condutividade. No entanto, apesar de serem recolhidos em substratos flexíveis, o filme em si é rígido ^[46].

Diante do exposto, diversas maneiras de sintetizar um material contendo poliuretano e polímeros condutores vêm sendo criadas na tentativa de obter um material flexível e condutor. A rota sintética utilizada neste trabalho para obter a IPN PU/P3MT é um método inovador assim como o material obtido que é um material flexível, condutor, autossustentável e macroscopicamente homogêneo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

- Acetonitrila, MM = 41,05 g.mol⁻¹, d = 0,786 g.cm⁻³, Synth, P.A..
- Cloreto férrico anidro (FeCl₃), MM = 162,2 g.mol⁻¹, d = 2.898 g.cm⁻³, Sigma-Aldrich, 98%.
- Cloreto férrico hexaidratado (FeCl₃ . 6 H₂O), MM = 270,3 g.mol⁻¹, d = 1,82 g.cm⁻³, Sigma Aldrich, 97%.
- Dietileno glicol (DEG): MM=106,12 g.mol⁻¹, d = 1,12 g.com⁻³, Synth, 99%, utilizado como recebido.
- Diisocianato de 2,4-tolileno (TDI): MM = 174,16 g.mol⁻¹, d = 1,22 g.cm⁻³, Sigma-Aldrich, 80,0%, utilizado como recebido.
- Glicerol (GLI): MM=92,08 g.mol⁻¹, d = 1,26 g.cm⁻³, Alphatec, 99,5%, utilizado como recebido.
- 3-metiltofeno (3MT), MM = 98,17 g.mol⁻¹, d = 1,016 g.cm⁻³, Sigma-Aldrich, 98%, utilizado como recebido.
- Polipropilenoglicol 1000 (PPG1000): MM = 1000,0 g.mol⁻¹, d=1,17 g.cm⁻³, Arch, uso após rotaevaporação à vácuo por 4 horas a 95°C.

4.1.2 Equipamentos

- Analisador térmico: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) – modelo 200F3 MAIA, Netzch.
- Balança analítica digital: modelo AUY220, Shimadzu.
- Difratorômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda=0,12418$ nm), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA.
- Espectrofotômetro na região do infravermelho: Refletância total atenuada (ATR) – modelo Vertex 70, Bruker, resolução: 4 cm⁻¹, scans: 32.
- Espectrofotômetro FTIR Bomem MB Series com varredura entre 400 e 4000 cm⁻¹, com 32 acumulações e resolução de 4 cm⁻¹.
- Espectrofotômetro UV-Visível HP-Agilent 8453.

- Estufa a vácuo: modelo TE-395, Tecnal.
- Microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300R, com resolução lateral de 200 nm, resolução vertical de 500 nm, com lasers de 532 nm, 633 nm e 785 nm, espectrômetros com resolução de 0,02 cm^{-1} .
- Multímetro digital 8 1/2 dígitos HP / Hewlett Packard 34401 A.
- Potenciostato: IviumStat XRe, faixa de varredura da corrente e potencial, $\pm 2\text{A}/\pm 50\text{V}$.
- Rotaevaporador: modelo TE-210, Tecnal.
- Sonda quatro pontas para leitura de resistência, Jandel Universal Probe, com espaçamento de 1,0mm entre as pontas, com diversas opções de pressão para análise. Possibilidade de aplicar corrente elétrica entre 1,0 A a 10 nA e varredura no sentido contrário da corrente.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção dos elastômeros de poliuretano (PU)

A síntese dos elastômeros de poliuretano ocorreu através da polimerização em massa, em duas etapas. Os reagentes (Tabela 2) foram definidos por cálculo estequiométrico levando em consideração o equivalente grama (Eq g) dos grupos funcionais hidroxila (-OH) e isocianato (-NCO). Os cálculos utilizados para quantificar os reagentes utilizados nos experimentos se encontram no *Anexo 1*. Neste anexo encontra-se apenas cálculo para uma das composições, as demais decorrem-se de forma análoga.

4.2.1.1 Síntese do pré-polímero (PP) - 1ª Etapa

A metodologia para a obtenção de PUs é plenamente estabelecida para algumas composições de elastômeros de PU no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAMAP-UFPR) [36,39,47]. Para obter o pré-polímero à base do polipropileno glicol, utilizou-se o polioliol e o TDI, este em excesso estequiométrico. A reação se deu em banho termostaticado a 80°C pelo período de 110 minutos sob agitação mecânica vagarosa e constante. Assim é obtido um líquido viscoso que será utilizado para obter

o PU final. A *Figura 13 a)* contém a fotografia da aparelhagem utilizada para a síntese dos elastômeros de PU.

4.2.1.2 Síntese dos elastômeros de PU - 2ª Etapa

Ao término de 110 minutos da etapa anterior, ao PP foi adicionado o extensor de cadeia, dietilenoglicol (DEG), ou o agente de reticulação, glicerol (GLI), e deixou-se a reação prosseguir por mais 10 minutos. Na sequência foi empregado vácuo por mais 10 minutos para a retirada de ar misturado à massa do PU. Após este procedimento o PU foi vertido em molde previamente preparado com desmoldante e encaminhado à estufa a vácuo para a cura, que se inicia com a adição do extensor de cadeia ou do agente de reticulação e é acelerado pelo emprego de calor. Para que o material seja curado, o PU foi enviado à estufa pelo período de 72 horas a 85°C sob vácuo. Assim, os elastômeros de PU foram sintetizados para etapas posteriores e caracterizações. Para tal, os PUs foram cortados em amostras de 2,0 x 2,0 cm como visto na *Figura 13 b)*.

Tabela 2. Tabela contendo as composições dos PUs sintetizados

Composição dos PUs	Poliol	Diisocianato	-NCO livre	Extensor (DEG)	Agente de reticulação (GLI)	Razão -NCO/-OH
2% DEG	PPG100 0 (10 g)	TDI (2,25 g)	2%	0,31 g	-/-	0,22
7% DEG	PPG100 0 (10 g)	TDI (3,48 g)	7%	1,06 g	-/-	0,31
2% GLI	PPG100 0 (10 g)	TDI (2,25 g)	2%	-/-	0,18 g	0,22
7% GLI	PPG100 0 (10 g)	TDI (3,48 g)	7%	-/-	0,61 g	0,33

Nota: Todas as reações para obtenção do pré-polímero foram realizadas a 80°C pelo período de duas horas no total.



Figura 13. Fotografia da síntese e amostra do PU. a) Aparelhagem da reação de formação do pré-polímero de PU. b) Corpo de prova do PU.

4.2.2 Obtenção das redes poliméricas interpenetrantes (IPNs)

As amostras de PU (2,0 cm x 2,0 cm) foram imersas em 20 mL de uma solução de FeCl_3 (anidro) em acetonitrila, na concentração de $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$, pelo período de 24 horas. Após o inchamento, os PUs impregnados com FeCl_3 foram lavados com acetonitrila, suas superfícies foram secas e encaminhados à estufa vácuo, em temperatura ambiente pelo período de 72 horas, para a retirada do solvente.

Os corpos de prova sem solvente e com FeCl_3 incorporado na rede foram imersos no monômero 3MT pelo período de 24 horas para a polimerização do 3MT e assim obter a IPN PU/P3MT. A IPN foi seca e imersa novamente em 20 mL de uma solução de FeCl_3 pelo período de 24 horas para garantir completa polimerização e a dopagem química do P3MT, assim obtendo a IPN final com o P3MT dopado.

Para que os corpos de prova da IPN não quebrassem devido à evaporação rápida do solvente, um procedimento adicional foi necessário, pois há grande afinidade química entre o solvente e o poliuretano. A IPN dopada foi lavada com acetonitrila e submersa em uma solução residual da etapa da dopagem (contendo oligo(3-metil tiofeno) (oligo-3MT) e FeCl_3) do P3MT para descanso, por 24 horas. Esta solução foi previamente filtrada para recolher o P3MT precipitado, o qual foi utilizado

como padrão em análises. Ao final das 24 horas o solvente da solução evaporou vagarosamente, deixando a amostra de IPN íntegra.

Para garantir que todo o solvente fosse retirado da rede, as IPNs foram secas em vácuo pelo período de 72 horas e, ao final deste processo, as IPNs PU/P3MT dopadas e integras foram obtidas. Um esquema das etapas que se sucedem desde o PU até a rede IPN PU/P3MT dopada é visualizado na *Figura 14*.

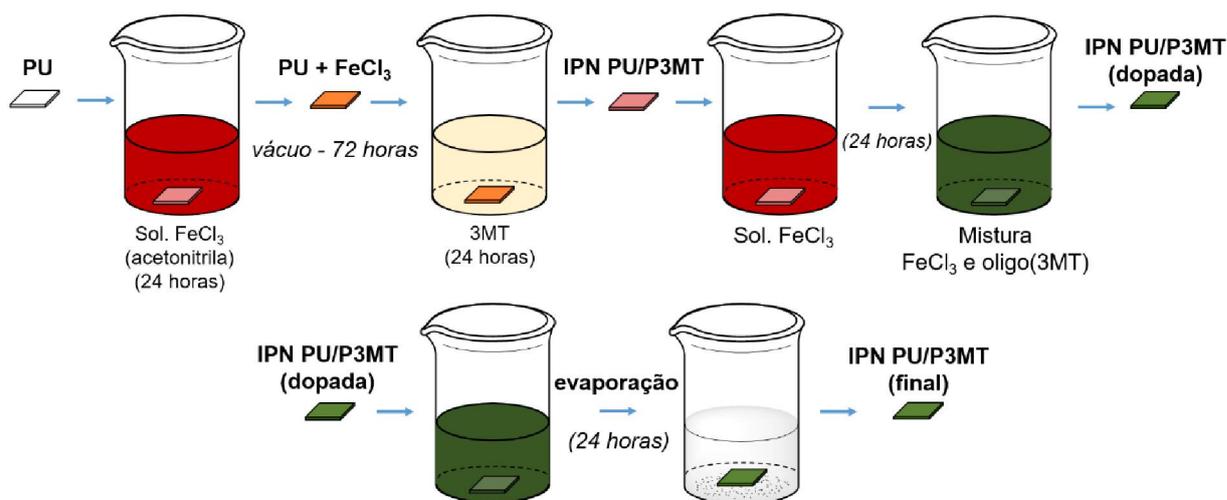


Figura 14. Esquema da obtenção da IPN a partir do PU.

1.1.3 Teste de inchamento (interação solvente-polímero)

As amostras de PU (2,0 x 2,0 cm) foram imersas em 20 mL de solvente (acetonitrila, solução de FeCl₃ em acetonitrila) por 24 horas. A amostragem utilizada foi de 5 corpos de prova por experimento (composição de PU), e cada amostra aferida em 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas de imersão e também, a cada etapa da obtenção das IPNs. Tais valores foram obtidos logo após a retirada das amostras do solvente e com suas superfícies previamente secas. As medidas de massa foram obtidas em balança analítica e as medidas espaciais com paquímetro manual.

1.1.4 Análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

As amostras de elastômeros de PUs ou de IPNs foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando método de refletância total atenuada (ATR) com varredura entre 600 e 4000 cm^{-1} , com 32 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras líquidas foram analisados sob cristal de KBr e, sólidas em pó foram dispersos em KBr, pastilhados e com varredura na região compreendida entre 400 e 4000 cm^{-1} , 32 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . Estes ensaios foram realizados no DQUI-UFPR.

1.1.5 Análises por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada diretamente sobre as amostras de PUs, IPNs e P3MT pastilhado. Sendo realizada por lasers em dois comprimentos de onda, 532 nm (verde) e 633 nm (vermelho). A resolução dos espectros obtidos foi de 0,02 cm^{-1} . Os espectros Raman passaram por um processo de linha base, com 60 pontos de linearização, para anular os efeitos de fluorescência nas amostras. Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

1.1.6 Análises por espectroscopia no UV-Vís

A análise por espectroscopia UV-Vís foi realizada nas soluções obtidas na etapa de dopagem do P3MT e de alguns materiais base como solvente e soluções de FeCl_3 . Foram obtidos espectros em alíquotas concentradas para visualizar absorções no visível e, para absorções na região do UV, as alíquotas foram diluídas diversas vezes. Com análise de 200 a 1000 nm. Este ensaio foi realizado no DQUI-UFPR.

1.1.7 Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada a uma taxa de aquecimento e resfriamento constante igual a 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, desde -100°C até 200 ou 250°C , sob fluxo constante de N_2 de 40 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ em porta amostra de alumínio. A calibração foi feita com índio (In), PF= $156,6^{\circ}\text{C}$. Este ensaio foi realizado no DQUI-UFPR.

1.1.8 Análises por voltametria cíclica

24 horas antes da análise, as amostras de PU foram imersas em uma solução contendo o eletrólito NaCl na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, já as IPNs e a pastilha de P3MT padrão não necessitaram tratamento prévio. Para análise, os PUs, as IPNs e o P3MT (pastilhado) foram utilizados como eletrodos de trabalho em uma cela contendo contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$, contendo os eletrólitos NaCl em concentração $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os PUs e IPNs foram cortados até a metade dos corpos de prova e, na fenda foi inserida uma malha de aço e, nesta, foram conectados os “plugs” para a análise no potenciostato, e a varredura de potencial se deu entre $-1,0 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$. A fotografia da célula eletroquímica e como a amostra foi arranjada como eletrodo de trabalho são visualizados na *Figura 15*. Esta análise foi realizada no DQUI-UFPR.

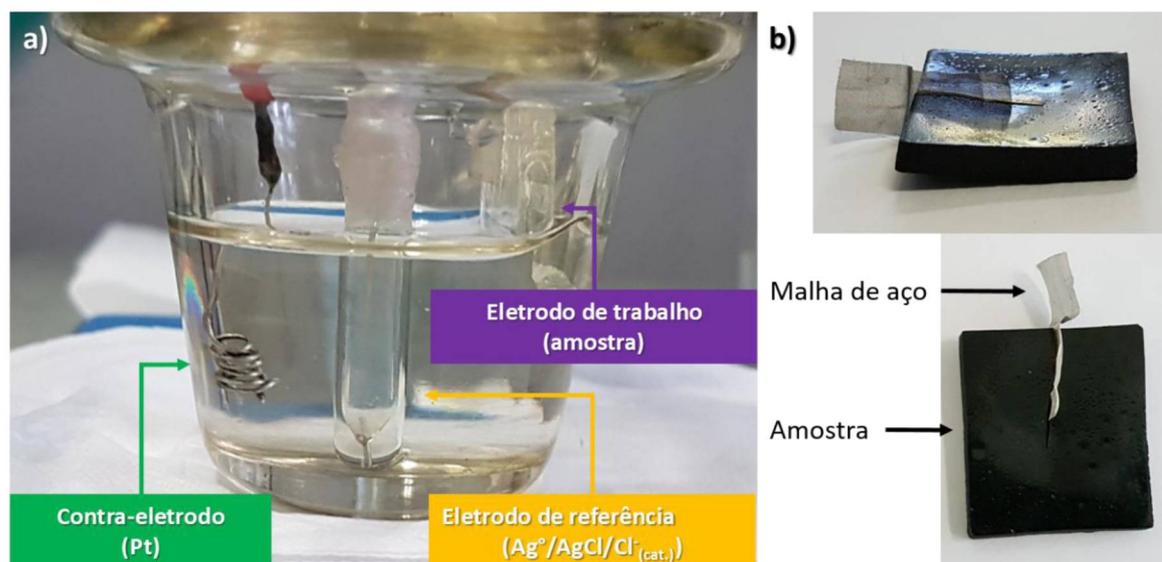


Figura 15. Arranjo e amostras da voltametria cíclica. a) Fotografia do esquema da célula eletroquímica utilizada. b) Arranjo do eletrodo de trabalho.

1.1.9 Análise por difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras, PU, IPN e P3MT, foram obtidos com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA . Este ensaio foi realizado no DQUI-UFPR.

1.1.10 Medidas de resistividade (Quatro Pontas)

As amostras são inseridas na sonda quatro pontas para leitura de resistência, com espaçamento de 1,0 mm entre as pontas, com pressão 'zero' para análise. Os dados foram obtidos aplicando correntes de 10 a 30 nA. Este ensaio foi realizado no DQUI-UFPR.

1.1.11 Medidas de resistência (Quatro Terminais)

As medidas de resistência foram obtidas diretamente nos materiais com geometria de paralelepípedo quadrado. Um par de faces laterais paralelas foram recobertas com liga eutética de Ga-In. Também com a liga, desenhou-se duas linhas paralelas na face superior, sendo estas paralelas às faces já recobertas com a liga. Aplicou-se potencial (V) nas faces recobertas com a liga, com corrente proporcional, porém variável, devido ao modo automático do equipamento. E, nas linhas da face superior, foi realizada a leitura da resistência (Ω) dos materiais. Fotografias de uma amostra de IPN com a liga Ga-In e do experimento de obtenção da resistência (Ω) são visualizados na *Figura 16*. Este ensaio foi realizado no Departamento de Física – UFPR.

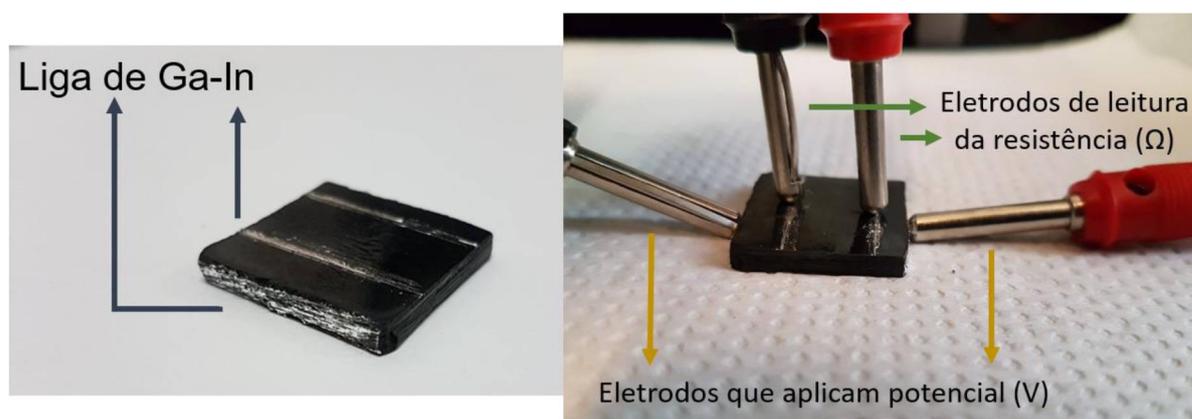


Figura 16. Preparo das IPNs para as medidas de resistência. À esquerda, amostra de IPN com faces e linhas feitas com a liga de Ga-In e à direita o arranjo do experimento em que a resistência (Ω) é obtida.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS PUS

A síntese dos PUs é feita em duas etapas, em uma primeira é realizada a síntese do pré-polímero que possui baixa massa molar, contendo apenas unidades de polioli e de diisocianato. Posteriormente estas cadeias de baixa massa molar são conectadas entre si com a adição de extensor ou agente reticulação para que haja o aumento das cadeias e também a cura do PU.

Os PUs sintetizados neste trabalho são de suma importância, pois eles constituem a base elastomérica em que, posteriormente, serão confeccionadas as redes interpenetrantes (IPNs), com a polimetização *in situ* do 3MT no volume livre da rede do PU. Quatro foram as composições de PU preparadas, sendo estas explicitadas na *Tabela 2*.

Para verificar o efeito do teor do segmento rígido nas propriedades dos PUs e, por conseguinte, das IPNs, foram utilizadas duas composições com excesso de –NCO 2% e 7%. O excesso estequiométrico de diisocianato é adicionado na primeira etapa da reação, na qual é formado o pré-polímero, e tal excesso será posteriormente balanceado com o extensor de cadeia ou o agente de reticulação, os quais também compõe o segmento rígido. Além da variação no teor de segmento rígido decidiu-se verificar o efeito da reticulação na rede poliuretânica nas propriedades dos elastômeros e das IPNs. Para avaliar tais efeitos, foram confeccionadas composições com o extensor de cadeia DEG e o agente de reticulação GLI. As estruturas químicas redes lineares ou reticuladas de PU são exemplificadas nas *Figuras 3 e 4* (Revisão).

As modificações na estrutura química com a variação do teor de segmento rígido a presença e reticulação da rede podem afetar na adsorção do FeCl₃ e a formação de P3MT, que se correlacionam diretamente com as propriedades eletroquímicas, com a condutividade e a flexibilidade do material.

Para justificar e prever algumas propriedades, é possível avaliar e quantificar o percentual do segmento rígido (X) presente nas composições dos PUs. Para isto é necessário aplicar a *Equação 1* [47-49]:

$$X = \frac{(m_{TDI} + m_{ext. ou AR.})}{(m_{PPG1000} + m_{TDI} + m_{ext. ou AR.})} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

sendo: m – massa (g) dos componentes utilizados na reação do poliuretano; m_{TDI} - diisocianato de 2,4-tolileno (TDI); m_{PPG1000} – polipropilenoglicol MM = 1000 (poliol) m_{ext} – dietilenoglicol (extensor de cadeia); m_{AR} – glicerol (agente de reticulação).

Utilizando os valores de massa dispostos na *Tabela 2*, calculou-se os teores de seguimento rígido (X) em %, e tais dados estão na *Tabela 3*.

Tabela 3. Teores de segmento rígido (%) para cada composição de PU.

Composição	Teor de segmento rígido (%)
PU 2% DEG	20,3
PU 7% DEG	31,2
PU 2% GLI	19,5
PU 7% GLI	29,0

Observando os valores da *Tabela 4*, nota-se que quanto maior a quantidade do excesso de –NCO maior será o teor de segmento rígido. Nas composições estudadas, o excesso de 7% de –NCO, o teor de segmento rígido alcança valores próximos a 30% de segmento rígido em relação ao total do poliuretano, isto utilizando tanto DEG quanto GLI. Tem-se então que, ao se comparar sistemas lineares e reticulados, não há grandes variações no teor de segmento rígido.

Com o processo de cura, todas as composições de PU se demonstraram flexíveis e, além disto, as composições 2% e 7% DEG e 2% GLI apresentaram transparência, já a composição 7% GLI apresentou separação de fase, ou seja, tornou-se fosco. Por terem dois tipos de segmentos distintos (flexível e rígido) com natureza distintas, os PUs tendem a apresentar separação de fase, quanto menor as interações entre os diferentes segmentos. A separação de fase irá principalmente depender de três fatores, a natureza e o tamanho da cadeia do poliol e a reticulação da rede polimérica por meio de um agente de reticulação [8-9].

Natureza do poliol: como há interações mais intensas no segmento rígido, devido à função uretano, os polióis de caráter mais polar serão melhor compatibilizados e assim, as fases, referentes aos distintos segmentos rígido e flexível irão se misturar. Tendo a sequência poliol-poliéster, poliol-poliéter e poliol-hidrocarboneto, tem-se que poliésteres terão maior compatibilidade com o segmento

rígido. Isto devesse à possibilidade da função estér formar ligações de hidrogênio, as interações podem ocasionar a mistura de fase através da interação intersegmento. Já os polióis-hidrocarbonetos, por terem um caráter mais apolar, tenderão a separar fase, uma vez que não haverá interações intersegmentos.

Tamanho da cadeia: tem-se que quanto maior o tamanho da cadeia do poliól, e claro, dependendo da sua natureza, maior a interação entre os segmentos flexíveis em detrimento à interação intersegmentos, assim, tenderá à separação de fases.

Reticulação: ligações covalentes entre as cadeias, ligações cruzadas, diminuem a mobilidade e enrijecem as cadeias poliméricas, assim dificultando a acomodação e o empilhamento das cadeias de determinado polímero, assim dificultando interação intersegmentos.

Devido à separação de fase e a algum efeito de superfície a composição 7% GLI possui faces com aspectos diferentes, ao que curou em contato com o vácuo, lisa, e a que curou em contato com o molde, áspera.

5.2 SÍNTESE DAS IPNs

Para sintetizar as IPNs, amostras de PU foram imersas na solução de FeCl_3 . Após o período de imersão, os PUs transparentes adquiriram a coloração vermelho-alaranjado, mesma coloração da solução, isto deve-se à incorporação do cloreto férrico à estrutura do PU. Depois de secos estes PUs impregnados foram imersos no monômero 3MT para haver a polimerização deste. Não houve grande mudança na coloração do PU, apenas tornou-se mais avermelhado devido à presença do P3MT. Ao final da reação obteve-se a IPN PU/P3MT e para que esta possua maior condutividade necessita da dopagem do P3MT e para isto é requerido que o corpo de prova seja imerso em uma solução de cloreto férrico. Percebe-se que a solução vermelho-alaranjado, em decorrência ao FeCl_3 , com o tempo, turva-se e adquire coloração azul-esverdeada, mesma coloração da IPN. A turbidez deve-se ao excesso de 3MT não reagido que percola pelo PU até a solução, e assim, este excesso reage com o cloreto férrico da solução e precipita na forma de P3MT. A mudança de coloração da solução é dada pela formação de frações solúveis da polimerização do 3MT, o oligo(3-MT) que, por possuir cadeias relativamente pequenas é solúvel no meio. Fotografias do corpo de prova após cada etapa são visualizadas na *Figura 18*

a), e a mudança da coloração da solução de FeCl_3 com a formação dos oligômeros em *Figura 17 b)*.

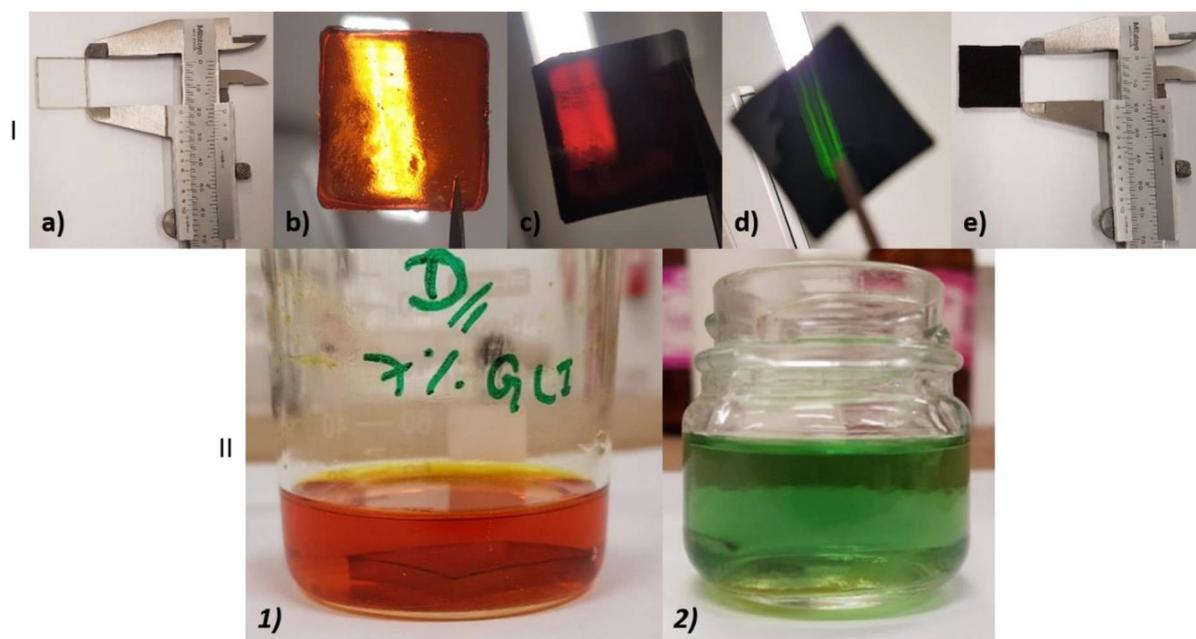


Figura 17. Imagens do passo-a-passo das amostras na síntese da IPN. I) Fotografias das amostras de IPNs. a) PU puro. b) PU contendo FeCl_3 . c) IPN PU/P3MT(reduzido). d) IPN/P3MT(dopado). e) IPN após a secagem. II) Soluções dos corpos de prova de PU após as etapas de reação. 1) Solução de FeCl_3 (anidro) (alaranjado). 2) Solução após 24 horas de dopagem.

Algumas considerações devem ser feitas ao procedimento de obtenção das IPNs, pois há diversas variáveis que devem ser levadas em consideração, e ainda uma pode intervir em outra. Primeiramente, ao invés de utilizar uma solução de FeCl_3 a $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$, foi utilizada uma solução saturada, ao limiar da precipitação, pois quanto maior a concentração mais rápida a reação tanto de formação do P3MT quanto a sua dopagem, uma vez que o FeCl_3 é iniciador, catalisador e dopante da reação. No entanto, esta condição, com a incorporação do solvente pelo PU, mudava a concentração do seio da solução e em diversos casos houve precipitação de cloreto férrico. A precipitação ocasionava a formação de uma fina camada externa ao PU e inibia a percolação da solução pelo PU. Assim decidiu-se por diminuir a concentração até a concentração de $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ a qual após a imersão do PU, ao realizar cortes seccionais, macroscopicamente, o interior do PU parecia estar homogêneo com a percolação da solução de FeCl_3 pela rede polimérica.

Em testes prévios, os PUs imersos em soluções mais concentradas de FeCl_3 , foram submersos em 3MT e, em poucas horas, era verificado a mudança de coloração de vermelha para azul-esverdeado na IPN. Mas isto era devido à alta concentração do haleto nos limites externos do PU. No entanto, havia formação de P3MT apenas na região mais externa da amostra. Já, ao utilizar soluções diluídas de FeCl_3 , 0,125 mol.L⁻¹ a exemplo, o estado mais oxidado do P3MT não era alcançado apenas com a imersão em 3MT, assim, necessitando uma etapa adicional de dopagem.

Foram realizados testes em que se inverteu a ordem das imersões, e nestes utilizando concentrações mais altas de cloreto férrico, não foi observado sobrenadante azul-esverdeado, apenas coloração avermelhada ou amarelada devido ao excesso de FeCl_3 em seu estado anidro ou hidratado, respectivamente. Então, uma conclusão que pode ser inferida é que com a diminuição da concentração de cloreto férrico tende a formação de oligômeros em detrimento à formação de polímeros.

A ordem das imersões, primeiro na solução de cloreto férrico e depois a imersão em 3MT, foi decidida por duas razões: a primeira é que a ordem contrária gera uma camada de P3MT aderida à superfície do PU e esta inibe a formação de polímero no interior do PU. Isto deve-se à alta concentração de cloreto férrico frente ao monômero, originando um material heterogêneo já relatado na literatura [41-42]. A outra razão é que os orbitais livres do Fe^{3+} na superfície de cristais são os responsáveis pela reação de polimerização dos tiofenos, então, tentar inserir o Fe^{3+} na estrutura do PU, e no estado sólido, é maneira ideal para a confecção de uma IPN [50]. O esquema da polimerização do 3MT até o polímero e seu estado mais dopado pode ser visualizado na *Figura 10*, na Revisão Bibliográfica.

5.3 CONTROLE DE MEDIDAS E EFEITO DO SOLVENTE NOS PUs

Para presumir propriedades como interação da rede com os solventes e espécies formadas e quantificar a absorção (acetonitrila, solução de FeCl_3), adsorção (FeCl_3) e formação do polímero P3MT foram realizadas aferições de massa e volume nos corpos de prova de PU e nos materiais formados. Tais aferições foram realizadas tanto após cada etapa da obtenção das IPNs quanto por períodos de imersão dos PUs em solventes e soluções. As Tabelas com os valores exatos estão indexados no

Anexo 2, nesta seção serão apresentados gráficos comparativos de cada etapa ou períodos de inchamento.

Para quantificar a absorção de acetonitrila e da solução de FeCl_3 em acetonitrila pelos PUs, foram obtidas as massas após os corpos de prova serem imersos por períodos de 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas. Nas Figuras 18 e 19 são visualizados os perfis de inchamento, em massa, das composições de PU em acetonitrila e na solução de FeCl_3 , respectivamente.

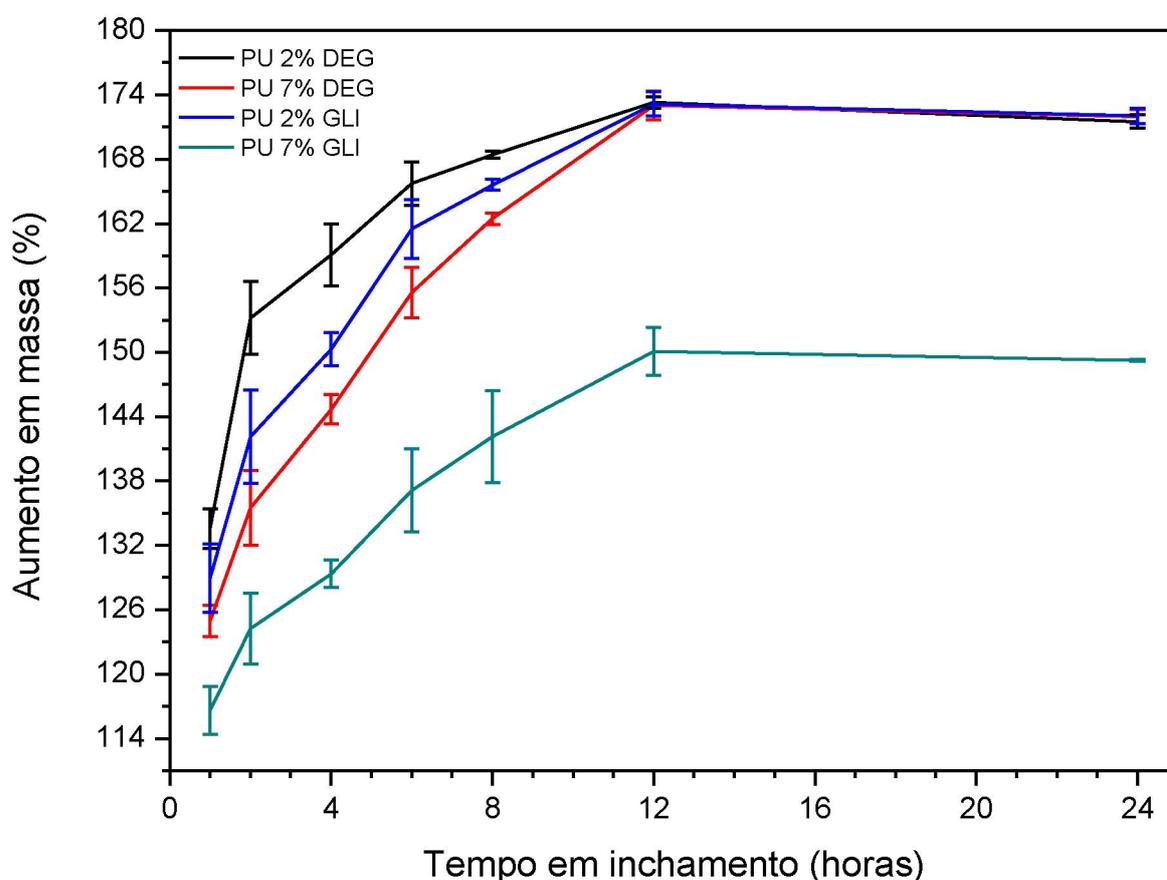


Figura 18. Perfis de inchamento das composições de PUs, em massa, na presença de acetonitrila.

Como pode ser observado na Figura 19, há um aumento contínuo na massa dos PUs na presença do solvente acetonitrila, e todos atingem um platô de saturação do solvente a partir de 12 horas. As composições de PU 2% e 7% DEG e 2% GLI possuem aumento de massa similar. Já a composição PU 7% GLI é a que menos possui absorção da acetonitrila, provavelmente devido à separação de fase. Observando em termos de teor de segmento rígido, as composições de 2% DEG e GLI (de menor teor de segmento rígido, 20,3% e 19,5%, respectivamente) possuem

um perfil com maior incorporação de solvente, sendo o 2% GLI com absorção ligeiramente menor, indicativo que a reticulação dificulta na percolação do solvente na rede do PU. Conclui-se então que a acetonitrila possui maior afinidade ao segmento flexível do PU, e reticulação da rede influi significativamente na percolação do solvente apenas quando há separação de fase, caso do 7% GLI, pois os domínios segregados de segmento rígido são um impeditivo para a percolação do solvente.

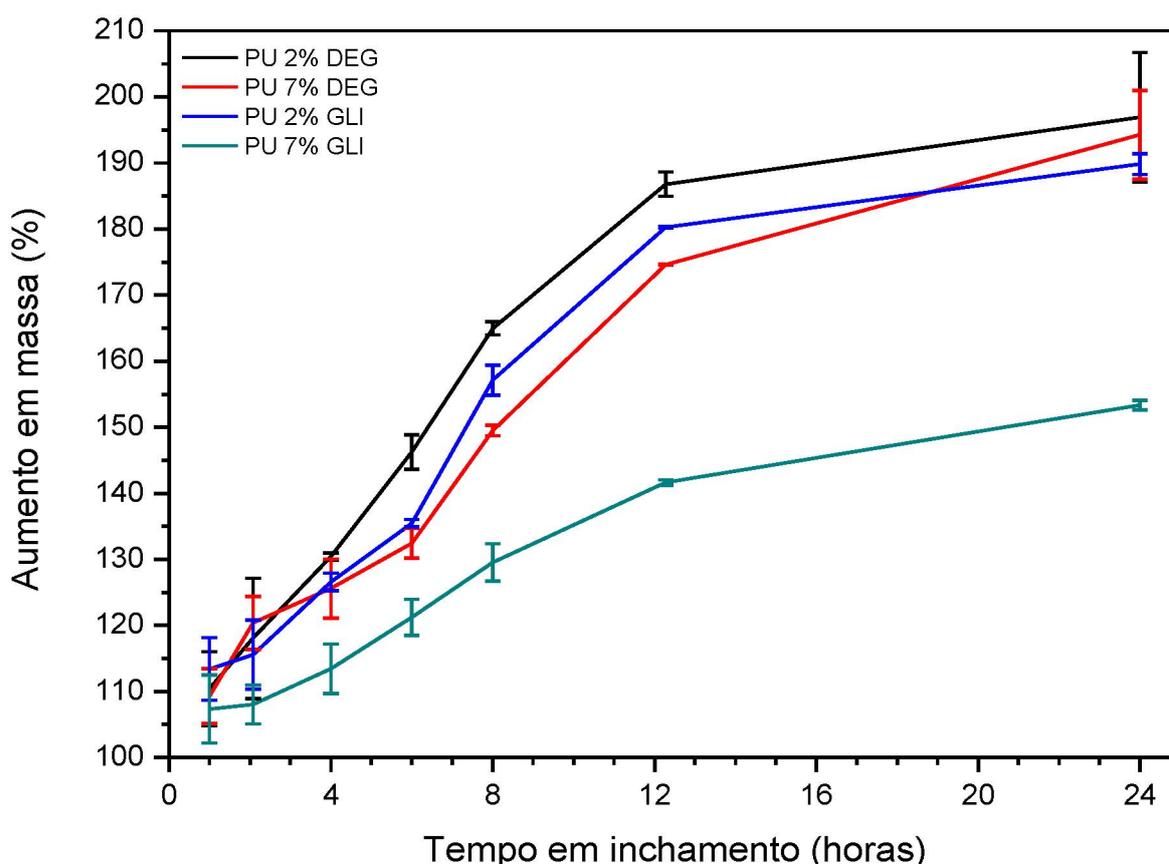


Figura 19. Perfis de inchamento das composições de PUs, em massa, na presença de $\text{FeCl}_3(\text{acetonitrila})$.

O perfil do inchamento com $\text{FeCl}_3(\text{acetonitrila})$ (Figura 20), é semelhante ao inchamento com apenas acetonitrila, difere apenas na magnitude do aumento da massa, uma vez que não há apenas incorporação de solvente, mas de cloreto férrico à estrutura do PU, também.

Para comparar a interação das redes poliuretânicas com os diversos componentes a elas adicionadas como: 3MT, acetonitrila e a solução de $\text{FeCl}_3(\text{acetonitrila})$, decidiu-se confrontar o aumento percentual da massa com as composições de PU pelo período de 24 horas, o que é visualizado na Figura 20. Verifica-se que o monômero 3MT tem preferência por redes lineares e com maior teor

de segmento rígido. Tanto a linearidade da rede, quanto o maior teor de segmento rígido ocasionam o estiramento às cadeias poliméricas, assim melhorando a percolação do monômero por ela. Sendo o 3MT planar, acomoda-se e tem melhor empacotamento com a rede do PU, além de também haver interações do tipo ligação de hidrogênio entre uretano e o enxofre do 3MT.

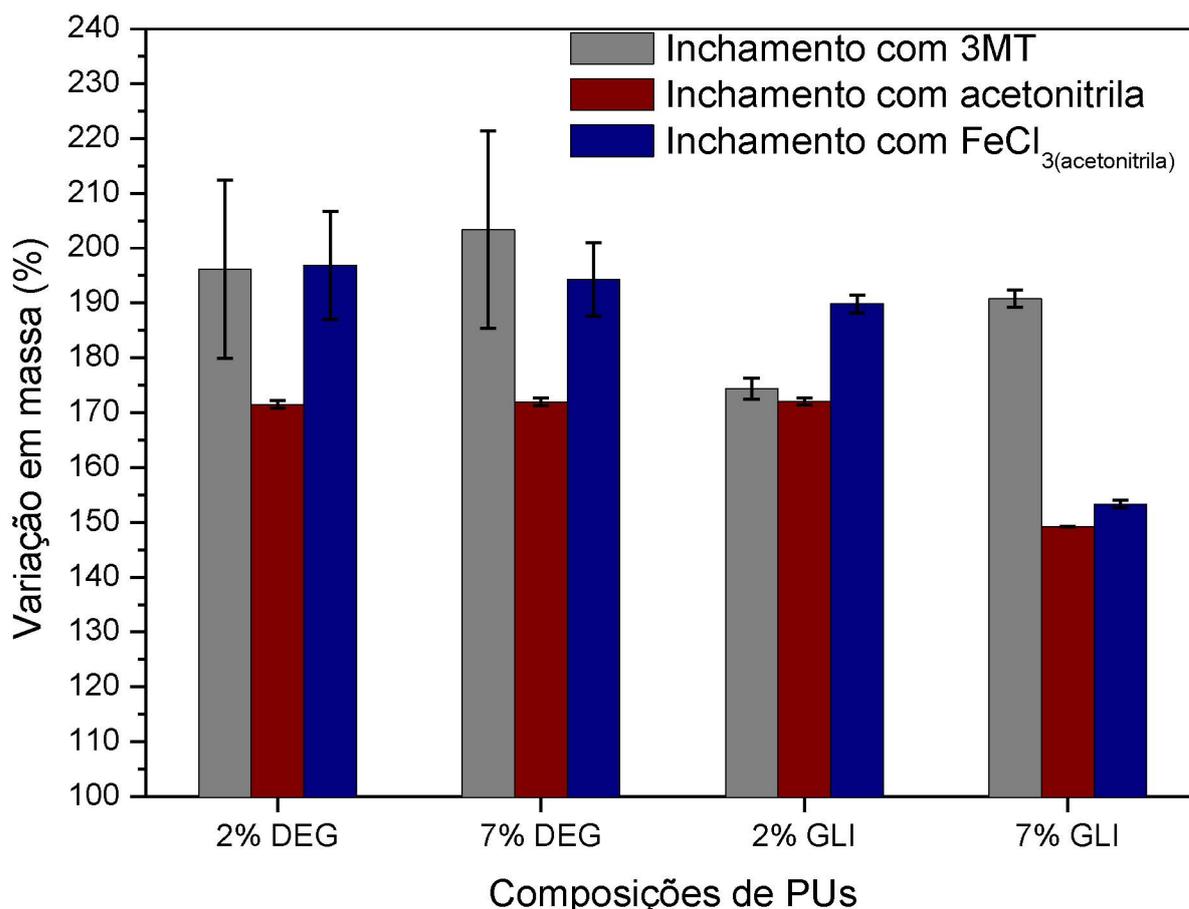


Figura 20. Variação percentual da massa relacionando as composições de PUs em contato com 3MT, acetoneitrila e solução de FeCl₃(acetoneitrila).

Ao se confrontar a variação de massa do PU após algumas etapas de síntese como a adsorção de FeCl₃ ou a formação de P3MT ou, ainda, o inchamento do PU com o monômero 3MT é possível verificar a interação e a preferência destes componentes por um dos segmentos do PU ou um tipo de cadeia. Um gráfico comparativo desta questão é visualizado na *Figura 21*.

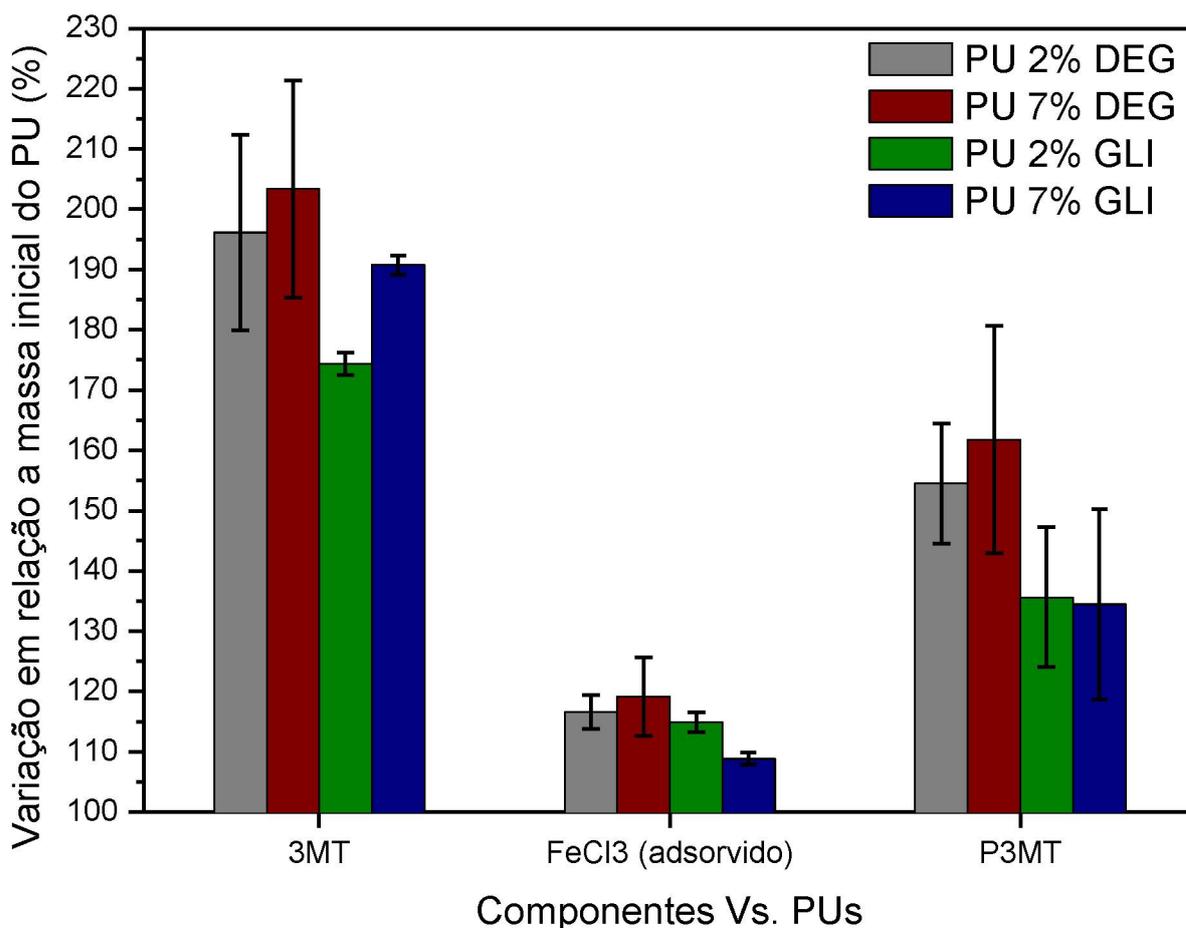


Figura 21. Variação percentual de massa dos PUs com absorção de 3MT e FeCl₃ e formação de P3MT.

Ao se comparar a deposição de FeCl₃ com a formação do P3MT, seguindo a tendência do inchamento com a solução de cloreto férrico, houve maior deposição nas composições de PUs lineares e na composição de 2% GLI, pois estas permitem maior permeação e acomodação do FeCl₃ na rede. Mesmo sendo reticulada, a composição 2% GLI possui maior mobilidade nas cadeias em relação à 7% GLI. Já a formação de P3MT se dá preferencialmente em redes de PUs lineares, visto que os volumes 'lineares' acomodam melhor cadeias de P3MT que apresenta cadeias planares e com pouca flexibilidade. Na Figura 22 pode ser visualizado valores médios em massa (g) da deposição de P3MT nas IPNs e também o aumento do volume da IPNs (mm³) em relação aos respectivos PUs. Corroborando com a discussão acima e com maior resolução de dados, verifica-se que as composições lineares possuem maior formação de P3MT na rede, tanto em relação à massa quanto ao volume. Para melhor evidenciar a proporção tanto do elastômero quanto do polímero condutor no material final, através da diferença de massa quantificou-se os valores dos respectivos componentes. A porcentagem de P3MT na IPN varia de 25-40% da massa total da

rede. Sendo que a menor proporção (25%) é observada na composição 7% GLI, devido a menor formação do polímero condutor, já a composição 7% DEG alcança proporção de 40% do total da massa da IPN, pois é a composição em que há a maior formação de P3MT.

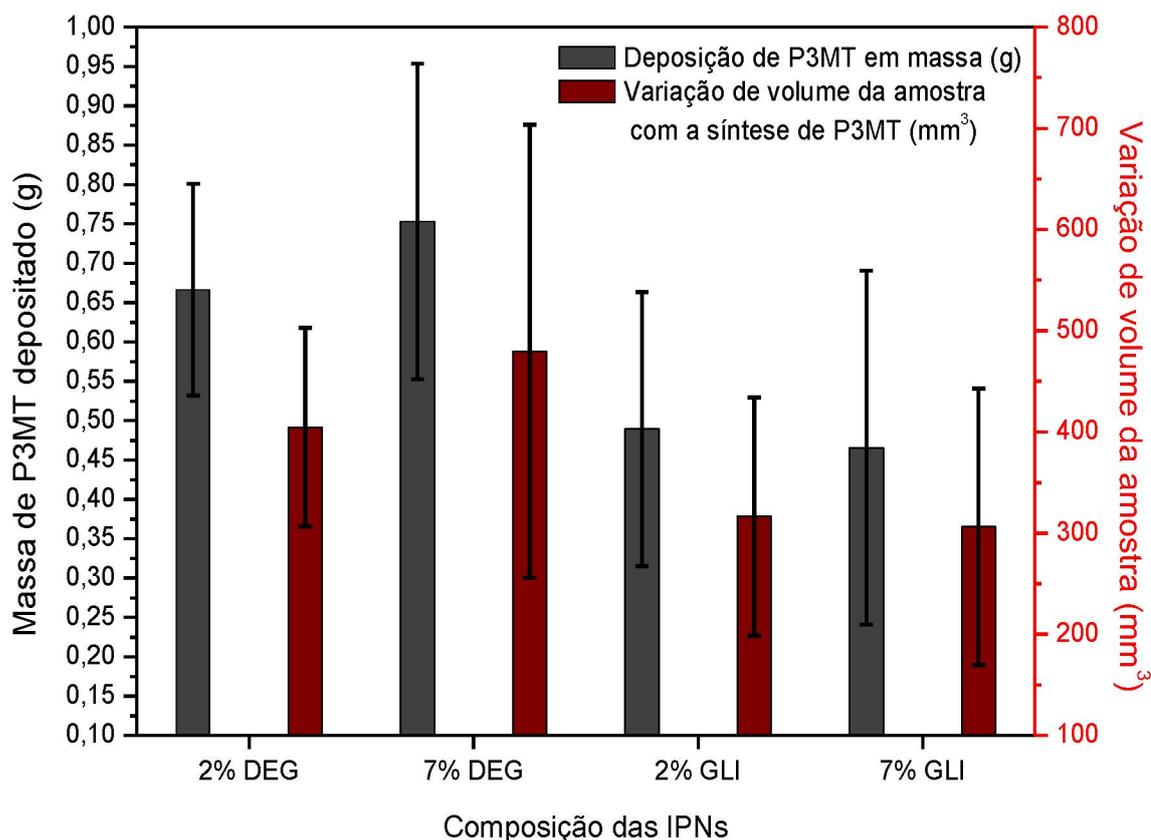


Figura 22. Massa e volume de P3MT formado nas IPNs.

5.4 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

Para caracterizar quimicamente as amostras de PU, IPN e componentes relacionados às reações, foram realizadas as análises por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e a espectroscopia Raman. Ambas as caracterizações apresentam dados que contemplam tanto a base elastomérica quanto o polímero conjugado, no entanto as radiações do infravermelho ressonam melhor com o PU e o laser da espectroscopia Raman tem ressonância melhor com o PC.

Adicionalmente foram realizadas medidas de UV-Vís nas soluções resultantes da dopagem, que contém oligômeros solúveis, e outros componentes como o cloreto férrico, para fins comparativos.

5.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises em amostras elastoméricas como os PUs e IPNs foram realizadas pelo método de reflectância total atenuada (ATR), pois estas amostras, além de não serem solúveis, são de difícil maceração para confecções de pastilha com KBr para análises em sólido, ou solubilização para análise em filme.

A análise via ATR, a radiação infravermelha é emitida pela fonte e torna-se unidirecional ao passar pelo polarizador. A radiação polarizada penetra o cristal do ATR, que necessita ter alto índice de refração para aprisionar a radiação e impedir que se esvai-a do material, o cristal utilizado nesta caracterização foi de ZnSe. Na superfície do cristal com a amostra, criam-se ondas evanescentes que penetram rasantemente a amostra e, ao retornar ao retículo cristalino, a radiação carrega informações referentes à amostra devido às absorções, refrações e reflexões. Ao retornar ao cristal, o feixe é direcionado ao detector o qual transformará o sinal em absorção infravermelha [51-52]. Um esquema de como acontece a análise por ATR pode ser visualizado na *Figura 23*.

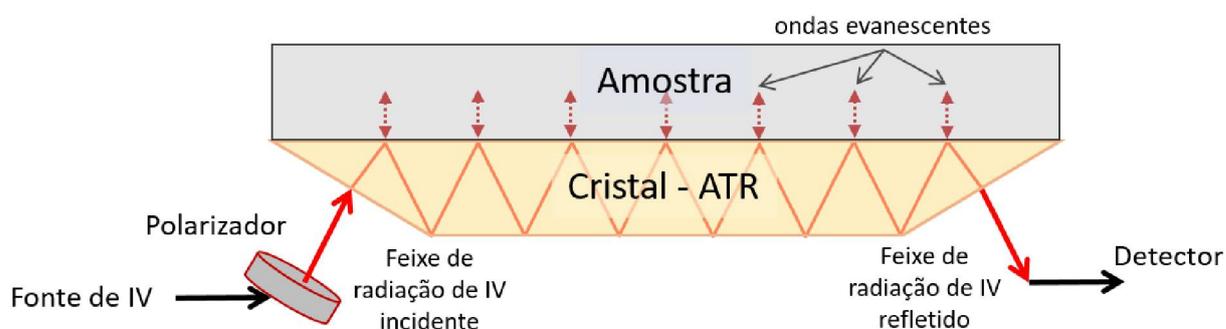


Figura 23. Esquema da análise por FTIR-ATR (Imagem feita pelo próprio autor).

A *Figura 24* contém os espectros referentes às amostras de PUs evidenciando as bandas referentes à esta classe de polímeros. As atribuições das bandas com seus respectivos números de onda estão na *Tabela 4*. Destes espectros, nota-se que a reação entre o PPG 1000 e o TDI é completa, pois está ausente as bandas referentes ao grupamento -OH (banda larga entre 3200-3600 cm^{-1}) e -NCO (2270 cm^{-1}). Além disto, são observadas a presença da banda entre 1726-1728 cm^{-1} e 3303-3286 cm^{-1} referente aos grupamentos C=O e ν N-H, respectivamente.

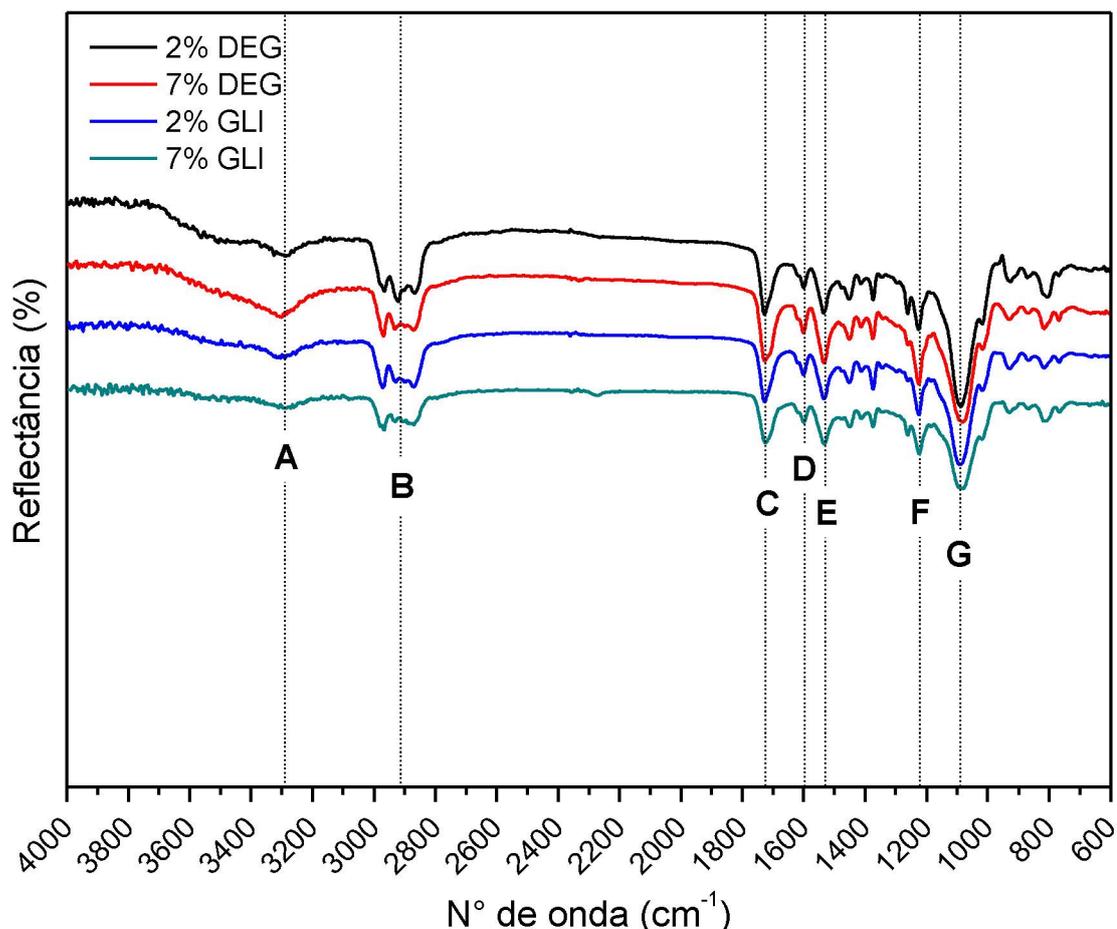


Figura 24. Espectros de FTIR-ATR de todas as composições de PU.

Tabela 4. Atribuições das principais bandas das composições dos PUs [37,53-54].

Denominação	N° de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
A	3500 – 3300 cm ⁻¹	Bandas de ν (N-H) ou (O-H)
B	2984 – 2854 cm ⁻¹	ν (C-H) _{sp³}
C	1722 – 1699 cm ⁻¹	ν (C=O)
D	1597 – 1591 cm ⁻¹	ν (C=C) _{aromático}
E	1535 – 1516 cm ⁻¹	δ (N-H)
F	1227 – 1219 cm ⁻¹	ν (C-N)
G	1078 – 1068 cm ⁻¹	ν (C-O) _{éter}

Análises por FTIR-ATR também foram realizadas nas IPNs de todas as composições. Nos espectros apresentados na Figura 25 é possível observar as bandas referentes aos respectivos PUs, além dos sinais referentes aos P3MT, sendo estes de menor intensidade por estarem em uma área de baixa energia. As principais bandas para o P3MT verificadas nos espectros são o dobramento do anel tiofênico 2, 3, 5 substituído entre 825-816 cm⁻¹ e a da ligação C-S-C entre 711-704 cm⁻¹. As atribuições das bandas referente às IPNs estão na Tabela 5.

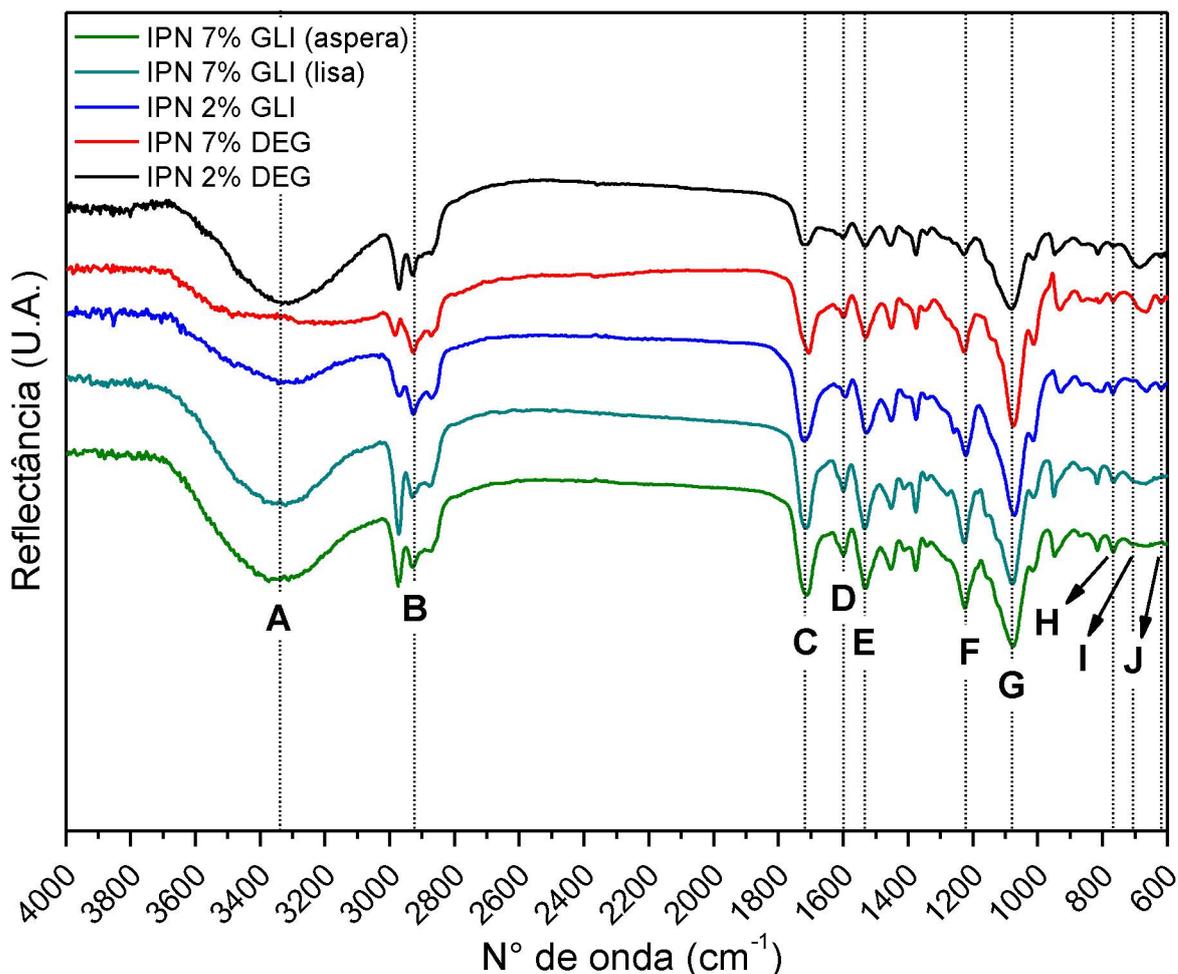


Figura 25. Espectros de FTIR-ATR das composições de IPN

Tabela 5. Atribuições das principais bandas das IPNs [55-58].

Denominação	N° de onda (cm^{-1})	Atribuição
A	3500 – 3300 cm^{-1}	Bandas de ν (N-H) ou (O-H)
B	2984 – 2854 cm^{-1}	ν (C-H) $_{\text{sp}^3}$
C	1722 – 1699 cm^{-1}	ν (C=O)
D	1597 – 1591 cm^{-1}	ν (C=C) $_{\text{aromático}}$
E	1535 – 1516 cm^{-1}	δ (N-H)
F	1227 – 1219 cm^{-1}	ν (C-N)
G	1078 – 1068 cm^{-1}	ν (C-O) $_{\text{éter}}$
H	827 – 824 cm^{-1}	δ (anel tiofênico 2, 3, 5 substituído)
I	704 – 700 cm^{-1}	δ (C-S-C)
J	632 – 626 cm^{-1}	ν (C-S)

São mostrados na Figura 26 os espectros de infravermelho do P3MT, e do PU e da IPN de composição 2% DEG. Verifica-se que, nas IPNs, há a presença de bandas referentes tanto à base elastomérica (PU) quanto ao P3MT formado na rede, sugerindo que ambos os polímeros estão presentes na rede confeccionada.

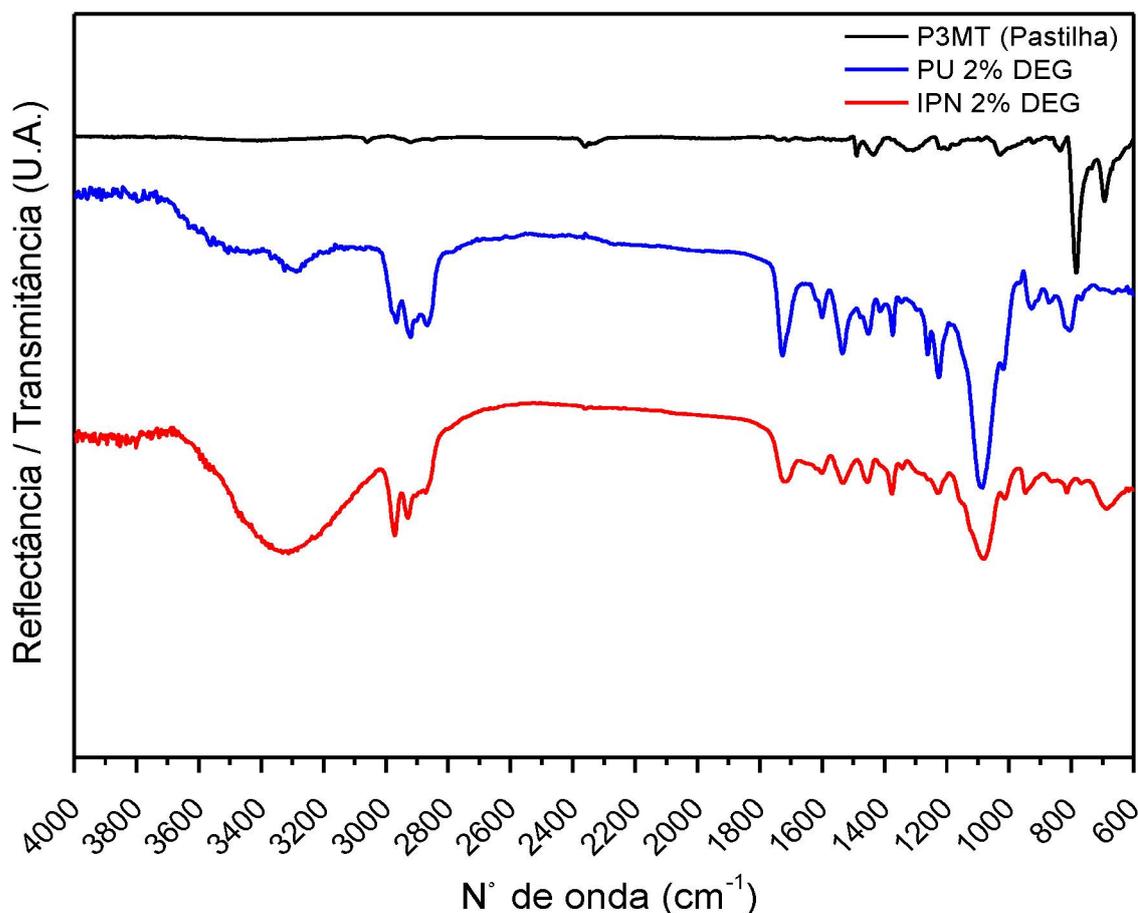


Figura 26. Espectros de FTIR-ATR comparando composições de PU e IPN (reflectância) e P3MT (transmitância).

5.4.2 Espectroscopia Raman

Como não pode ser obtido muita informação referente ao P3MT com a espectroscopia na região do infravermelho, foi necessária a realização da espectroscopia Raman. Além de obter sinais referentes às funções e grupos presentes no polímero, este tipo de espectroscopia confere parâmetros referentes ao estado energético e conformação da cadeia polimérica. Esta espectroscopia pode ser realizada por lasers de diversos comprimentos de onda, e dependendo da matriz, os feixes podem ter espalhamento Raman de maior intensidade e resolução.

Foram realizadas análises nos PUs, nas IPNs e do P3MT. Dos espectros de poliuretano não se pode retirar informações, uma vez que os PUs sofrem o fenômeno da fluorescência, o qual é ocasionado pelo laser da espectroscopia. Este fato acarreta na formação de um halo que se sobrepõe sobre possíveis bandas em todo o espectro,

assim ocultando qualquer informação que possa ser obtida do PU. Os comprimentos de onda utilizados para adquirir os espectros foram o de 532 nm (verde) e o de 633 nm (vermelho) e os respectivos espectros podem ser visualizados na *Figura 27*.

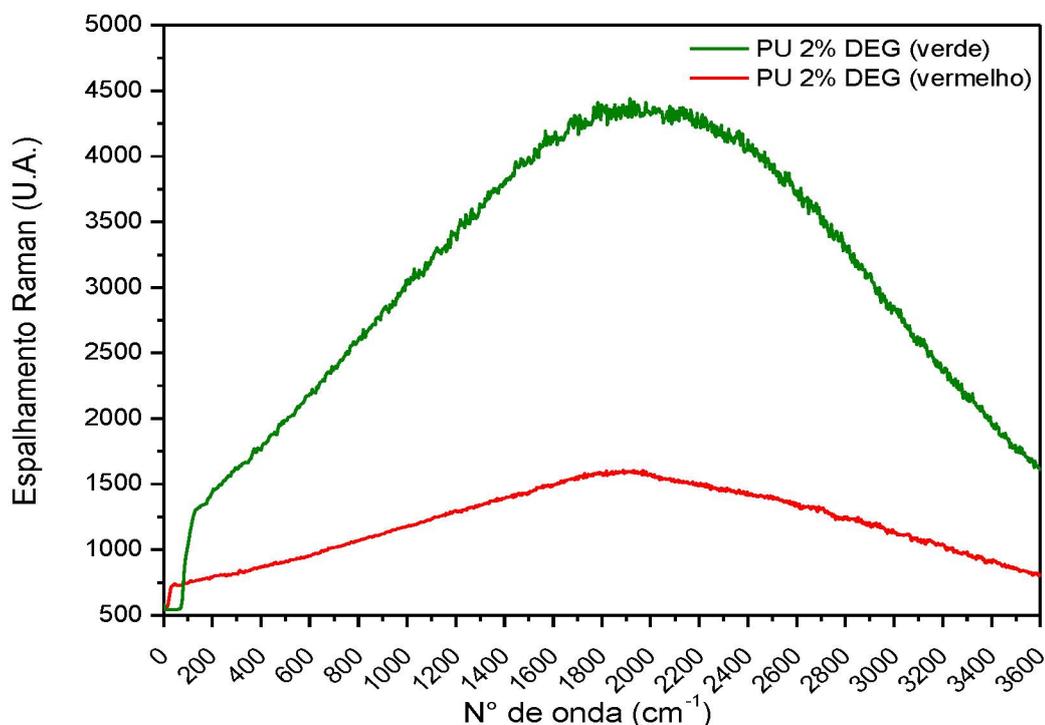


Figura 27. Espectros Raman do PU 2% DEG obtidos pelos lasers verde e vermelho, sem o processo de linha base nos respectivos espectros.

Para avaliar qualitativa e quantitativa o P3MT formado na rede e o P3MT padrão. O P3MT utilizado como padrão foi o sintetizado na etapa de dopagem, este foi filtrado, lavado com acetonitrila, seco e prensado para confecção de uma pastilha. Assim, como para o FTIR foram realizados espectros padrão para atribuição das bandas e conferir com a literatura, as principais bandas para o P3MT são explicitadas na *Tabela 6*. Os espectros de Raman do P3MT no laser verde e no vermelho após a confecção de linha base, procedimento que desconta os efeitos de fluorescência ocasionado pelos anéis aromáticos contidos na estrutura do PC, são exibidos nas *Figuras 28 e 29*, respectivamente. Verificando as atribuições dispostas na *Tabela 6*, percebe-se que para ambas as excitações de laser, as principais bandas do P3MT são constatadas, sejam elas referentes ao estado mais reduzido (natural) ou ao estado mais oxidado (dopado). Logo, pode ser inferido que o polímero padrão de P3MT é parcialmente dopado e apresenta em sua cadeia polimérica tanto anéis aromáticos quanto quinoides.

Tabela 6. Principais bandas na Espectroscopia Raman para o P3MT e suas atribuições [58-60].

Atribuição	P3MT		Notação
	Reduzido	Oxidado	
ν C $_{\alpha}$ =C $_{\beta}$ (assim.)	1512	1498	V ₁
ν C $_{\alpha}$ =C $_{\beta}$	1445	-/-	V ₂
Radical-cátion (Quinóide)	-/-	1420	Q ₁
Dicátion (Quinóide)	-/-	1395	Q ₂
δ CH ₃ no plano (deformação)	1383	-/-	F
ν C $_{\beta}$ -C $_{\beta}'$	1352	1353	V ₃
ν C $_{\alpha}$ -C $_{\alpha}'$	1206	1217	V ₄
δ C $_{\beta}$ -H (bend)	1182	1188	V ₅
ν C $_{\alpha}$ -C $_{\alpha}'$ (assim.)	1146	1160	E ₁ , E ₂
ν anel-CH ₃	983	983	D
ν C-S (anel)	872	865	C
δ C-S-C (deformação do anel)	737	736	V ₆
δ C-S-C (deformação do anel)	718	721	V ₇
δ do anel no plano	548	548	B
δ CH ₃ fora do plano (bend)	274	274	A

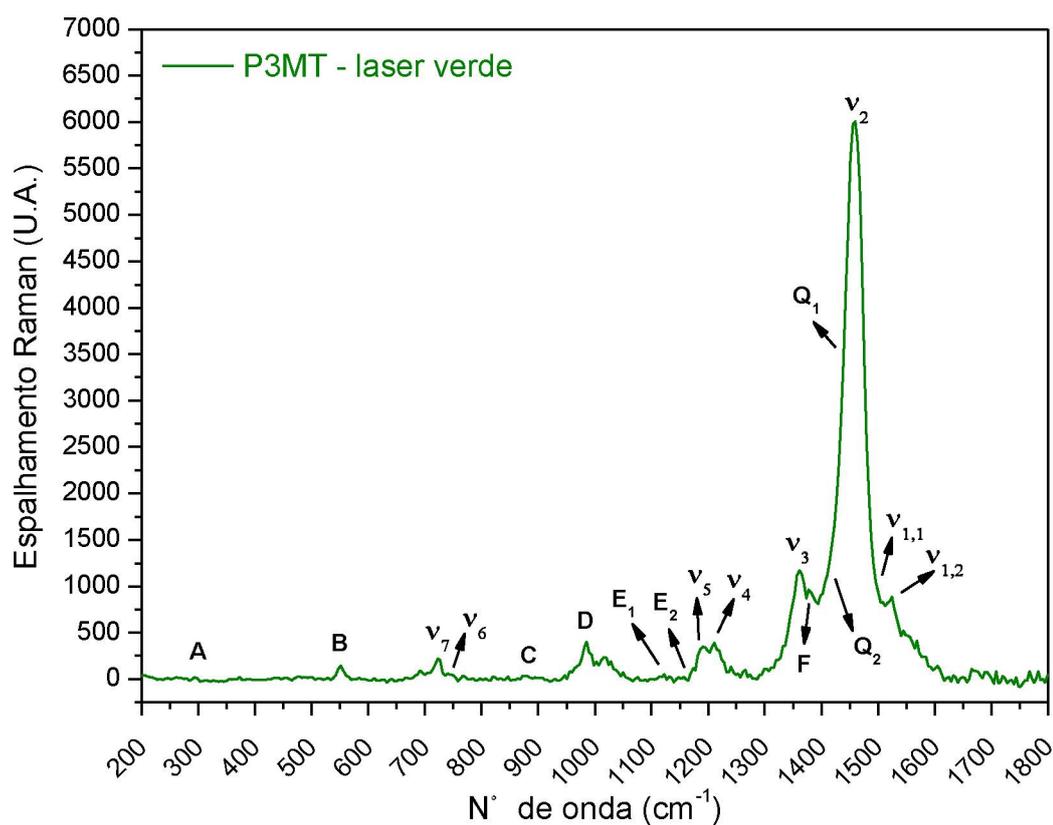


Figura 28. Espectro Raman no laser verde do P3MT contendo as atribuições das principais bandas.

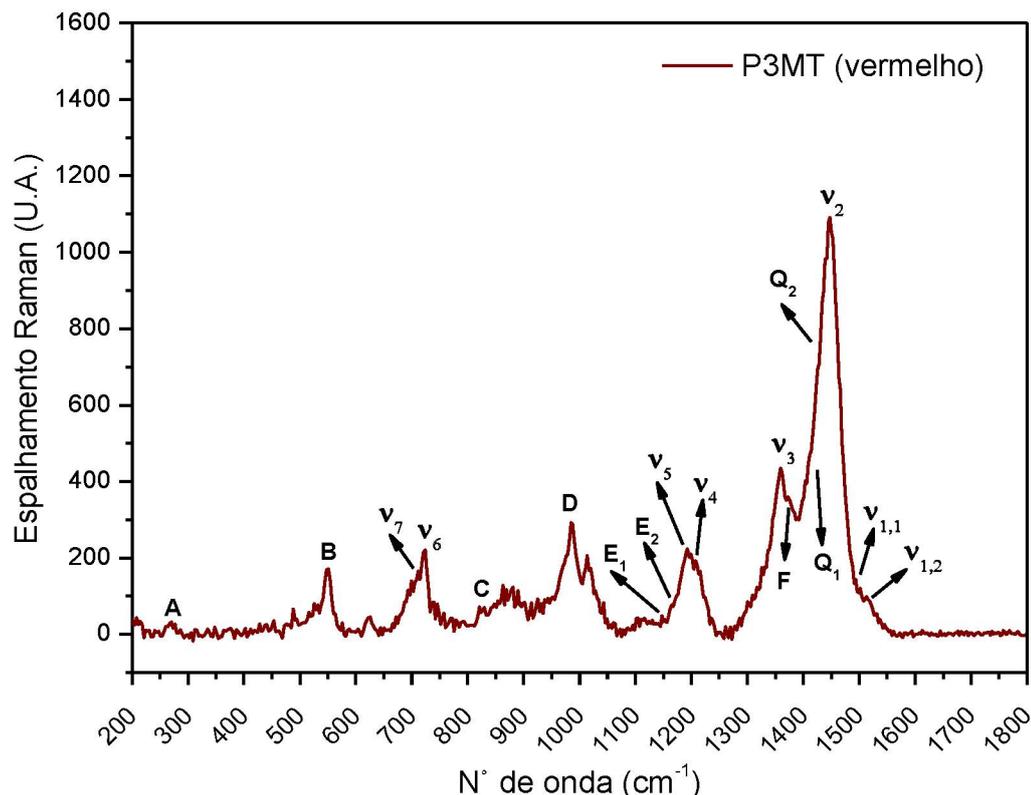


Figura 29. Espectro Raman no laser vermelho do P3MT contendo as atribuições das principais bandas.

Ao se comparar os espectros do P3MT padrão em ambos os lasers, verifica-se que não há distinção de análise entre os lasers na matriz P3MT, já que não há alteração de proporção e deslocamentos de bandas. Apenas é verificada escalas diferentes no espalhamento Raman, o que é justificado pela diferença de energia dos feixes de lasers, sendo o verde mais energético. Comparando os espectros Raman do P3MT padrão com o P3MT contido nas IPNs, nos espectros das IPNs visualizam-se todas as bandas correspondentes ao PC, e há mudanças com relação à intensidade e proporção entre algumas bandas, o que indica mudanças na conformação e de dopagem do polímero. Assim pode ser inferido que há distinção entre o P3MT formado nas IPNs se comparado ao P3MT padrão, tanto ao se comparar em análise num mesmo comprimento de onda quanto em comprimentos distintos. Através da proporção entre as bandas que são apresentadas nos espectros podem ser obtidas informações da estrutura e do estado do P3MT na rede interpenetrante. Uma das principais informações que pode se obter dos espectros é a questão da dopagem das cadeias, que reflete diretamente os seus estados energéticos e assim determinando a conformação destas. Ao se comparar as intensidades das bandas referentes aos estados quinoide, radical-cátion e dicátion, com a intensidade da banda

do estado aromático, conformação natural, pode ser determinado o nível de dopagem em termos percentuais de cada composição e assim compará-las. Com os espectros Raman das IPNs e do P3MT padrão realizou-se o processo denominado de deconvolução, que visa separar os sinais que no espectro estão sobrepostos. E a partir destes sinais separados, obter parâmetros matematicamente determinados como altura da banda, área e largura a meia altura que são ferramentas utilizadas para estipular o nível de dopagem do P3MT padrão e o P3MT contido na IPN. A *Figura 30* contém uma secção do Espectro Raman do P3MT padrão, nela estão inclusas as bandas deconvolvidas a partir do espectro e evidenciados os parâmetros utilizados na determinação do nível de dopagem do P3MT.

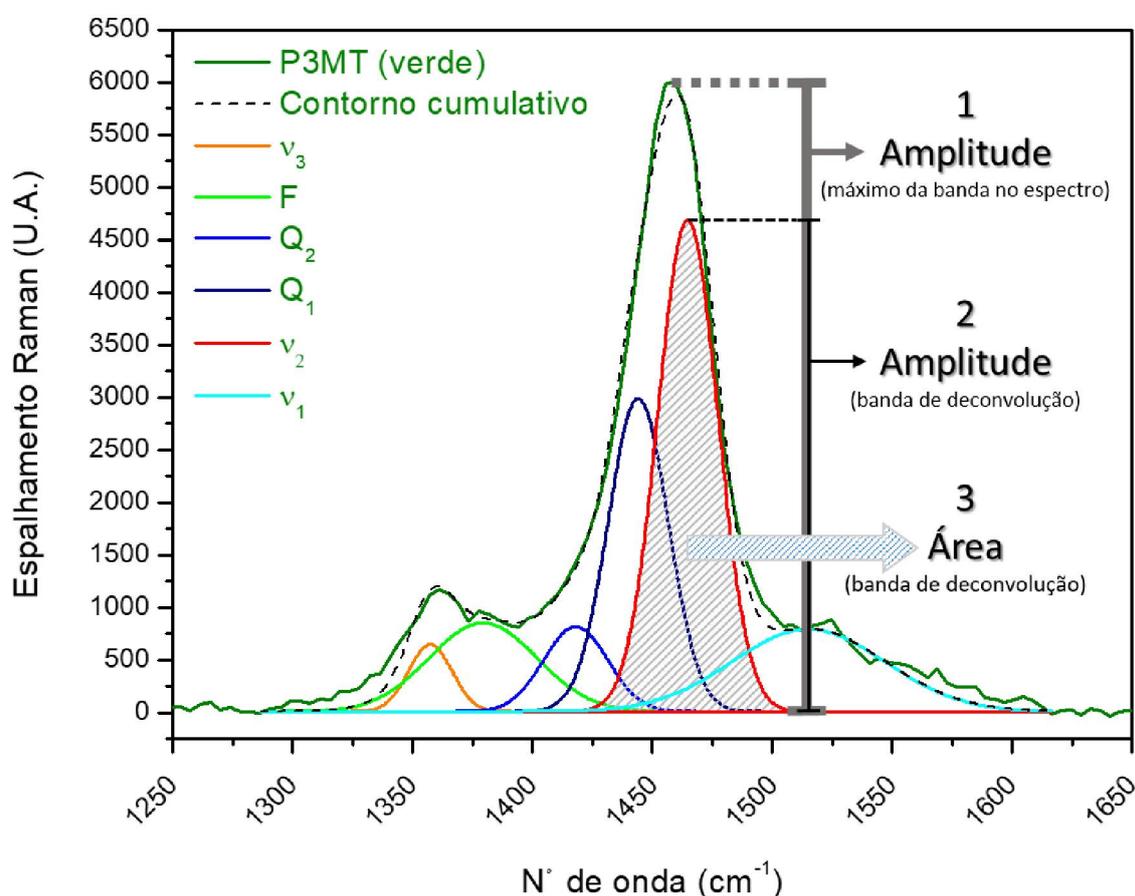


Figura 30: Ilustração contendo bandas de deconvolução e exemplificação dos parâmetros utilizados para obtenção dos níveis de dopagem.

Três índices de dopagem foram calculados e obtidos para o P3MT, seja ele o padrão ou o contido nas redes interpenetrantes, através de três distintos parâmetros. Dois deles obtidos após o processo de deconvolução, sendo os parâmetros a área e amplitude da banda de deconvolução. O outro parâmetro é obtido dos espectros após

aplicar a correção por linha base, a amplitude das bandas obtidas diretamente nos espectros. Para determinar os índices de dopagem do P3MT, utilizou-se os parâmetros (área e amplitude da banda de deconvolução e amplitude da banda no espectro) referente às bandas Q_2 , Q_1 e ν_2 , que são atribuídos às conformações quinoide radical-cátion e dicátion e a aromática, natural, respectivamente. O cálculo dos índices de dopagem segue o modelo da *Equação 2*.

$$\text{Dopagem (\%)} = \left(\frac{(\text{parâmetro } Q_2 + \text{parâmetro } Q_1)}{(\text{parâmetro } Q_2 + \text{parâmetro } Q_1 + \text{parâmetro } \nu_2)} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Foram realizados cálculos para todas as composições e em ambos os lasers de análise, e três são os tipos de dopagem calculados. Os valores de dopagem obtidos a partir dos espectros Raman são conferidos nas *Tabela 7*.

Tabela 7. Valores de dopagem do P3MT padrão e dos contidos nas IPNs nos lasers verde e vermelho.

Amostra	Dopagem (%)					
	Amplitude do máximo da banda no espectro		Amplitude da banda de deconvolução		Área da banda de deconvolução	
	Tipo do laser		Tipo do laser		Tipo do laser	
	Verde	Vermelho	Verde	Vermelho	Verde	Vermelho
P3MT	48,47	51,60	45,16	44,92	45,85	45,76
2% DEG	57,88	78,83	47,63	65,74	52,89	68,00
7% DEG	46,34	76,98	52,88	66,11	53,13	67,66
2% GLI	56,62	62,47	50,49	53,85	51,02	58,43
7% GLI	50,26	69,18	50,03	52,14	55,37	59,61

As tabelas contendo os valores dos parâmetros relativo às das bandas Q_2 , Q_1 e ν_2 , os espectros Raman com as secções contendo as deconvoluções e critérios utilizado no procedimento da confecção da linha de base e deconvolução podem ser conferidos em sua totalidade no *Anexo 3*.

A partir dos espectros, três tipos de dopagem foram calculados, o primeiro é a dopagem a partir da amplitude das bandas diretamente nos espectros. Deste, tem-se um dado qualitativo em que ao menos permite comparação entre as composições e o P3MT. No entanto, a sobreposição e interferência entre as diversas bandas pode mascarar o valor real da dopagem, assim havendo a necessidade da deconvolução

dos espectros para obter dados mais exatos, em que se minimize os efeitos de sobreposição e interferência entre as bandas. Os dois outros tipos, levam em consideração apenas os parâmetros das bandas deconvolucionadas, com pouca ou nenhuma interferência entre sinais, a amplitude e área destas bandas são parâmetros confiáveis, sendo que a última também leva em conta o perfil da banda, ou seja, a dopagem mais condizente com o valor real.

Levando em consideração apenas a dopagem pela área da banda, para ambos os lasers a dopagem do P3MT padrão é em torno de 45%. E para todas as composições de IPN, há acréscimo percentual na dopagem do P3MT contido nas redes. Assim, é possível concluir que a metodologia empregada para a síntese e a rede de PU favorece e aumenta a quantidade do estado quinoide no P3MT. A discrepância nos valores de dopagem para uma mesma composição utilizando lasers diferentes pode ser explicado pelo fato de algum dos lasers ter energia próxima aos orbitais de fronteira HOMO do polímero condutor, assim ocasionando o que é chamado de dopagem induzida por radiação [61-62]. Na próxima caracterização (espectroscopia UV-Vís) esta discussão será novamente retomada e serão justificados os valores de dopagem divergentes obtidos. Mas é possível verificar que pelo laser vermelho, as duas composições que mais incorporam e formam FeCl_3 e P3MT são 2% e 7% DEG, alcançando até 68% de dopagem do polímero condutor. Para as IPNs utilizando o laser verde, valores de dopagem semelhantes (de 51 a 55%) são verificados, com acréscimo de 5 a 9 pontos percentuais na dopagem. Já com a excitação do laser vermelho, todas as composições obtiveram aumento percentual da dopagem, com valores de 59% de dopagem para as composições reticuladas, contendo GLI, e 68% de dopagem para as composições lineares, contendo DEG.

Percebe-se que para a o P3MT contido na rede em relação ao P3MT padrão, há aumento de proporção dos estados dopados frente ao estado natural. Mas tanto para o padrão, como para o contido nas IPNs há a coexistência de retículos polarônicos e bipolarônicos, como também são chamadas as espécies portadoras de carga radical-cátion e dicátion (relativos ao estado dopado), respectivamente. No entanto, nota-se que, para o padrão há a prevalência do retículo polarônico, já para o P3MT contido na rede elastoméricas visualiza-se ligeiro aumento da proporção da banda respectiva ao retículo bipolarônico. Os espectros Raman das IPNs tanto utilizando o laser verde quanto o vermelho são visualizados nas *Figuras 31 e 32*, nesta ordem.

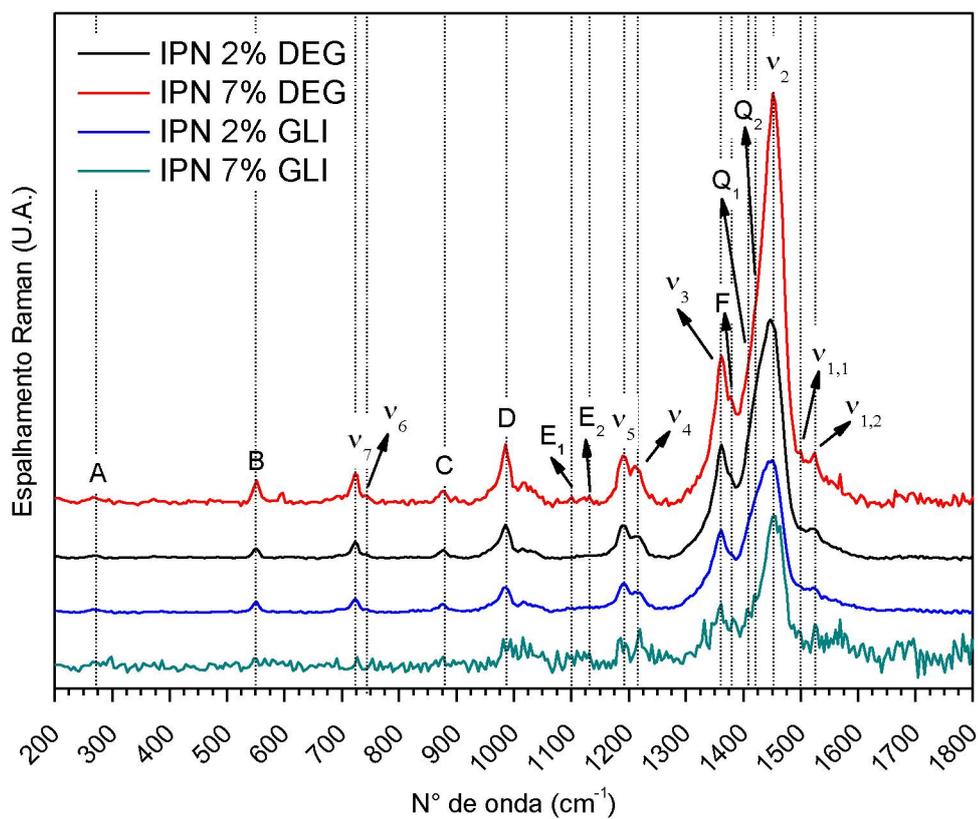


Figura 31. Comparativo dos espectros Raman das IPNs excitadas com o laser verde.

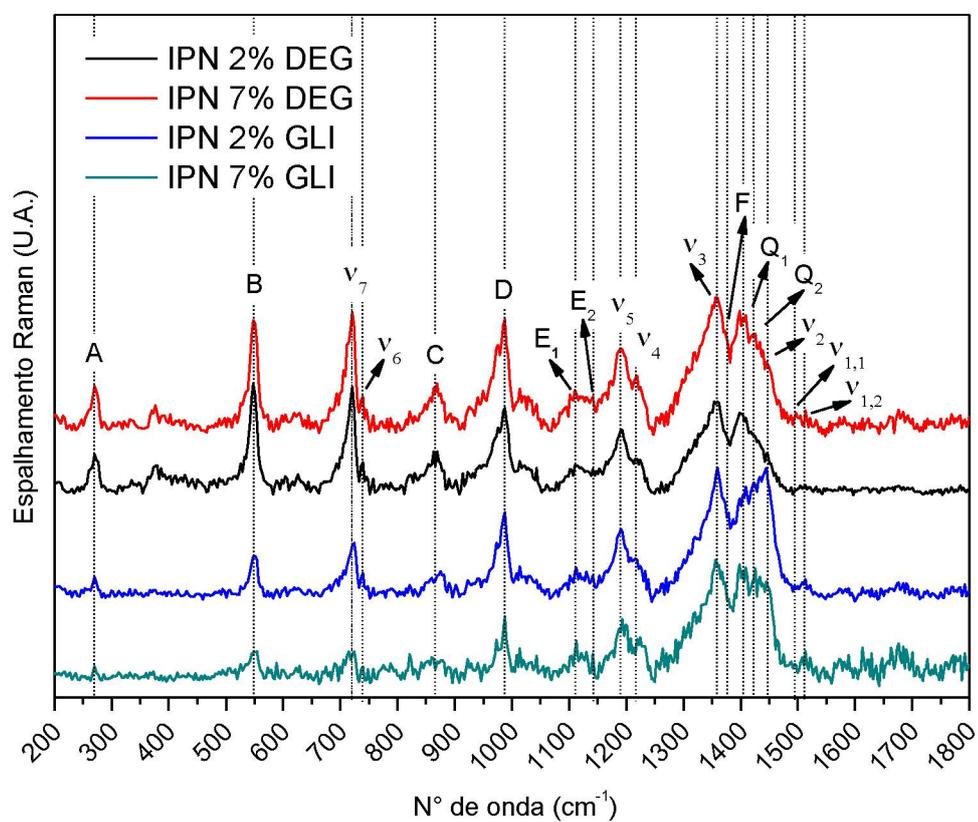


Figura 32. Comparativo dos espectros Raman das IPNs excitadas com o laser vermelho.

Tem-se, então que o P3MT sintetizado na IPN tem aumento percentual em sua dopagem ao ser comparado com P3MT padrão. Assim, a matriz uretânica funciona como uma espécie de dopante estrutural, pois aumenta o teor de dopagem, estirando as cadeias de P3MT e o tornando mais planar e rígido.

5.4.3 Espectroscopia no UV-Vís

Após a reação de formação da IPN, na etapa de dopagem da rede, verificou-se que, com o tempo, a então solução de $\text{FeCl}_3(\text{acetoneitrila})$ de coloração vermelho-alaranjada começava a turvar pela precipitação de P3MT, devido ao excesso do 3MT na estrutura do PU que percolou até à solução. Além do precipitado, a coloração da solução tornou-se azul-esverdeada, dando indicativo de que houve a reação e fração dela é solúvel em acetoneitrila. Após serem filtradas, fez-se análise espectroscópica na região do UV-Vís para analisar e verificar se há a formação de oligo(3-metiltofeno). E em caso afirmativo, também o *band gap*, com a determinação do $\lambda_{\text{máx}}$.

Primeiramente é necessário comparar os espectros da solução obtida com a dopagem com os de possíveis interferentes, como $\text{FeCl}_3(\text{anidro})$ e o $\text{FeCl}_3(\text{hidratado})$. Os espectros UV-Vís comparativos destas espécies são observados na *Figura 33*.

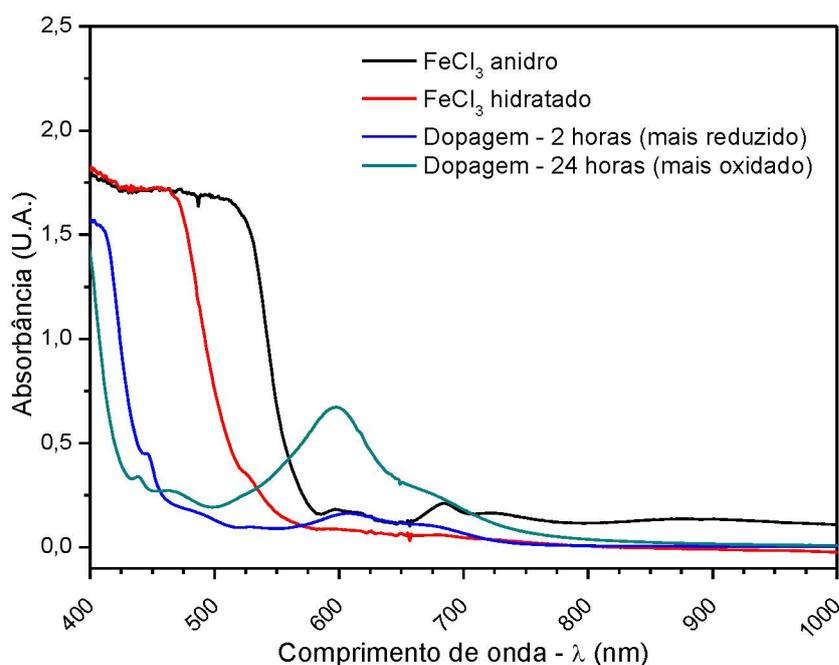


Figura 33. Comparativo dos espectros de UV-Vís entre $\text{FeCl}_3(\text{anidro})$, $\text{FeCl}_3(\text{hidratado})$, ambos em acetoneitrila, alíquota da dopagem (2 horas) e solução no final da dopagem (24 horas) da IPN 2% DEG.

Pelo comparativo dos espectros de UV-Vís, verifica-se que os diversos componentes possuem absorção nesta região de energia e cada um possui um perfil único. Os espectros de $\text{FeCl}_3(\text{anidro})$ e de $\text{FeCl}_3(\text{hidratado})$, possuem varredura no UV-Vís prejudicada devida à alta absorção destes na região do ultra-violeta, assim necessitando diluições para denotar todas as suas absorções. Os espectros tanto $\text{FeCl}_3(\text{anidro})$ quanto do $\text{FeCl}_3(\text{hidratado})$ com diluições e das etapas de dopagem de cada composição podem ser visualizados nas *Figuras 34, 35 e 36*, respectivamente.

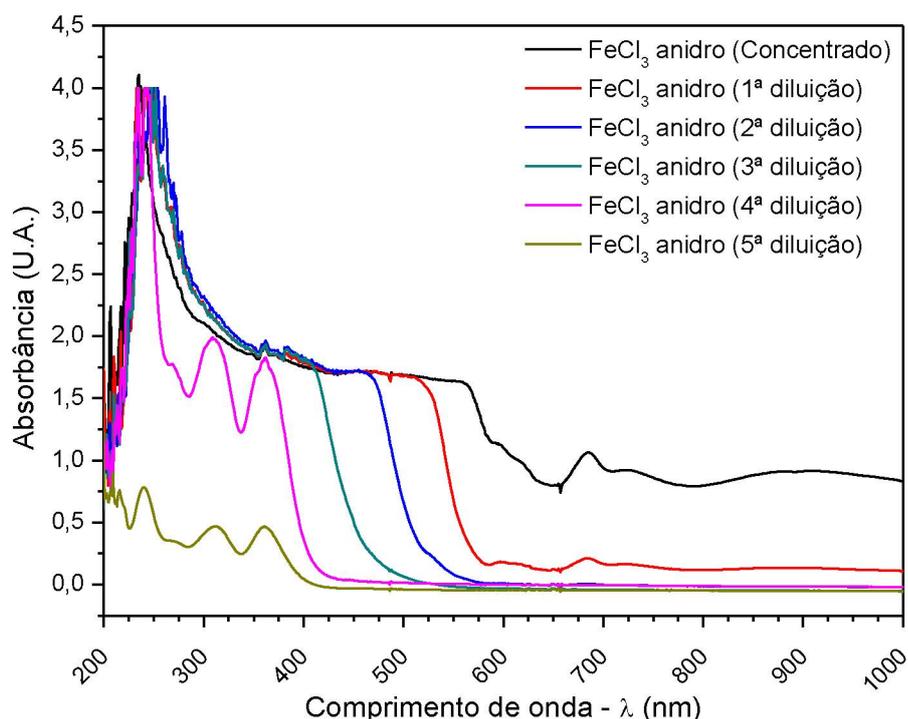


Figura 34 Espectros de UV-Vís de diversas concentrações do $\text{FeCl}_3(\text{anidro})$.

Da *Figura 34*, verifica-se que o $\text{FeCl}_3(\text{anidro})$ possui bandas de absorção nos comprimentos de onda (λ) 907, 723 e 784 nm (absorções no infravermelho), 615, 577, 529 nm (absorções no visível) e 360, 312, 269 e 240 nm (absorções no ultravioleta). Já o $\text{FeCl}_3(\text{hidratado})$ algumas bandas de absorção distintas e outras iguais ao cloreto férrico anidro. As absorções encontradas são em 723 e 684 nm (absorções no infravermelho), 592 nm (absorção no visível) e as mesmas presentes no UV do $\text{FeCl}_3(\text{anidro})$, 360, 312, 269 e 240 nm. Os espectros referentes ao $\text{FeCl}_3(\text{hidratado})$ podem ser visualizados na *Figura 35*.

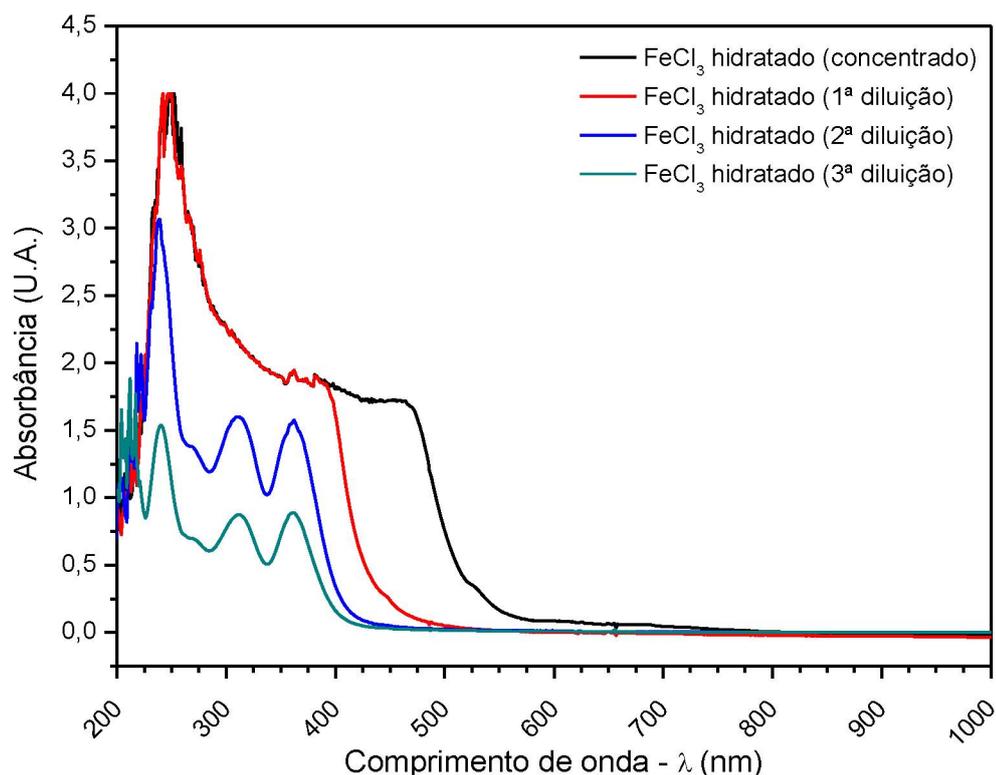


Figura 35. Espectros de UV-Vís de diversas concentrações do FeCl₃(hidratado).

Para caracterizar os oligômeros obtidos na etapa de dopagem, foram realizados espectros UV-Vís para todas as composições de IPNs. A partir destes espectros pode ser atribuído o valor do $\lambda_{\text{máx.}}$ da absorção do oligo-3MT tanto no estado mais reduzido quanto no mais oxidado e a eles atribuir os respectivos valores de *band gap*, em eletron-volt (eV). O valor do *band gap* obtido dos oligo-3MT_{reduzido} é de aproximadamente 2,78 eV, que corresponde ao comprimento de onda 445 nm, com o tempo de dopagem, uma banda com absorção em 605 nm surge, e tem seu ápice após 24 horas. Esta banda indica a dopagem do oligo-3MT em solução e, por conseguinte do P3MT na IPN. A energia correspondente a este comprimento de onda do oligo-3MT_{dopado} é de 2,05 eV, isto indica que, com a dopagem, há o abaixamento da energia do *band gap*, ou seja, menor a energia que um elétron necessita para ser promovido do HOMO para o LUMO, assim facilitando o transporte de carga. A Figura 36 contém os espectros de UV-Vís comparando o estado mais reduzido com o mais oxidado, em termos de comprimento de onda e a Figura 37 em relação a energia (eV).

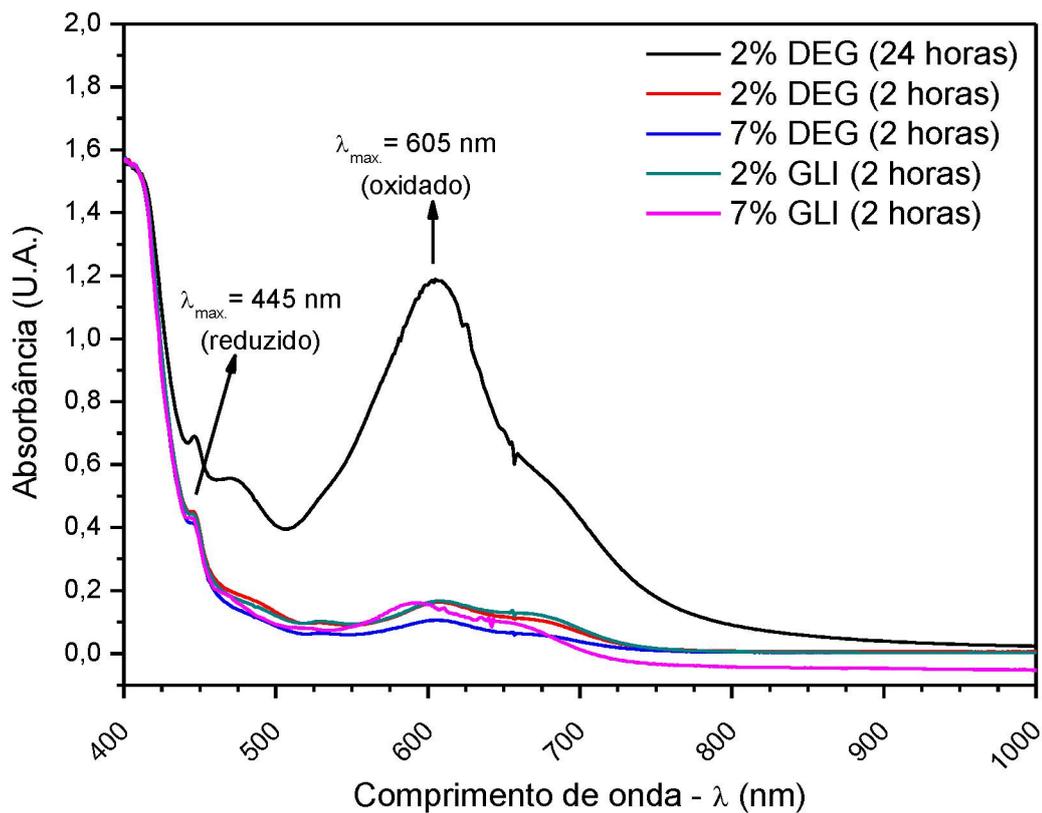


Figura 36. Espectros de UV-Vís comparando o estado mais reduzido com o mais oxidado do oligo-3MT em termos de comprimento de onda.

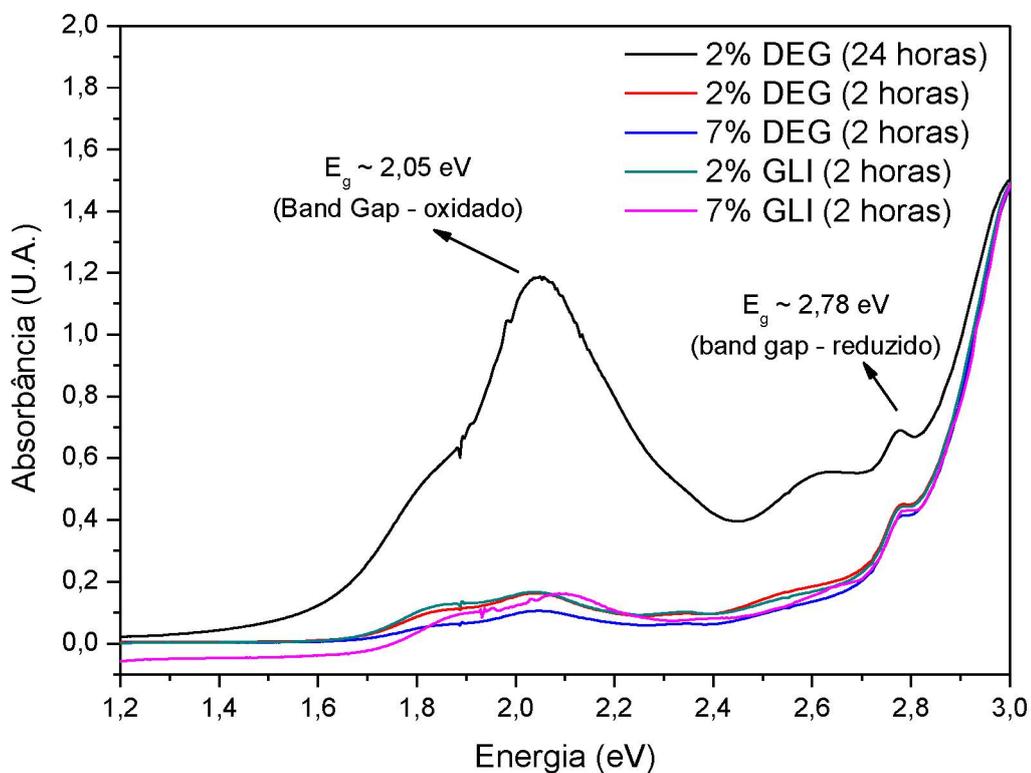


Figura 37. Espectros de UV-Vís comparando o estado mais reduzido com o mais oxidado do oligo-3MT em termos de energia (eV).

É válido lembrar, que como comentado na revisão da literatura, quanto maior a conjugação, maior o tamanho da cadeia do PC e, assim, menor o *band gap* do material. Sendo que para frações solúveis, de massa molar reduzida, o *band gap* é o oligo-3MT_{reduzido} ($E_g = 2,78$ eV) e oligo-3MT_{oxidado} ($E_g = 2,05$ eV), para as frações insolúveis contidas na IPN, ou seja, o P3MT de maior massa molar, os valores de *band gap* serão diminutos em relação ao oligômero [61].

Como abordado anteriormente, sendo o valor do *band gap* para o oligo-3MT_{reduzido} 2,78 eV e para o oligo-3MT_{dopado} 2,05 eV, e os respectivos comprimentos de onda, 455 nm e 605 nm. Este fato pode justificar os valores discrepantes de dopagem obtidos pela espectroscopia ao utilizar lasers diferentes. Ambos os lasers verde e vermelho possuem energia próxima aos orbitais HOMO em ambos os estados do P3MT e estes podem induzir a dopagem ou a desdopagem do P3MT no momento em que a análise é realizada, assim podendo mascarar os valores de dopagem obtidos [62-63]. Percebe-se que este efeito é majorado no P3MT contido nas IPNs, assim, a rede exerce efeito na estrutura do PC, provavelmente relacionado ou com a grande quantidade do dopante FeCl₃ frente ao P3MT, ou com a diminuição do tamanho da cadeia polimérica, que pode tornar o polímero mais sensível à dopagem induzida pelo laser da Espectroscopia.

5.5 ANÁLISES POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para obter informações e dados térmicos de polímeros, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m), dentre outros parâmetros, utiliza-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Através destes dados obtidos é possível discutir questões como miscibilidade de misturas, interações intermoleculares entre os componentes, degradação e presença de solvente.

Foram realizadas análises de DSC para os PUs, IPNs e P3MT, a fim de verificar se mudanças ocorrem no perfil térmico do par PU/P3MT em relação aos seus componentes isolados. As Figuras 38 e 39 contem curvas de DSC do PU e da IPN de composição 2% DEG, respectivamente. Percebe-se que o PU 2%DEG, de cadeia linear, de baixo teor de segmento rígido e homogêneo, exibe uma T_g , em $-21,7^\circ\text{C}$, referente ao segmento flexível no PU. Com a formação do P3MT na rede, a então IPN tem o aumento em sua T_g , alcançando $25,6^\circ\text{C}$, em relação ao respectivo PU. Verifica-

se também que, ao atingir temperaturas próximas a 165 °C, há sinais de degradação de algum componente na rede, provavelmente relativo ao polímero condutor.

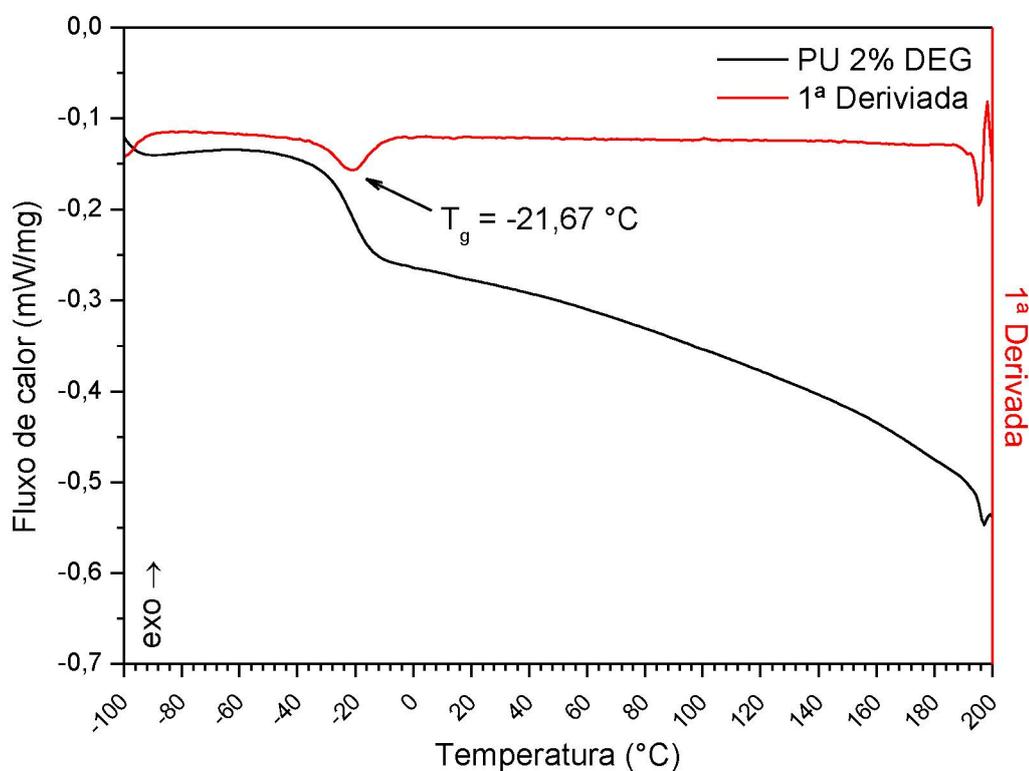


Figura 38. Curva de DSC do PU de composição 2% DEG, apresentando a T_g do material.

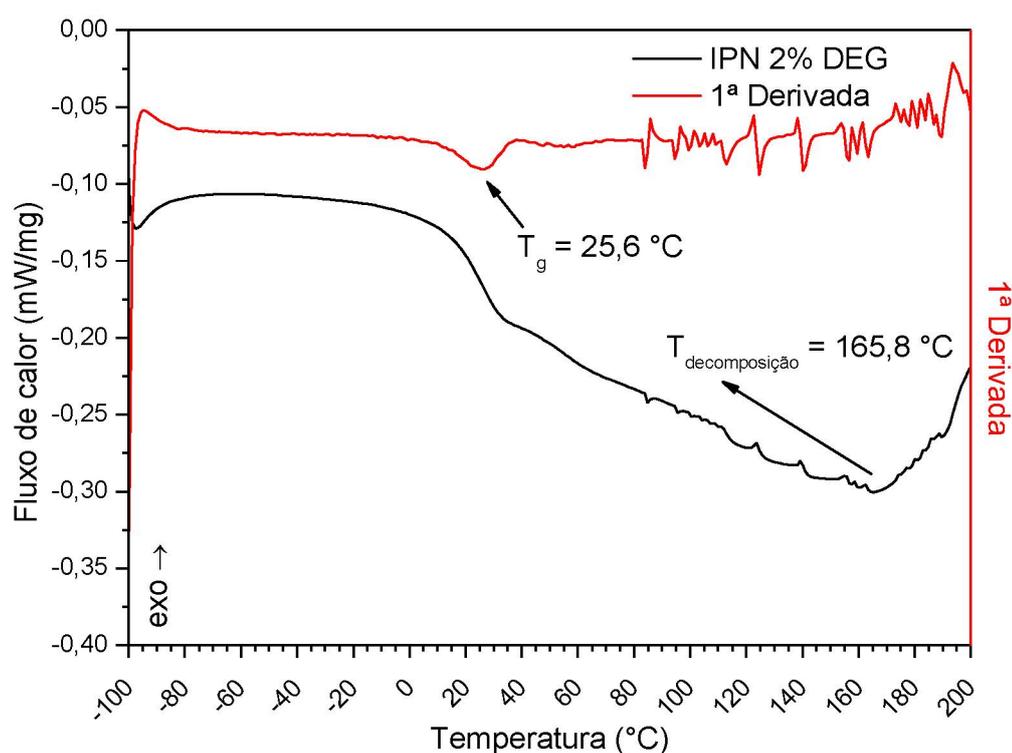


Figura 39. Curva de DSC da IPN 2% DEG, apresentando a T_g e a $T_{\text{decomposição}}$ do material.

A T_g , temperatura de transição vítrea, é a temperatura em que um determinado material alcança a energia necessária para ocasionar mobilidade mínima nas cadeias poliméricas e assim haver mudanças de conformação na cadeia. Ao atingir esta temperatura o material, então vítreo, adquire um aspecto borrachoso, mais flexível. Analisando as curvas de DSC dos outros PUs, IPNs e do P3MT (padrão) foi possível determinar as T_g s destas amostras. A *Tabela 8* contém tais valores e comparação entre os valores das T_g s dos PUs com suas respectivas IPNs.

Tabela 8. Valores de T_g para os PUs, IPNs e P3MT e relações.

Composição	PU (°C)	IPN (°C)	$\Delta T (T_{g(IPN)}/T_{g(PU)})$	Varição de temperatura em percentual (%)
2% DEG	-21,7	25,6	47,3	18,6
7% DEG	-9,4	10,1	19,5	7,4
2% GLI	-19,3	28,8	48,1	19,0
7% GLI	(1) -3,4 (2) 173,8	14,5	17,9	6,6
P3MT	208,9	-/-	-/-	-/-

O valor de T_g para o P3MT é de 208,9 °C, valor razoável, visto que é um polímero improcessável devido à planaridade. Em todas as composições de IPN, a presença de P3MT ocasionou aumento nos valores de T_g s, isto pode ser justificado pela forte interação intermolecular entre o P3MT e as cadeias de poliuretano. A presença de enxofre no anel tiofênico ocasiona interações como ligação de hidrogênio com o grupamento uretânico. Outro fator que corrobora com a boa interação entre os componentes são anéis aromáticos presentes tanto do P3MT quanto do PU (provenientes do TDI) assim ocasionando bom empacotamento entre as cadeias [54-56]. Então tem-se que a presença de P3MT na rede do PU funciona como um reforço na rede, enrijecendo-a e diminuindo a sua mobilidade, este reforço é denominado de reticulação por interações intermoleculares [64-65].

É verificado que a presença de P3MT na rede poliuretânica ocasiona aumento no valor da T_g da rede e dependendo da composição do PU há aumento percentual distinto na T_g . Como é sabido a formação de P3MT é maior em composições com maior teor de segmento rígido, mesmo com a maior preferência do P3MT por este segmento, as composições que apresentam maiores variações nos valores T_g s são as composições que tem menor teor de segmento rígido. Deste fato é possível inferir

que na escassez de segmento rígido nestas redes, há a formação de P3MT ao longo do segmento flexível, e que este preenche o volume livre entre as cadeias de PU e dificulta a mobilidade do segmento flexível, acarretando no aumento dos seus respectivos valores de T_g .

5.6 ANÁLISE POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para caracterização de reações redox, e como estas interagem física e/ou quimicamente com o meio e os demais componentes são necessárias análises eletroquímicas que usam de propriedades elétricas como corrente elétrica ou diferença de potencial em suas caracterizações. Estas interações são mensuráveis e observadas quando perturbações controladas são empregadas ao sistema. Nas amostras deste trabalho foi utilizada a técnica de voltametria cíclica, na qual são obtidas informações qualitativas em relação às amostras. De modo geral, o experimento tem início ao se aplicar potencial em um dado valor em que não existe corrente no sistema, assim varia-se o potencial para uma região mais positiva (anódica) na qual ocorrerão reações de oxidação. Ao se atingir um potencial limite dos eventos ou da célula (oxidação do próprio solvente ou ar), o potencial é invertido no sentido da região de potenciais negativos (catódica) para verificar os eventos de redução até o valor de potencial inicial. Os eventos tanto de oxidação quanto os de redução geram no voltamograma perturbações chamadas de ondas ou picos. Cada pico significa que há alguma espécie sofrendo algum tipo de reação de cunho redox [67-68].

Foram realizadas voltametrias cíclicas nos PUs, PUs impregnados com FeCl_3 , IPNs e o P3MT padrão, em forma de pastilha. A célula é composta por três eletrodos, o de trabalho, o qual contém as amostras, um contra-eletródo de platina, que tem como função minimizar distúrbios na célula, e o de referência, composto de ($\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat.})}$). O eletrólito utilizado nos experimentos foi o $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

O voltamograma realizado com uma amostra de PU, o de composição 2% DEG pode ser visualizado na *Figura 40*.

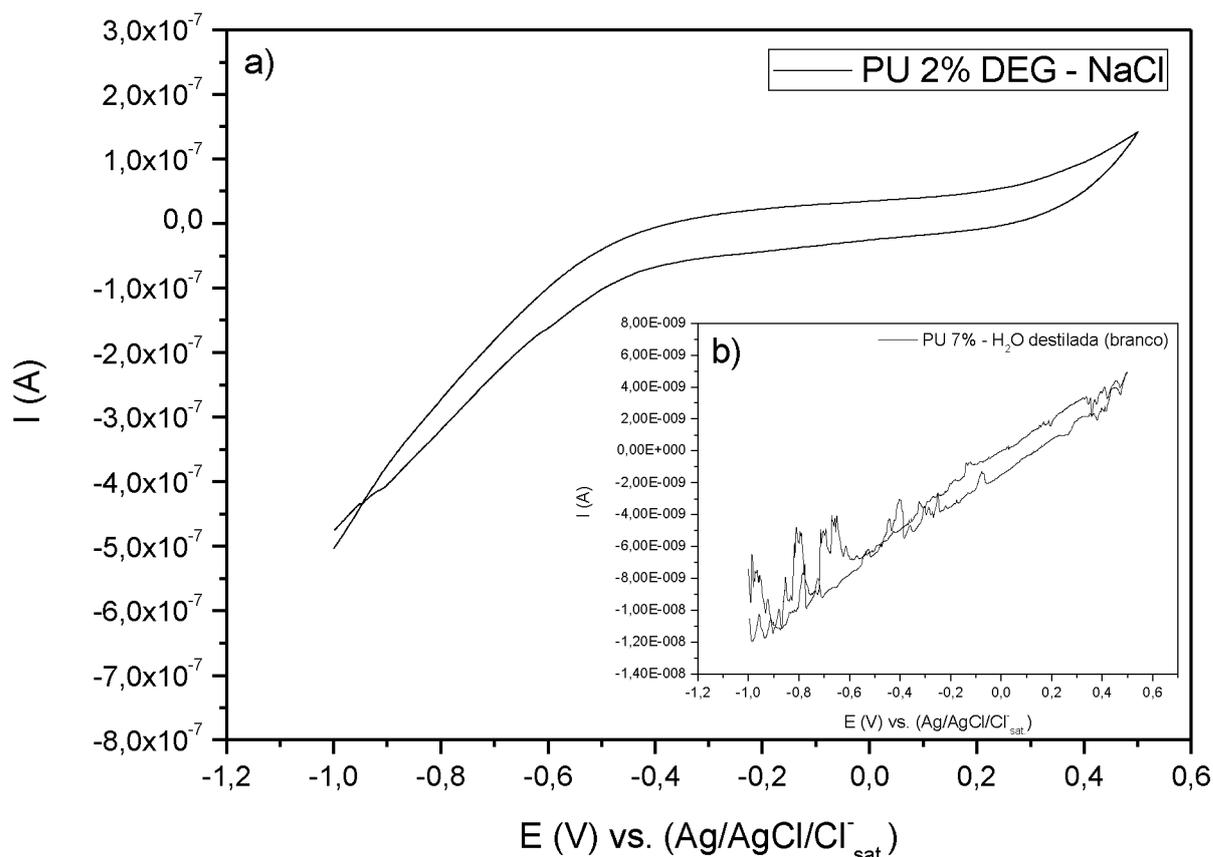


Figura 40. Voltamogramas do PU 2% DEG a) Análise em meio com eletrólitos. b) Análise em água destilada.

Para ambientar e facilitar a análise, as amostras de PU ficaram submersas por 24 horas em uma solução aquosa de NaCl, para que haja percolação do eletrólito pela amostra. Diferente do que se imaginava, o poliuretano apresentou eletroatividade, mesmo que com sinais largos e não muito definidos de oxidação e redução. Diante deste fato, decidiu-se fazer análises com a amostra de poliuretano apenas imerso em água destilada. Como visto na Figura 40 b), a amostra previamente imersa apenas em água destilada não apresentou eletroatividade, sendo observado apenas ruído de fundo da própria corrente elétrica. Estudos anteriores relatam que a presença de NaCl na rede do PU indica modificação em diversas propriedades, sejam mecânicas, químicas e físicas, e também foi relatado que há a diminuição da resistência elétrica do PU, havendo um aumento na condutividade do material. Disto pode ser inferido que ao aplicar potencial aos materiais, há fluxo de íons através da solução que percola o PU. Assim, a eletroatividade apresentada é referente ao eletrólito do sistema, que exibe esta propriedade quando o íon entram em contato com o metal de conexão do eletrodo de trabalho, gerando uma pequena corrente de origem capacitiva no material.

Também foram realizados voltamogramas dos PUs contendo FeCl_3 para verificar se o ferro inserido na rede possui algum tipo de reação redox ou algum tipo de interação, além da polimerização do P3MT na rede polimérica. Verificou-se que, no voltamograma contido na *Figura 41*, o PU impregnado com cloreto férrico possui eletroatividade, com um pico de oxidação $E_{\text{ox}} = -0,16 \text{ V}$, e um sinal de redução centrado em $E_{\text{red}} = -0,34 \text{ V}$, com ondas voltamétricas bem definidas e simétricas entre si. A princípio não há reação redox entre o poliuretano e o FeCl_3 . No entanto, em outros estudos, são citadas espécies de coordenação entre Fe^{3+} e Fe^{2+} com grupos uretânicos e anéis aromáticos presentes, estes presentes na rede do poliuretano, e que podem sofrer processos redox ao se aplicar potencial no material [69-71].

Já, nas amostras de IPN (*Figura 42*), além dos eventos relacionados ao FeCl_3 ($E_{\text{ox}} = -0,18 \text{ V}$ e $E_{\text{red}} = -0,29 \text{ V}$) há o aparecimento de mais de um evento redox que pode ser atribuído ao P3MT. No entanto, apenas o evento de oxidação do P3MT ao seu estado dopado é bem determinado com sinal alargado ($E_{\text{ox}} = 0,17 \text{ V}$). Este perfil de sinal é característico de reações redox em polímeros conjugados.

Ao se comparar as composições de IPN, a composição de 7% DEG, que possui maior formação de P3MT na rede, indicou os eventos mais definidos e exibe maior corrente capacitiva (espessura da voltametria), em relação às outras composições. Já a composição 7% GLI possui a menor eletroatividade, não apenas pela menor quantidade de P3MT na rede do PU, mas também devido à separação de fase, em que há domínios diferentes no material, e isto pode dificultar a percolação do eletrólito, assim diminuindo a eletroatividade da rede. Uma vez que as IPNs possuem eletroatividade, estas podem ser empregadas na confecção de sensores ou eletrodos seletivos. E o por exibir um perfil espeço entre as curvas nos voltamogramas, sentido de oxidação (sentido positivo) e o de redução (sentido negativo), há a ocorrência da denominada corrente capacitiva, a energia que o material retém, assim as IPNs PU/P3MT podem ser empregadas como capacitores, o que viabiliza a utilização destes em células fotovoltaicas.

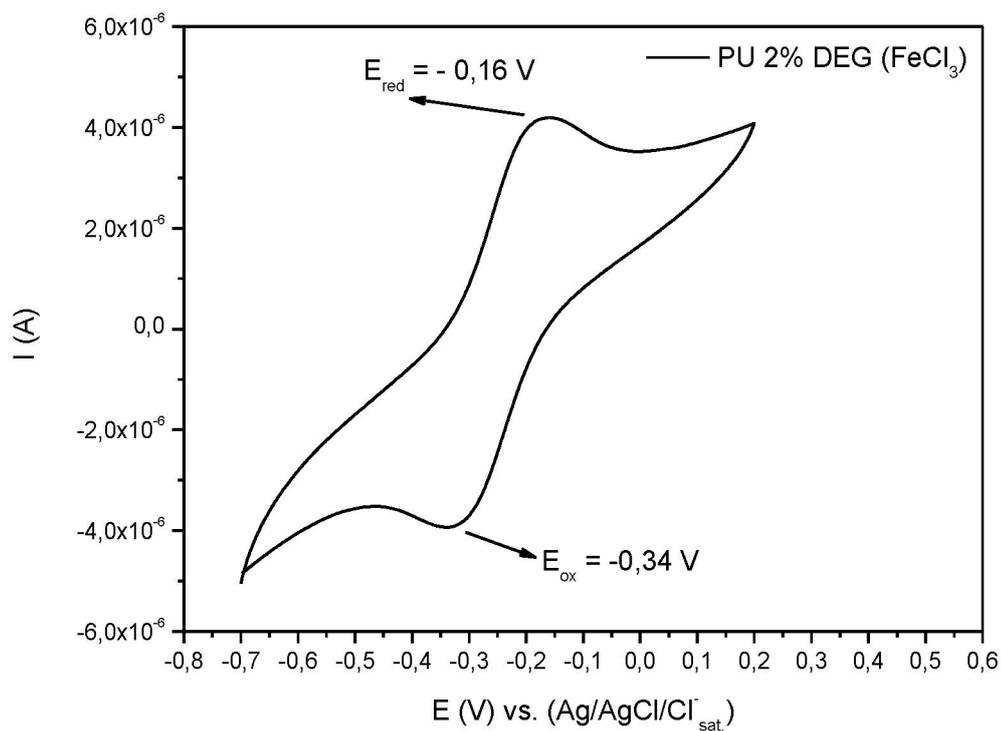


Figura 41. Voltamograma do PU 2%DEG contendo FeCl_3 , sendo assinalados os potenciais redox.

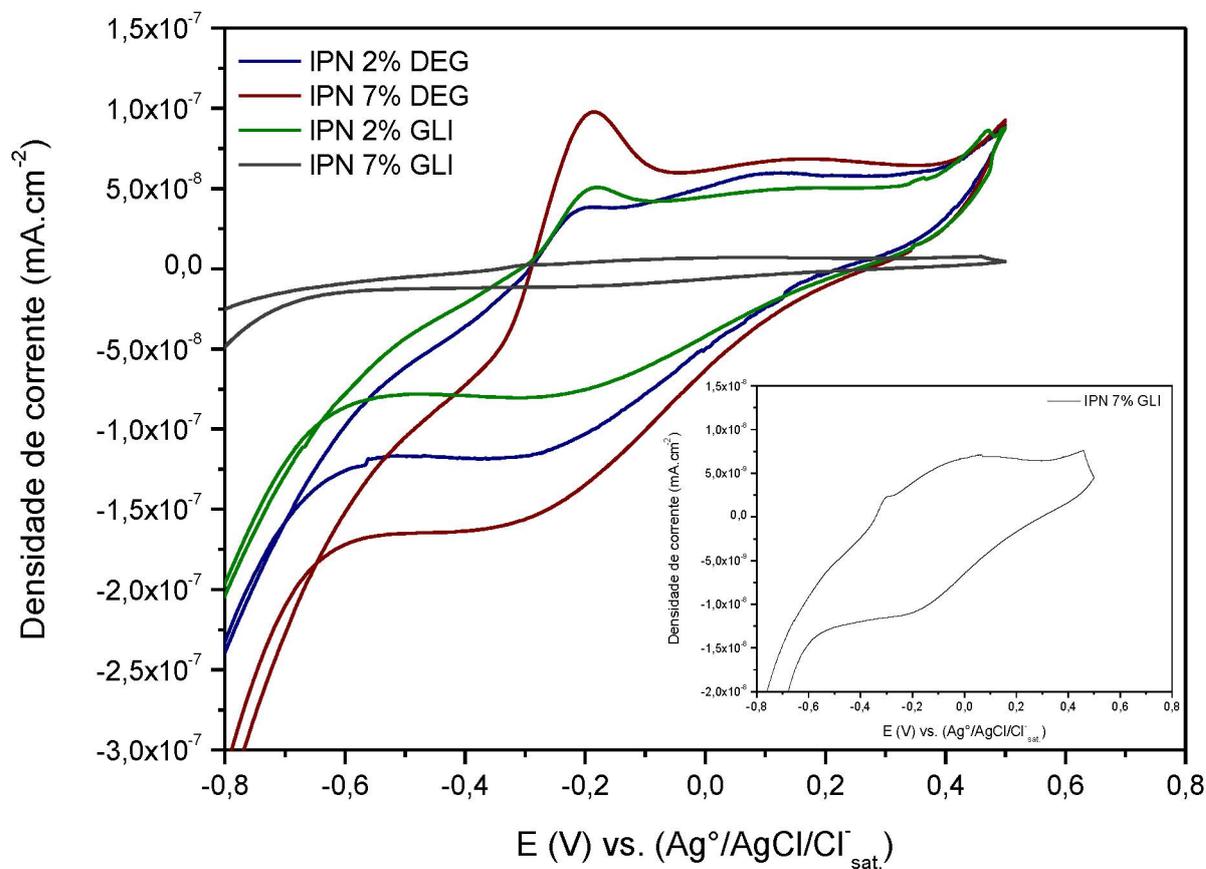


Figura 42. Voltamogramas de todas as composições de IPN. Em destaque, ampliação da IPN 7% GLI.

5.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DR-X)

A difratometria de raios-X (DR-X) analisa a cristalinidade de um determinado material, por meio de uma varredura com radiação X em diversas angulações para verificar a existência e determinar planos cristalinos no material [72]. Na *Figura 43* encontram-se os difratogramas do PU 2% DEG, IPN 2% DEG e P3MT para fins comparativos.

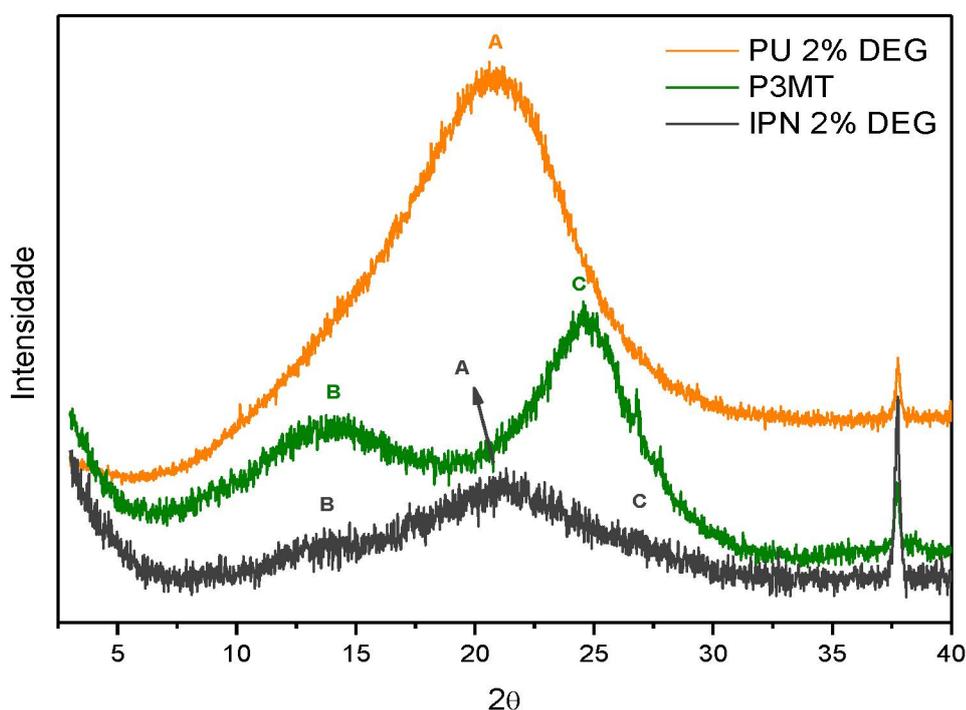


Figura 43. Difratogramas comparativos das amostras de PU e IPN de composição 2% DEG e o P3MT.

A partir da comparação dos difratogramas verifica-se que, tanto a base elastomérica quanto o P3MT, são majoritariamente amorfos, apresentando halos amorfos distintos e únicos. O poliuretano apresenta apenas um halo amorfo centrado em $2\theta = 20,6^\circ$, característico de PUs flexíveis, que é o caso do elastômero [8-9]. Já o P3MT apresenta dois halos amorfos centrados em $2\theta = 13,8^\circ$ e $24,6^\circ$, igualmente característicos [73]. As IPNs sintetizadas possuem os halos amorfos referente tanto ao PU quanto ao P3MT, indicando que ambos estão presentes no material e em seus estados bem definidos. Nota-se que o halo C na IPN está deslocado para um ângulo maior, assim, indicando uma possível interação entre os diferentes polímeros, o que corroboraria com as outras caracterizações.

5.8 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

Para determinar as propriedades elétricas nas amostras realizou-se dois experimentos com base em métodos para a obtenção da resistência elétrica nos materiais: o método quatro pontas e o método quatro terminais.

5.8.1 Método Quatro Pontas

Apesar de ser indicada para materiais bidimensionais, pois assim se garante que os campos elétricos e magnéticos estarão no mesmo plano da medida, materiais do tipo autossustentado (materiais de grandes proporções) podem ter sua condutividade determinada através deste método utilizando aproximações matemáticas, caso os corpos de prova tenham geometria bem definidas. Como a polimerização se dá por inchamento o que pode gerar imperfeições na geometria das amostras, é indicado apenas usar a resistividade medida como um dado qualitativo. Foram obtidos valores de resistência elétrica apenas para as IPNs, pois ao aferir as medidas nos PUs, a resistência foi demasiadamente grande, atingindo o limite de detecção do equipamento (45 M Ω). Assim verificou-se que, mesmo com resistência na superfície na ordem $10^3 \Omega$ para as composições de IPNs, elas são muito menores se comparados ao material inicial, que é isolante por natureza [74].

Os valores de resistência aferidos através do método quatro pontas são visualizados na *Tabela 9*.

Tabela 9. Valores de resistência obtidos pelo método de quatro pontas.

Composição / Denominação	Resistência de folha / resistividade (Ω/\square)	Desvio padrão (Ω/\square)
2% DEG	$2,6 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$
7% DEG	$2,1 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$
2% GLI	$3,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
7% GLI (face lisa)	$1,2 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^6$
7% GLI (face aspera)	$5,2 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$

Na *Figura 44* são indicados os valores médios de resistência determinados para as IPNs de modo comparativo.

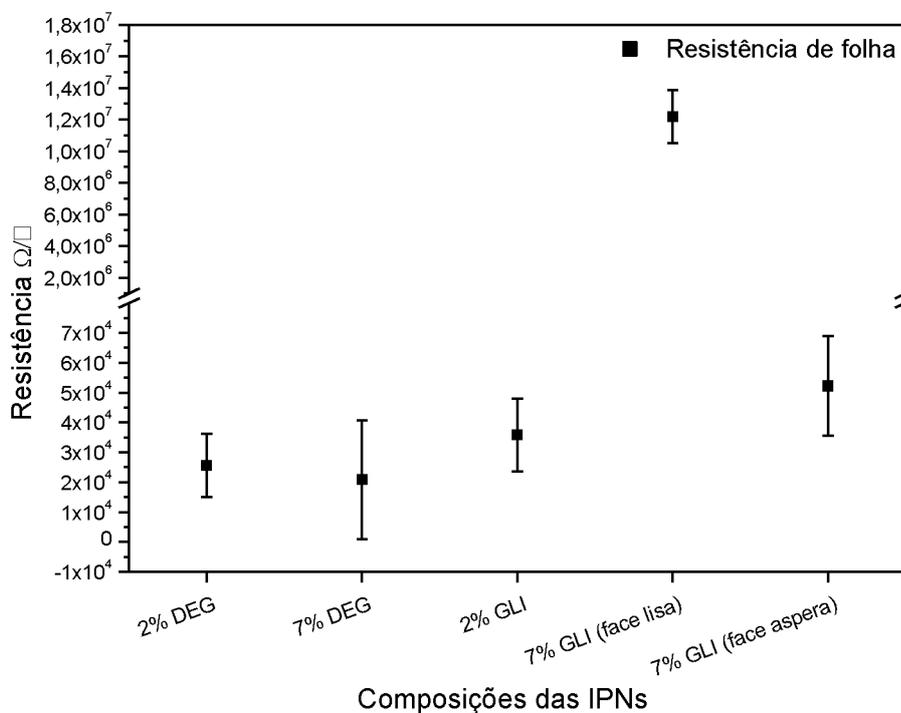


Figura 44. Valores médios de resistência elétrica na superfície em relação às composições das IPNs.

Verificou-se que a composição 7% DEG possui a menor resistividade e, uma vez que a condutividade é inversamente proporcional, provavelmente esta será a composição de maior condutividade, seguida das composições 2% DEG, 2% GLI e por último 7% GLI. A menor resistência na composição 7% DEG, é devido a maior formação de P3MT, ocasionado pela maior interação do FeCl₃, 3MT e P3MT com os grupamentos uretânicos e aromáticos do segmento rígido. Também uma maior deposição se justifica pela planaridade da rede, que facilita a permeação das espécies para dentro da rede e permitindo melhor acomodação destas na rede.

Já na composição 7% GLI, devido à separação de fase, houve menor formação de P3MT e por consequência, maior resistividade. A separação de fase dificulta a difusão do FeCl₃ e do 3MT na rede elastomérica, gerando regiões segmentadas, ou seja, um sistema heterogêneo. Como citado anteriormente, esta composição revelou duas faces com aspectos distintos, uma fase lisa e outra áspera, a segunda, devido à rugosidade, permite formação de filmes e partículas de P3MT que aderem à superfície do PU, ocasionando maior condutividade local. Por isto há grande diferença entre as resistências entre as faces lisa e áspera nesta composição de PU.

5.8.2 Método Quatro Terminais

Diferente do método em que a leitura da resistência é feita apenas superficialmente, este método a corrente elétrica através do material. Uma amostra com geometria determinada pode ter sua resistividade (Ωm) e condutividade ($(\Omega\text{m})^{-1}$) aferida a partir da leitura da resistência elétrica (Ω) que é obtida na análise da amostra. Para garantir contato elétrico entre os eletrodos e a amostra, estas precisam ser recobertas em alguns pontos por uma liga metálica eutética de Ga-In [74]. Utilizando o arranjo da *Figura 17* foram obtidos os valores de resistência das amostras. Para calcular a resistividade (ρ) e a condutividade (σ) do material a partir da resistência (R) são utilizadas as *Equações 3 e 4*.

$$R = \rho \frac{d}{A} = \frac{V}{i} \rightarrow \rho = \frac{V \cdot A}{d \cdot i}$$

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (\text{Equação 3})$$

E para se calcular a condutividade, apenas se utiliza o complementar, pois:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Equação 4})$$

sendo, R – resistência (Ω) aferida da amostra; A - área (m^2) das faces laterais recobertas com Ga-In; d - distância (m) entre os contatos de leitura da resistência; ρ – resistividade do material (calculada); σ – condutividade do material (calculado).

A *Tabela 10* contém os valores de resistência (R), resistividade (ρ) e condutividade (σ) das composições de IPN.

Tabela 10. Valores de resistência, resistividade e condutividade para as IPNs (quatro terminais).

Composições	Resistência (kΩ)	Resistividade (Ωm)	Condutividade [(Ωm)⁻¹]	Desvio padrão - σ [(Ωm)⁻¹]
IPN 2%DEG	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^0$	$1,0 \cdot 10^0$	$5,5 \cdot 10^{-1}$
IPN 7%DEG	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^0$	$3,2 \cdot 10^{-1}$
IPN 2%GLI	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^0$	$6,9 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
IPN 7%GLI	$4,1 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Nota: As medidas de resistência foram realizadas em quintuplicatas.

Na *Figura 45* visualiza-se graficamente os valores de condutividade referentes aos valores da *Tabela 12*.

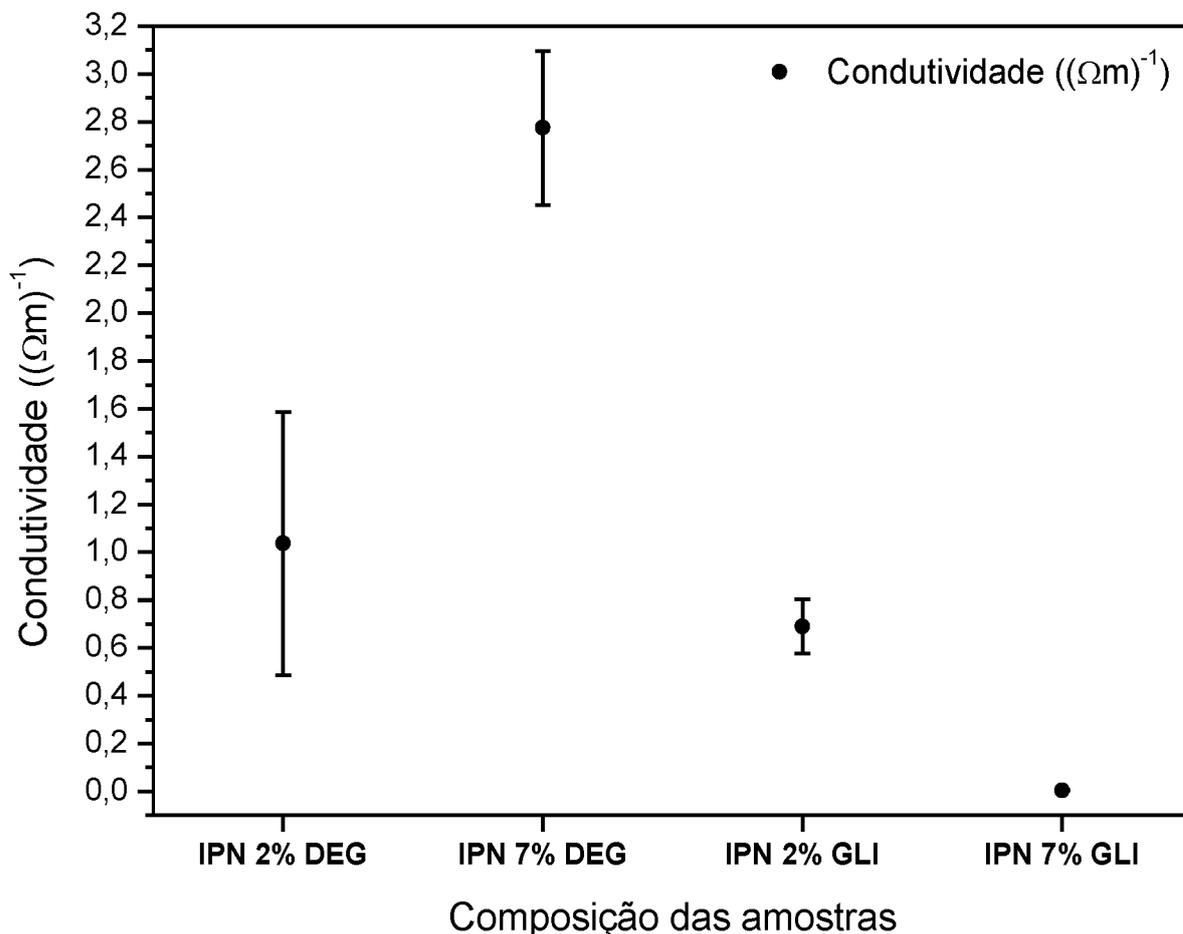


Figura 45. Valores de condutividade para as IPNs em $(\Omega m)^{-1}$.

Corroborando com a análise realizada anteriormente, o método Quatro Terminais confere à IPN 7% DEG a maior condutividade dentre às amostras, o que reforça é justificado pela maior formação de P3MT na rede e também ser a que apresenta maior nível de dopagem. Em contramão, tem-se a composição IPN 7% GLI com a menor condutividade, justificado pela menor quantidade de P3MT formado na rede e também pela separação de fase que o respectivo PU apresentou.

5.8.3 Quatro pontas vs. quatro terminais

Tendo dois métodos de caracterização elétrica, é possível correlacioná-los e verificar vantagens e desvantagens. O método quatro pontas faz leitura da resistividade na superfície, uma vez que a injeção de corrente e a leitura são obtidas em um mesmo plano (o da superfície). Para que este valor seja considerado a resistividade do material, deve-se ou aplicar correções geométricas no cálculo, ou que a amostra seja bidimensional. Uma vantagem do quatro pontas é que este método não é destrutivo (a não ser que a pressão utilizada nos eletrodos seja demasiada). Não sendo um material bidimensional, e sim autossustentável, a medida através do quatro pontas é apenas uma caracterização qualitativa, sendo guardadas a mesmas dimensões e geometria, assim podendo realizar comparações entre materiais diferentes.

Já a metodologia quatro terminais, ao invés da corrente ser aplicada apenas na superfície do material (quatro pontas), a corrente transpassa o material, podendo caracterizar a amostra como um todo. Sabendo-se da geometria da amostra a partir da resistência obtida é possível obter a condutividade facilmente, sem a necessidade de correções matemáticas. No entanto, este método é destrutivo, uma vez que a superfície do material é revestida com uma liga metálica (Ga-In) nas laterais e com duas linhas paralelas na face superior.

Mesmo possuindo valores em grandezas divergentes, ambos os métodos convergem em relação à resistência dos materiais. A amostras mais resistiva, que, por conseguinte é a menos condutora (menor formação de P3MT e com separação de fase) é a IPN de composição 7% GLI. Já o menos resistiva e mais condutora (com maior formação de P3MT em sua rede) é a IPN 7% DEG.

As medidas de resistividade nas amostras de PU não puderam ser aferidas em ambos os métodos, por não serem condutoras, as suas resistências são demasiadamente altas, ultrapassando o limite de medida dos multímetros 45M Ω (quatro pontas) e 100 M Ω (quatro terminais). Na *Tabela 11* são visualizados valores de resistência e condutividade tanto deste, quanto outros trabalhos utilizando o para PU/PC.

Tabela 11. Valores de resistência de algumas referências.

Composição	Resistência (Ω)^A ou Resistividade (Ω/\square)^B	Condutividade ($(\Omega\text{m})^{-1}$)	Referência
<i>Blenda PU/PANI</i>	$(47,0)^B$	$4,1 \cdot 10^3$	[44]
<i>Filme de P3MT em substrato Kapton</i>	-/-	8,4	[76]
<i>Este trabalho IPN PU/P3MT</i>	$(71,0)^A$	2,8	
<i>PU revestido com P3MT</i>	$(2,4 \cdot 10^{-3})^B$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	[41]
<i>PT-co-PU</i>	$(3,7 \cdot 10^4)^A$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	[43]
<i>PANI-co-PU</i>	$(2,5 \cdot 10^3)^B$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	[45]
<i>Filme fino de P3MT</i>	$(1,1 \cdot 10^4)^B$	-/-	[77]
<i>Blenda PU/PANI</i>	$(1,53 \cdot 10^5)^B$	-/-	[78]

Comparando os valores de resistência e condutividade obtidos em diversos materiais, verifica-se que este trabalho possui um dos maiores valores de condutividade dentre os trabalhos envolvendo o par PU/PC ou filmes de P3MT. É válido ressaltar que, além de possuir boa condutividade, o material possui a vantagem de ser flexível e homogêneo.

5.9 PROPOSTAS DE CLASSIFICAÇÃO E ESTRUTURA DAS IPNs

Com todos os dados obtidos e discutidos, pode-se realizar uma possível classificação para as IPNs confeccionadas neste trabalho. A princípio, as IPN com base em PU linear não teriam classificação quanto à reticulação das cadeias, uma vez que tanto o PU e o P3MT possuem cadeias lineares, podendo ser classificadas apenas quanto a ordem temporal de polimerização. Já as composições reticuladas com glicerol, podem ser classificadas quanto a reticulação dos constituintes e quanto à ordem temporal de suas sínteses.

IPNs 2% e 7% DEG: Redes interpenetrantes sequenciais. Apenas levando em consideração que a síntese do P3MT se dá na estrutura do poliuretano já sintetizado.

IPNs 2% e 7% GLI: Redes semi-interpenetrantes. O poliuretano sendo reticulado e a síntese do P3MT se dando em sua estrutura.

Para uma melhor visualização da rede, tem-se na *Figura 46 e 47* propostas de estruturas para uma IPN PU/P3MT linear e reticulada, respectivamente. É possível observar que, há maior quantidade de P3MT na vizinhança do segmento rígido devido a maior interação entre estes, sendo que o P3MT se apresenta no estado mais oxidado, uma vez que a síntese do P3MT nas IPNs exibe maior nível de dopagem como verificado pela Espectroscopia Raman.

Ao representar graficamente as estruturas das IPNs levou-se tanto em consideração o tipo da cadeia de PU, o segmento do PU de melhor interação com o P3MT e a porcentagem da dopagem do P3MT. Para ambos os tipos de IPNs o P3MT tem melhor interação com o segmento rígido do PU, assim representou-se maior população de P3MT ao seu entorno. Também há prevalência de P3MT em seu estado dopado, uma vez que, através das caracterizações, a porcentagem do estado dopado se dá entre 51-55% (laser verde) e 58-68% (laser vermelho). Os dois tipos de rede se diferenciam pela presença de ligações cruzadas em uma rede reticulada. Este fator diminui o espaço livre na rede, assim diminuindo a quantidade de P3MT formado na IPN, se comparado com as redes lineares, que possuem maior volume livre e mobilidade.

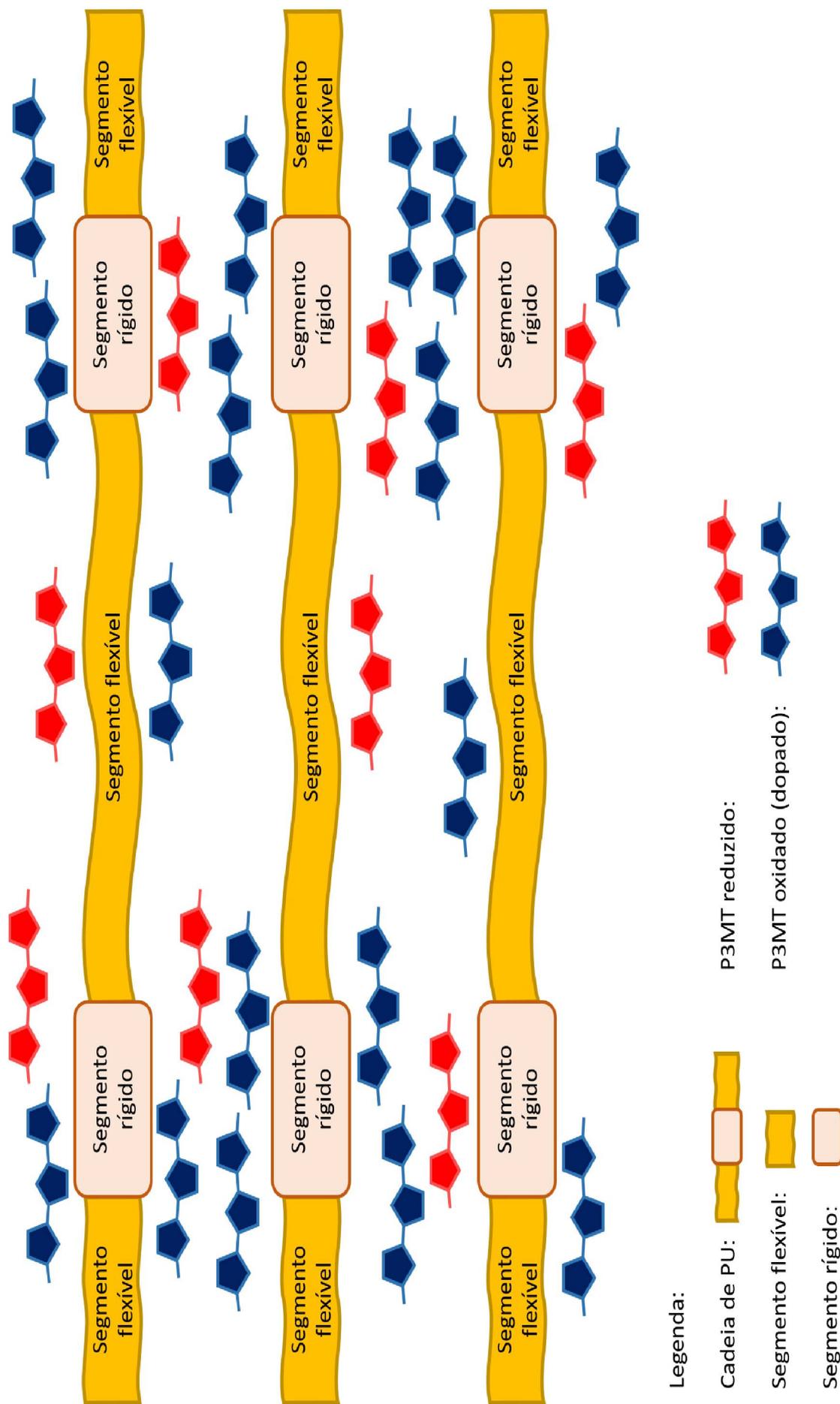


Figura 46. Representação gráfica de uma IPN linear.

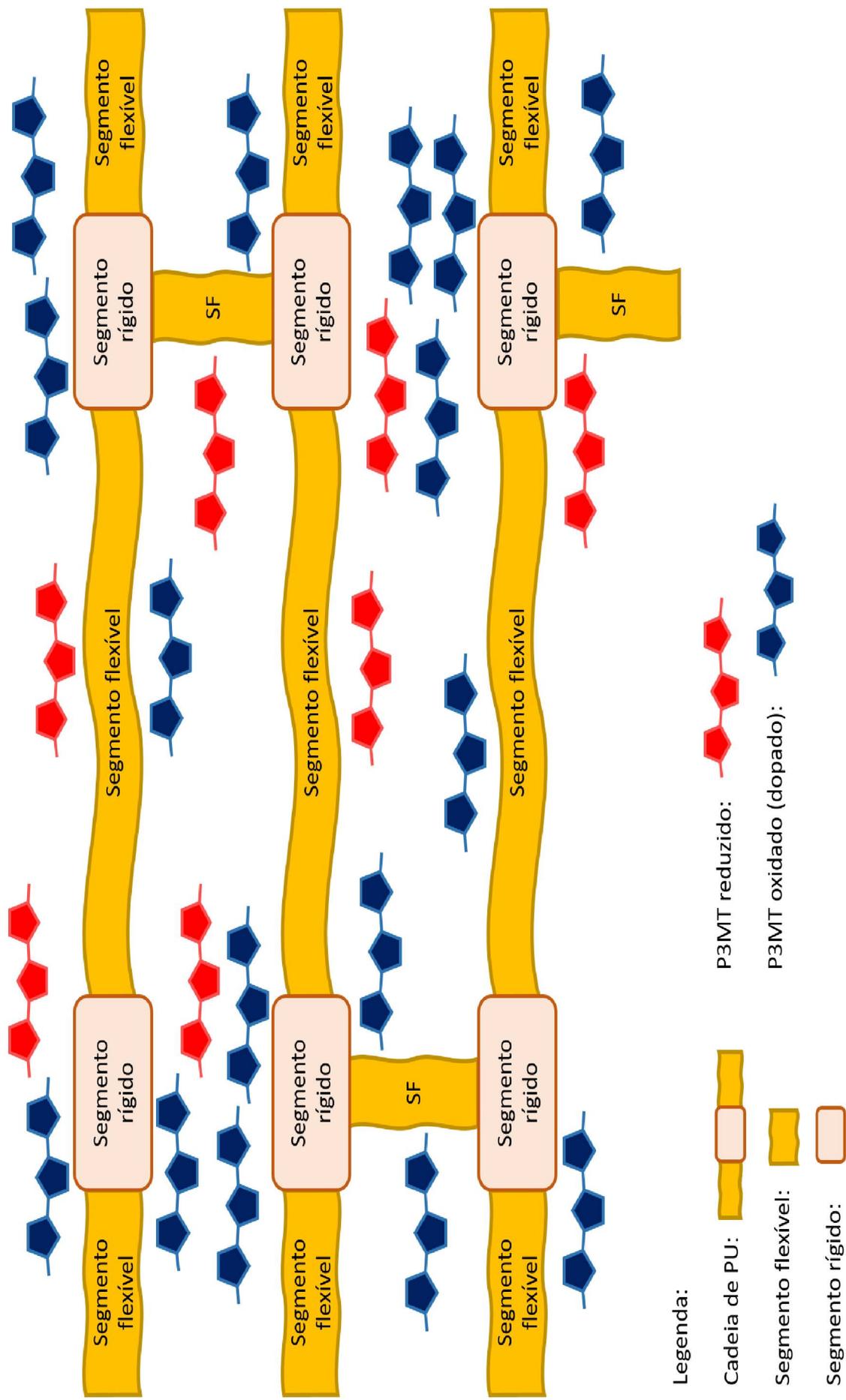


Figura 47. Representação gráfica de uma IPN reticulada. O PU possui cadeia reticulada e o P3MT é linear.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho permite concluir que é possível confeccionar materiais flexíveis e com bom desempenho na condução elétrica. O que permitiu isto foi a confecção de redes poliméricas interpenetrantes em um sistema inovador de elastômeros de poliuretano e poli(3-metiltiofeno).

A síntese do poliuretano, a base elastomérica, com o PPG 1000 e TDI foi alcançada, obtendo elastômeros flexíveis e transparentes, com exceção da composição de PU 7% GLI que apresentou separação de fase.

Dada a comprovação pelas caracterizações, houve a polimerização do monômero 3-metiltiofeno na rede elastomérica seguindo a rota sintética proposta.

Dependendo da composição do PU, a síntese de P3MT em sua estrutura ocasiona propriedades diferenciadas às respectivas IPNs. Pois pode modificar a polimerização, com modificação na quantidade de P3MT formado afetado pelo volume livre e vizinhanças químicas diferentes.

Divergindo do P3MT padrão, o PC sintetizado na rede interpenetrante demonstrou-se com nível de dopagem maior, devido à vizinhança química que propicia a dopagem do P3MT.

Verificou-se que na presença de um eletrólito, o próprio PU apresenta eletroatividade, devido a corrente capacitiva que os eletrólitos são capazes de ocasionar. Já as IPNs devido a presença do P3MT e do FeCl_3 exibem pares redox reversíveis e eletroativos o que confere às IPNs a possibilidade de serem utilizadas como sensores ou eletrodos seletivos para algumas espécies. E por apresentarem correntes capacitivas consideráveis, podem ser empregadas como capacitor, e ser aplicado na confecção de células fotovoltaicas.

As IPNs sintetizadas apresentaram-se mais condutoras em relação ao poliuretano base. E dentre alguns estudos na literatura, o material sintetizado possui uma das maiores condutividades, sendo que as IPNs possuem a vantagem de serem flexíveis e macroscopicamente homogêneas.

7 PERPECTIVAS FUTURAS

Tendo em vista o material produzido neste trabalho, novos caminhos de pesquisa foram abertos, tanto para aprofundamento no sistema IPN PU/P3MT, como a modificação deste, utilizando outros poliuretanos e/ou polímeros conjugados.

- Realização de novas caracterizações para verificar possíveis e novas propriedades e aplicações.

- Reduzir a espessura do filme da IPN, para uma aprimorar a aplicabilidade e melhorar as propriedades referentes ao polímero condutor.

- Confeccionar dispositivos opto-eletrônicos utilizando as IPNs e verificar a sua aplicabilidade em tais dispositivos.

- Utilizar outras composições de PUs ou modificar a massa molar do polioli empregado, a fim de experimentar outros efeitos que o PU pode ocasionar na IPN.

- Empregar outros polímeros condutores para a confecção das IPNs para verificar as propriedades condutoras e eletroquímicas do material e aumentar a gama de materiais elastoméricos e condutores na forma de IPN.

REFERÊNCIAS

- [1] – Hummel, R. E., *Understanding Materials Science: History, Properties, Applications*, Springer Verlag, 1998.
- [2] – Hage Jr., E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. *Polímeros*, vol. 8, nº 2, 1998.
- [3] – Matsui, M., - Correlações entre estrutura química, super-estrutura macromolecular e morfologia das blendas e redes poliméricas à base de quitina e poliuretano – Tese (Doutorado em Eng. e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia, UFPR, Curitiba, 2007.
- [4] – Tanobe, V. O. A., - Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo – Tese (Doutorado em Eng. e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia, UFPR, Curitiba, 2007.
- [5] – Adnan, S., et. al. - Development of flexible polyurethane nanostructured biocomposite foams derived from Palm Olein-based polyol. *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, Article ID 4316424, 12 pages, 2016.
- [6] – Fiorentini, C., et al., - 75 years of Polyurethane Technology, disponível em: www.cannon.com/export/sites/default/en/download/papers/75_years_PUR_Technology acessado em: (02/05/2016), 2012.
- [7] – Zhang, Q., et. al. – Recent advances on Ligin- derived polyurethane polymers, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 40, 146-154, 2014.
- [8] - Reghunadhan, A. and Thomas, S., - Chapter 1 - Polyurethanes: Structure, Properties, Synthesis, Characterization and Applications. *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymers Networks*, Thomas S., et. al., Elsevier Inc, Amsterdam, Netherlands, 2017.
- [9] – Priscariu, C., *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*, SpringerWien, New York, 2011.
- [10] – Freund, M. S., *Self-doped conducting polymers*, Chichester, England, Wiley, 2007.
- [11] – Swart, J. W., *Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações*, Campinas, Ed. UNICAMP, 2008.
- [12] – Kertesz, M., et al., Conjugated polymers and aromaticity. *Chemical Reviews*, v.105, p.3448-3481, 2005.

- [13] – Salvatierra, R. V., - Filmes finos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono em interface líquido-líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos – Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química, UFPR, Curitiba, 2014.
- [14] – Shriver, D. F., Atkins, P. W., Química Inorgânica, 4ª Edição, Edit. Bookman, 2008.
- [15] – Han, P., et al., Preparation and characterization of poly(3- methylthiophene)/CeY zeolite composites, RSC Adv., v. 5, 49343-49349, 2015.
- [16] – Peierls, R. E., Quantum Theory of Solids, Clarendon Press, 1955.
- [17] – Anslyn, E. V. and Dougherty, D. A., Modern physical organic chemistry, United States of America, University Science, 2006.
- [18] – Fleming, I. – Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions (Student Edition), Wiley, 2009.
- [19] – Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Organic Chemistry, 2ª Edição, Oxford, 2012.
- [20] – Skotheim, T. A., Reynolds, J. R., Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers : processing and applications, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [21] – Castiglioni, C., Zerbi, G., Gussoni, M., Peierls distortion in trans-polyacetylene: Evidence from infrared intensities. Solid State Communications, v. 56, p.863-866, 1985.
- [22] – Macdiarmid, A. G., et al., "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed., v. 40, p. 2581-2590, 2001.
- [23] – Wallace, G. G., et al., Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [24] - Gorman, C.B, et al., "Soluble, highly conjugated derivatives of polyacetylene from the ring-opening metathesis polymerization of monosubstituted cyclooctatetraenes: Synthesis and the Relationship between Polymer Structure and Physical Properties". Journal of the American Chemical Society. 115(4): 1397–1409, (1993).
- [25] – Bredas, J. L., Street, G. B., Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. Accounts of Chemical Research, v. 18, p.309-315, 1985.
- [26] – Wei, Y., et. al., Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: kinetics and mechanism of the polymerization. Chemistry of Materials, v. 3, p.888-897, 1991.

- [27] – McCullough, R. D., The Chemistry of conducting polythiophenes: from synthesis to self-assembly to intelligent materials. In: Fichou, D., Handbook of Oligo- and Polythiophenes, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999.
- [28] – Hotta, S., Ito, K., - Chapter 2 - Electronic Properties of Polythiophenes. In: Fichou, D., Handbook of Oligo- and Polythiophenes, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999.
- [29] – Barabarella, G., Regioselective oligomerization of 3-(Alkylsulfanyl)thiophenes with ferric chloride, *J. Org. Chem.*, v. 61, 8285-8292, 1996.
- [30] – Jäger, J., et al., Toward n-type analogues to poly(3-alkylthiophene)s: influence of side-chain variation on bulk morphology and electron transport characteristics of head-to-tail regioregular poly(4-alkylthiazole)s, *Journal of Materials Chemistry C*, 2016.
- [31] – Somanathan, N., et. al., Conducting poly(3-cyclohexyl thiophene) films - *Polymer* Vol. 37 No. 10, pp. 1891-1895, 1996
- [32] – Ballester, R., et al., Sequential graft-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and acrylic/ester copolymers, *Express Polymer Letters*. v. 10, Issue 3, 204-215, 2016.
- [33] – Meyer, G.C., et. al., Polyester-polyurethane interpenetrating networks, *European Polymer Journal*, v. 13, Issue 5, Pages 383-386, 1977.
- [34] - Sundararajan, S., Interpenetrating phase change polymer networks based on crosslinked polyethylene glycol and poly(hydroxyethyl methacrylate), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 149, Pages 266–274, 2016.
- [35] – Lee, D. S., et. al., Polyurethane interpenetrating polymer networks (IPN's) synthesized under high pressure. 3. Morphology and Tg behavior of polyurethane-polystyrene semi-IPN's and linear blends, *Macromolecules*, v. 17, 2222–2227, 1984.
- [36] – Santos, E. M., et al., Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, nº 2, p. 64-69, 2000.
- [37] – Weber, V., et al., Caracterização de poliuretano baseado em poliálcool sintetizado a oligómeros, Foz do Iguaçu, 2009.
- [38] - da Cunha, F. O. V., Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico – Tese (Doutorado em Engenharia), Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2005.
- [39] – Zawadzki, S. F., Síntese e caracterização de redes poliméricas interpenetrantes de poliuretano e poli(metacrilato de metila) – (Tese), (Doutorado em Química Orgânica), Departamento de Química do Instituto de Química da UFRJ, 1996.

- [40] – Sperling, L. H., Interpenetrating polymer networks. In: Mark, H. F., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd ed, Wiley-Interscience, 2004.
- [41] – Ruckestein, E., Sun, Y., Synthesis of surface conductive polyurethane films, *Synthetic Metals*, v. 75, 79-84, 1995.
- [42] – Lee, E-K., Choi, S-Y., Electrically conductive composites prepared from 3-methyl thiophene by the FeCl_3 oxidation method, *Korean J. Chem. Eng.*, v. 23, 1055-1062, 2006.
- [43] – Sari, B., et al., Synthesis and characterization of polyurethane/polythiophene conducting copolymer by electrochemical method, *Applied Surface Science*, v. 205, issues 1-4, 27-38, 2003.
- [44] - Liang, C., Et al., 1/f noise in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends, *Synthetic Metals*, v. 159, 1-6, 2009.
- [45] – Rodrigues, P. C., Akcelrud, L. - Networks and blends of polyaniline and polyurethane: correlations between composition and thermal, dynamic mechanical and electrical properties, *Polymers* 44 (2003) 6891-6899.
- [46] – Salvatierra, R., et al., Total chemical synthesis of polymer/graphene nanocomposite, *RSC, Chem. Commun*, 52, 1629-1632, 2016.
- [47] – Kloss, J., et. al. - Poly(ester urethane)s with Polycaprolactone Soft Segments: A Morphological Study. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem* 40: 4117–4130, 2002.
- [48] – Kloss, R. J., Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona)diol, (Tese), (Doutorado em Química), PPGQ-UFPR, Curitiba, 2007.
- [49] – Koelwy, L.T.J, et. al. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segment polyurethanes. *Polymer*, v. 47, p. 3073-3082, 2006.
- [50] – Niemi, V. M., et. al., Effect of side groups on the vacuum thermal evaporation of polythiophenes for organic electronics. *Organic Electronics*, v. 13, p. 687-696, 2012.
- [51] – FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR) por PerkinElmer, 2005.
- [52] – Greener, J., et. al. – Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy for on-chip monitoring of solute concentrations. *Lab. Chip*, 10, 1561-1566, 2010.
- [53] – Ayres, E., Oréfice, R. L., Nanocomposites derived from polyurethane aqueous dispersion and clay: influence of the clay on the morphology and mechanical properties, *Polímeros*, v.17, n°4, São Carlos, 2007.

- [54] – Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R., Introdução à Espectroscopia, 4ª Edição, Edit. Cengage, 2010.
- [55] – Wang, Y. and Rubner, M. F., Stability studies of the electrical conductivity of various poly(3-alkylthiophenes), *Synthetic Metals*, 39, 153-175, 1990.
- [56] – Yong, C. and Renyuan Q., IR and RAMAN studies of polythiophene prepared by electrochemical polymerization, *Solid State Communications*, v. 1.54, n° 3, 211-213, 1985.
- [57] – Mescolotto, A. de F., Preparação e caracterização de filmes híbridos orgânicoinorgânicos a base de derivados do politiofeno – Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, UNESP, 2017.
- [58] – Trznadel, M., et. al., UV-VIS-NIR and Raman spectroelectrochemistry of regioregular poly(3-octylthiophene): Comparison with its non-regioregular analogue, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 1996, 92(8), 1387-1393.
- [59] – Chen, F'en, et. al., Raman spectroscopic studies on the structural changes of electrosynthesized polythiophene films during the heating and cooling processes. *Thin Solid Films*, 424 (3002), 283-290.
- [60] – Sauvajol, J. L. and Chenouni, D. – Resonant Raman spectra and photoluminescence in polythiophene, *Synthetic Metals*, 38, 1990, 1-12.
- [61] - Zhou, C., et. Al. – Chain length dependence of the photovoltaic properties of monodisperse donor-acceptor oligomers as model compounds of polydisperse low band gap polymers, *Adv. Funct. Mater.*, 7538-7547, 2014.
- [62] – Trznadel, M. et. al., Raman spectroscopic studies of regioregular poly(3-alkylthiophenes), *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12532-12539.
- [63] – Bazzaoui, E. A., et. al., SERS spectra of polythiophene in doped and undoped states, *Phys. Chem.* 1995, 99, 6628-6634.
- [64] – Razinskaya, N. et. al. – Anti-plasticization of polymethylmethacrylate, *Polymer Science U.S.S.R.* Vol. 26, No. 8, pp. 1806-1813.
- [65] – Jackson, W. J., - Antiplasticization, II, Characteristics of Antiplasticizers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 11, p'. 211-226 (1967).
- [66] – Riggleman, R. A., Tuning polymer melt fragility with antiplasticizer additives, *The Journal of Chemical Physics* 126, 234903, 2007.
- [67] – Pacheco, W. F., et. al., - Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. *Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), 516-537.

- [68] - Skoog, D. A., et. al., - Fundamentos de Química Analítica – tradução da 8ª Ed, Cengage Learning, 2010, São Paulo.
- [69] – Valencia, I. and Castro, M., - Theoretical study of the structural and electronic properties of the $\text{Fe}n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$, $n \leq 2$; $m \leq 2$ complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 7545–7554.
- [70] – Ochiai, B., et. al., - Synthesis and Fe(III)-complexation ability of polyurethane bearing kojic acid skeleton in the main chain prepared by polyaddition of aliphatic hydroxyl groups without protection of phenolic hydroxyl, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012.
- [71] - Sakamoto, H., et. al., - Fabrication and characterization of Fe/polyurethane nanofiber actuator prepared by electrospinning. *J. Fiber Sci. Technol.*, 73(6), 135-138
- [72] – Neto, R. B., Raios X, em: S. V. Canevarolo Jr. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Ed. Artliber, 2004.
- [73] – Winokur, M. J., et. al, Structural and absorption studies of the thermochromic transition in poly(3-hexylthiophene), *Synthetic Metals*. 28 (1989) .
- [74] - Oka, M. M. – Medida de Quatro Pontas, disponível em: <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf>, acessado em: (27/04/2016), 2000.
- [75] – Arias, A. C, Dissertação – Caracterização de filmes finos de óxido de estanho e sua utilização em diodos emissores de luz orgânicos., Pós-Graduação em Física, UFPR, 1999.
- [76] – Meador, M. A. B., et. al. – Optimization of electrically conductive films: poly(3-methylthiophene) or polypyrrole in katon. *Journal of Applied Polymer Science*, V. 63, issue 7, 1998.
- [77] – Murray, D. P., et. Al., Poly(3methylthiophene) conducting polymer solutions and films, *Synthetic Metals*, 28, C269-C274, 1989.
- [78] – Chen, C.-H., et. Al., Fabrication and characterization of water-based polyurethane/polyaniline conducting blend films, *Surface & Coatings Technology*, 231, 71-76, 2013.

ANEXO 1 – CÁLCULO ESTEQUIMÉTRICO DOS PUs

Dados:

$$\begin{aligned} \text{Índice de hidroxila (PPG1000)} &= \mathbf{112,0 \text{ mgKOH/g}} \\ \text{MM(PPG1000)} &= \mathbf{1000,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}; \text{MM}(-\text{OH}) = \mathbf{17,0027 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ \text{MM(TDI)} &= \mathbf{174,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}; \text{MM}(-\text{NCO}) = \mathbf{42,0168 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ \text{MM(KOH)} &= \mathbf{56,1056 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 56,1056 \text{ g (KOH)} - 1 \text{ Eq } (-\text{OH}) \\ 0,112 \text{ g (KOH)} - x \text{ Eq } (-\text{OH}) &\rightarrow 5,0120 \cdot 10^{-3} \text{ Eq } (-\text{OH}) \\ 1,9961 \cdot 10^{-3} \text{ g (KOH)} - 1 \text{ g (PEG)} \\ 1 \text{ Eq } - x \text{ g (PPG1000)} &\rightarrow \mathbf{500,98 \text{ g de PEG400}} = \mathbf{1 \text{ Eq g } (-\text{OH})} \end{aligned}$$

Para o TDI, assim como outras moléculas o cálculo do Eq g é mais simples e é obtido através da divisão da massa molar pela funcionalidade da molécula.

$$\text{Eq g } (-\text{NCO}) = \frac{\text{MM}}{f} = \frac{174,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 (-\text{NCO})} \rightarrow \mathbf{87,08 \text{ g (TDI)}} = \mathbf{1 \text{ Eq g } (-\text{NCO})}$$

PPG : TDI

$$\begin{aligned} 1 \text{ Eq } (-\text{OH}) - 1 \text{ Eq } (-\text{NCO}) \\ 500,98 \text{ g (PPG)} - 87,08 \text{ g (TDI)} \\ 10,0 \text{ g (PPG)} - x \text{ g (TDI)} &\rightarrow \mathbf{1,7382 \text{ g de TDI}} \end{aligned}$$

Para obter uma cura do PU, é necessário um excesso de **-NCO**. O excedente de **-NCO** em relação às **-OH** são de 2% e 7%, o excedente de **-NCO** será reagido com as hidroxilas de dietilenoglicol e com glicerol. O cálculo de excesso é calculado por uma relação proporcional levando em consideração o Eq. g de determinado grupo funcional, proporção e massa molar dos reagentes.

Excesso de 2% de TDI:

$$\begin{aligned} 100 \text{ g PP (Pré - Polímero)} - 2,00 \text{ g } ^-\text{NCO} \\ 10,0 \text{ g PPG} + \mathbf{1,7382 \text{ g (TDI)}} + x \text{ g } (-\text{NCO livre}) \\ \frac{x \cdot 42,0168 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{MM } ^-\text{NCO})}{87,08 \text{ g (Eq g } ^-\text{NCO do TDI)}} \end{aligned}$$

$$\frac{100,0 \text{ g PP} \cdot x \cdot 42,0168 \text{ g}}{87,08 \text{ g}} = 2,00 \text{ g } ^-NCO \cdot (10,0 \text{ g PEG} + 1,7382 \text{ g} + x)$$

$$48,2508x = 20,0 \text{ g} + 3,4764 \text{ g} + 2x \rightarrow 46,2508x = 23,4764 \text{ g}$$

$$x = \frac{23,4764 \text{ g}}{46,2508} = \mathbf{0,5076 \text{ g (TDI livre)}}$$

$$\mathbf{TDI \text{ utilizado} = 1,7382 \text{ g} + 0,5076 \text{ g} = 2,2458 \text{ g}}$$

Cálculo para a quantidade de extensor (DEG):

$$1 \text{ Eq g (TDI)} : 1 \text{ Eq g (DEG)}$$

$$87,08 \text{ g} - 53,06 \text{ g}$$

$$0,5076 \text{ g (TDI livre)} - x \text{ g (DEG)} \rightarrow \mathbf{0,3093 \text{ g (DEG)}}$$

Cálculo para a quantidade do agente de reticulação (GLI):

$$1 \text{ Eq g (TDI)} : 1 \text{ Eq g (GLI)}$$

$$87,08 \text{ g} - 30,6979 \text{ g}$$

$$0,5076 \text{ g (TDI livre)} - x \text{ g (GLI)} \rightarrow \mathbf{0,1789 \text{ g (GLI)}}$$

ANEXO 2 – TABELAS COM OS VALORES DE INCHAMENTO E VARIAÇÃO DE MASSA E VOLUME DAS AMOSTRAS

Tabela 1. Aumento médio percentual em massa das composições de PU em acetonitrila.

<i>Tempo de inchamento (horas)</i>	<i>2% DEG</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>7% DEG</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>2% GLI</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>7% GLI</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	116,60	2,25	128,92	3,20	124,93	1,43	133,56	1,84
2	124,24	3,31	142,13	4,35	135,50	3,49	153,20	3,41
4	129,33	1,27	150,30	1,54	144,69	1,38	159,08	2,91
6	137,14	3,87	161,51	2,73	155,57	2,37	165,73	2,02
8	142,12	4,28	165,60	0,49	162,46	0,55	168,42	0,34
12	150,09	2,27	173,14	1,14	173,03	1,33	173,31	0,52
24	149,24	0,11	172,04	0,72	171,96	0,66	171,50	0,64

Tabela 2. Aumento médio percentual em massa das composições de PU em FeCl₃(acetonitrila).

<i>Tempo de inchamento (horas)</i>	<i>2% DEG</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>7% DEG</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>2% GLI</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>7% GLI</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	107,32	5,16	113,40	4,73	109,29	4,16	110,42	5,59
2	108,06	2,97	115,57	5,19	120,38	4,00	118,07	9,11
4	113,47	3,72	126,60	1,37	125,61	4,47	130,42	0,52
6	121,23	2,74	135,48	0,54	132,42	2,24	146,26	2,59
8	129,56	2,82	157,14	2,27	149,52	0,79	164,97	1,01
12	141,62	0,432	180,24	0,13	174,62	0,03	186,77	1,827
24	153,36	0,68	189,84	1,58	194,27	6,74	196,91	9,80

Tabela 3. Acompanhamento do aumento percentual em massa dos corpos de prova.

<i>Composição</i>	<i>Inchamento FeCl₃(acetonitrila)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>FeCl₃ depositado</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>IPN final</i>	<i>Desvio Padrão</i>
2% DEG	196,91	9,80	124,93	14,15	156,39	10,11
7% DEG	194,27	6,74	119,17	6,51	161,75	18,87
2% GLI	189,84	1,58	114,92	1,66	135,61	11,60
7% GLI	153,36	0,68	108,84	1,03	134,49	15,82

Tabela 4. Acompanhamento do aumento percentual em volume dos corpos de prova.

Composição	Inchamento FeCl₃(acetonitrila)	Desvio padrão	FeCl₃ depositado	Desvio padrão	IPN final	Desvio Padrão
2% DEG	213,21	9,46	113,63	3,17	141,54	10,83
7% DEG	211,59	6,41	116,37	8,28	144,76	22,68
2% GLI	218,66	5,89	112,69	2,75	128,67	10,17
7% GLI	173,57	9,06	109,33	0,80	127,80	12,09

Tabela 5. Valores em massa e volume de P3MT nas IPNs.

Composição	Massa de P3MT na IPN (g)	Desvio padrão	Volume de P3MT na IPN (mm)³	Desvio padrão
2% DEG	0,6662	0,1062	404,60	32,01
7% DEG	0,7532	0,1001	474,25	182,18
2% GLI	0,4893	0,1606	316,32	95,00
7% GLI	0,4657	0,2226	306,38	111,14

Tabela 6. Valores percentuais em massa e volume de P3MT nas IPNs.

Composição	Porcentagem em massa de P3MT na IPN (%)	Desvio padrão	Porcentagem em volume de P3MT na IPN (%)	Desvio padrão
2% DEG	35,84	4,00	28,98	5,80
7% DEG	37,52	6,76	32,64	7,68
2% GLI	25,81	5,83	21,88	5,64
7% GLI	24,80	8,07	21,18	6,76

ANEXO 3 – ESPECTROSCOPIA RAMAN: PARÂMETROS DA LINHA BASE E DE DECONVOLUÇÃO, E ESPECTROS E TABELAS COM DADOS DECONVOLUCIONAIS.

A análise por Espectroscopia Raman foi realizada nos lasers com os comprimentos de onda 532 nm (verde) e 633 nm (vermelho). Os processos matemáticos e estatísticos (linha base e deconvolução) foram realizados no *software* Origin 9.1 Nos espectros foi criada a linha base de 60 pontos e neles realizado o processo de deconvolução na região de interesse, entre 1250 nm e 1600 nm. As bandas de deconvolução seguiram modelo distribuição Gaussiana e estas apenas utilizadas como resultados, com conteúdo de interesse, quando as respectivas superfícies de contorno apresentaram coeficiente de correlação (r^2) acima de 0,90 com o espectro da respectiva composição.

Abaixo são exibidas as imagens dos espectros Raman das respectivas composições, nos lasers verde e vermelho, e estas contem além dos espectros, contorno das bandas de deconvolução e o contorno cumulativo resultante da somatória destas bandas. O processo de deconvolução conferiu alguns dados relevantes, como amplitude e área de algumas bandas de interesse, e a partir deles determinou-se os níveis de dopagem das composições.

Espectros Raman

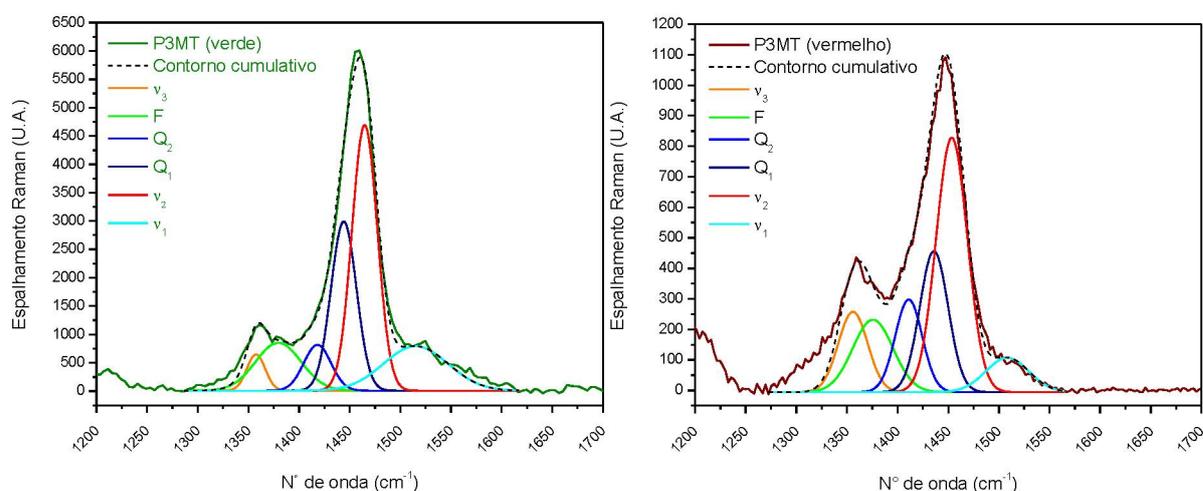


Figura 1. Espectros Raman deconvoluídos do poli(3-metiltiofeno) nos lasers verde e vermelho.

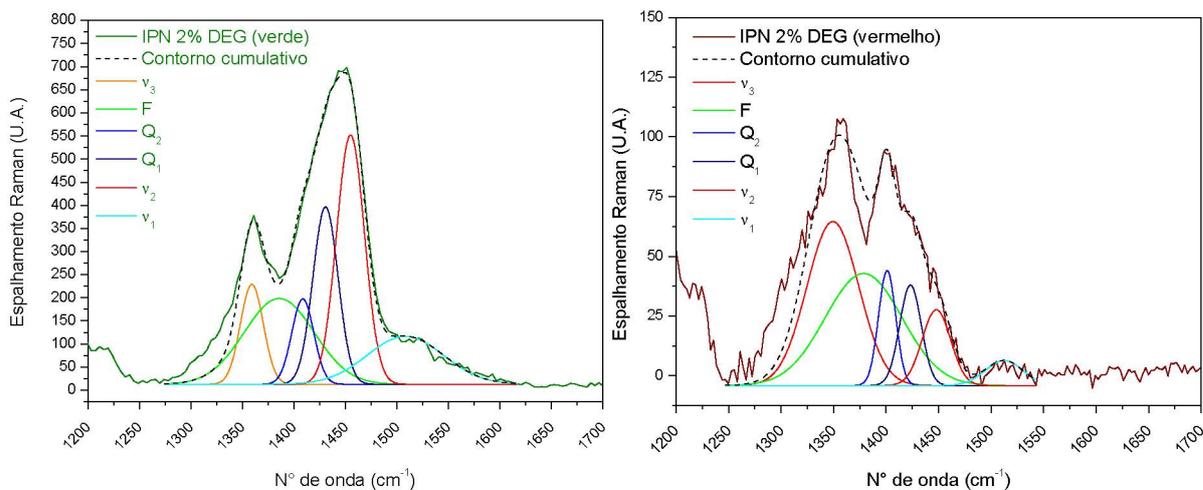


Figura 2. Espectros Raman deconvoluídos da IPN 2% DEG nos lasers verde e vermelho.

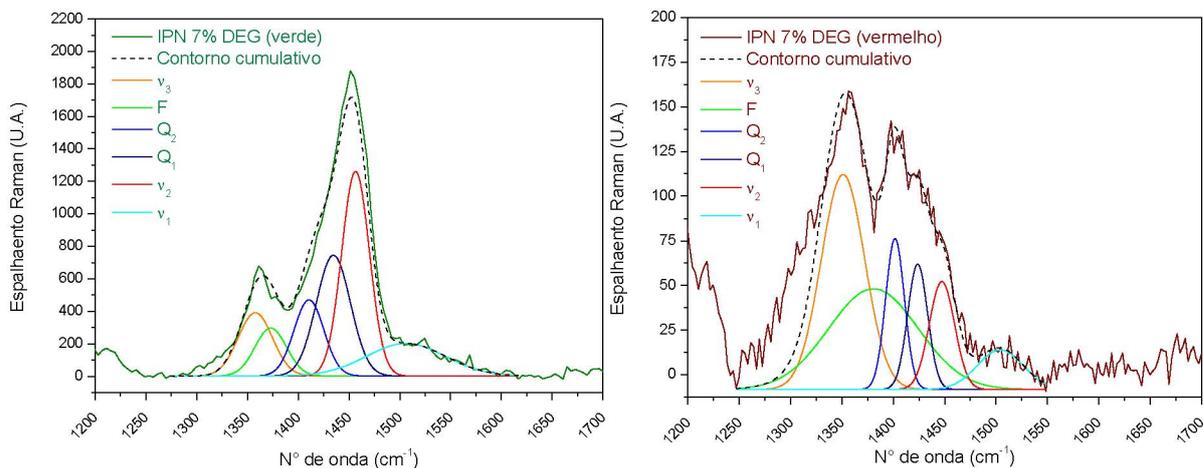


Figura 3. Espectros Raman deconvoluídos da IPN 7% DEG nos lasers verde e vermelho.

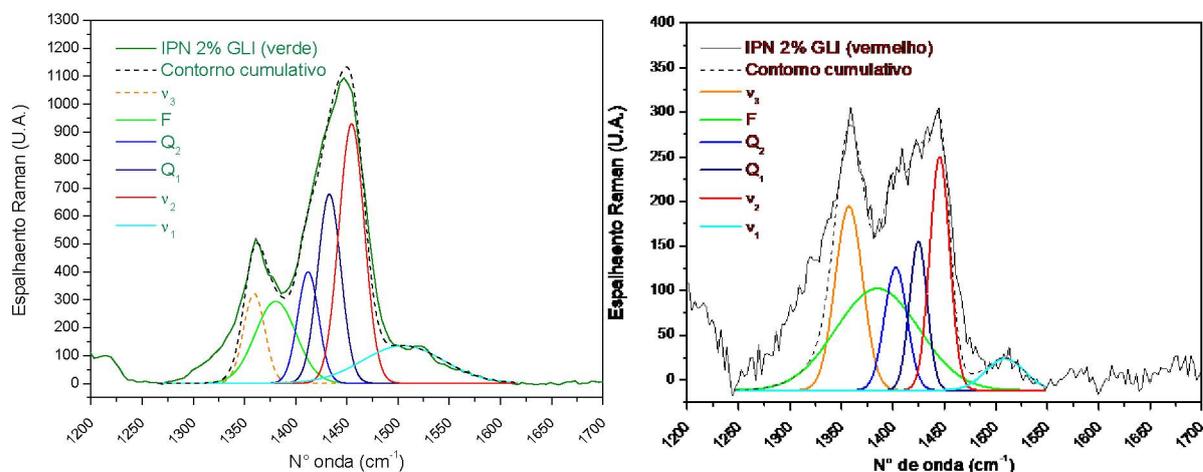


Figura 4. Espectros Raman deconvoluídos da IPN 2% GLI nos lasers verde e vermelho.

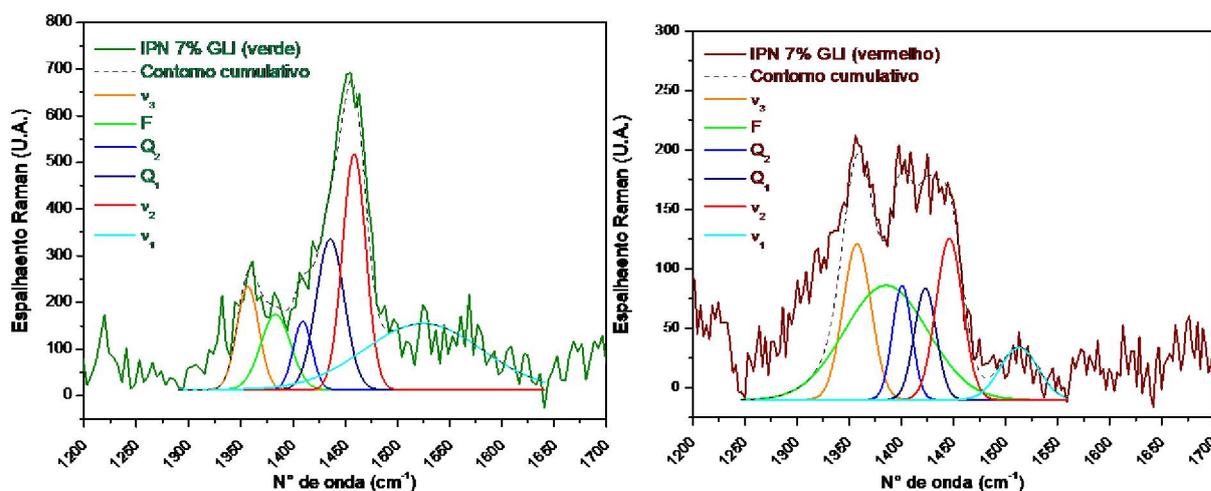


Figura 5. Espectros Raman deconvoluídos da IPN 7% GLI nos lasers verde e vermelho.

Tabelas

Tabela 1. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para o P3MT no laser verde.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
P3MT (verde)	Q ₁	Centro	1418,12	48,4705741	45,16345601	45,8469104
		Amplitude	27146,96			
		Largura a meia altura	31,57			
		Área	30080,91			
	Q ₂	Banda (espectro)	1418,62			
		Máximo	1466,15			
		Centro	1444,09			
		Amplitude	93948,27			
	v ₃	Largura a meia altura	29,6			
		Área	96882,21			
		Banda (espectro)	1443,15			
		Máximo	4182,95			
v ₁	Centro	1464,75				
	Amplitude	147031,4				
	Largura a meia altura	29,49				
	Área	149965,3				
		Banda (espectro)	1459,46			
		Máximo	6005,6			

Tabela 2. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para o P3MT no laser vermelho.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
P3MT (vermelho)	Q ₁	Centro	1410,98	51,60514854	44,92125283	45,76159778
		Amplitude	10118,37			
		Largura a meia altura	31,38			
		Área	10795,92			
		Banda (espectro)	1411,72			
	Q ₂	Máximo	469,69			
		Centro	1435,89			
		Amplitude	16204,15			
		Largura a meia altura	32,98			
		Área	16794,42			
	V ₃	Banda (espectro)	1428,24			
		Máximo	693,81			
		Centro	1453,49			
		Amplitude	32274,51			
		Largura a meia altura	47,92			
	Área	32701,13				
	Banda (espectro)	1447,46				
	Máximo	1091,12				

Tabela 3. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para a IPN 2% DEG no laser verde.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
2% DEG (verde)	Q ₁	Centro	1408,67	57,88555562	47,62960962	52,88678919
		Amplitude	4926,26			
		Largura a meia altura	25,08			
		Área	9369,72			
		Banda (espectro)	1406,33			
	Q ₂	Máximo	386,04			
		Centro	1430,69			
		Amplitude	11716,04			
		Largura a meia altura	28,69			
		Área	16159,5			
	V ₃	Banda (espectro)	1426,8			
		Máximo	572,95			
		Centro	1454,99			
		Amplitude	18298,78			
		Largura a meia altura	31,89			
	Área	22742,23				
	Banda (espectro)	1451,31				
	Máximo	697,71				

Tabela 4. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para a PN 2% DEG no laser vermelho.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
2% DEG (vermelho)	Q ₁	Centro	1401,2	78,83362937	65,74131071	68,00420053
		Amplitude	987,73			
		Largura a meia altura	19,3			
		Área	1854,05			
		Banda (espectro)	1400,68			
	Q ₂	Máximo	92,82			
		Centro	1423,22			
		Amplitude	1084,16			
		Largura a meia altura	24,23			
		Área	1869,52			
	V ₃	Banda (espectro)	1422,74			
		Máximo	66,96			
		Centro	1447,9			
		Amplitude	1079,69			
		Largura a meia altura	32			
	V ₃	Área	1751,93			
Banda (espectro)		1477,46				
		Máximo	42,9			

Tabela 5. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para a IPN 7% DEG no laser verde.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
7% DEG (verde)	Q ₁	Centro	1410,59	46,33904101	52,88131107	53,13448497
		Amplitude	17231,29			
		Largura a meia altura	34,53			
		Área	17803,86			
		Banda (espectro)	1402,22			
	Q ₂	Máximo	531,53			
		Centro	1434,63			
		Amplitude	31320,02			
		Largura a meia altura	39,58			
		Área	31892,59			
	V ₃	Banda (espectro)	1422,71			
		Máximo	942,83			
		Centro	1456,46			
		Amplitude	43260,54			
		Largura a meia altura	32,25			
	V ₃	Área	43833,11			
Banda (espectro)		1459,46				

Máximo	1707,32
--------	---------

Tabela 6. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para a IPN 7% DEG no laser vermelho.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
7% DEG (vermelho)	Q ₁	Centro	1401,68	76,97725297	66,11054977	67,6566208
		Amplitude	1936,86			
		Largura a meia altura	21,54			
		Área	3655,67			
		Banda (espectro)	1397,92			
	Q ₂	Máximo	142,12			
		Centro	1423,73			
		Amplitude	1707,57			
		Largura a meia altura	22,86			
		Área	3403,27			
	V ₃	Banda (espectro)	1425,49			
		Máximo	114,73			
		Centro	1447,33			
		Amplitude	1868,2			
		Largura a meia altura	29,03			
	V ₃	Área	3374,54			
		Banda (espectro)	1447,46			
		Máximo	76,82			

Tabela 7. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para a IPN 2% GLI no laser verde.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
2% GLI (verde)	Q ₁	Centro	1412,21	56,62434145	50,49023629	51,02329692
		Amplitude	10178,55			
		Largura a meia altura	24,02			
		Área	10828,14			
		Banda (espectro)	1406,33			
	Q ₂	Máximo	526,09			
		Centro	1432,88			
		Amplitude	19179,73			
		Largura a meia altura	26,65			
		Área	19829,31			
	V ₃	Banda (espectro)	1426,8			
		Máximo	873,29			
		Centro	1454,67			
		Amplitude	28788,17			
		Largura a meia altura	29,16			
	V ₃	Área	29427,75			
		Máximo	76,82			

Banda (espectro)	1451,31
Máximo	1071,96

Tabela 8. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para a IPN 2% GLI no laser vermelho.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
2% GLI (vermelho)	Q ₁	Centro	1402,89	62,46691371	53,85060264	58,43364353
		Amplitude	3763,56			
		Largura a meia altura	25,68			
		Área	5987,3			
		Banda (espectro)	1403,44			
	Máximo	238,1				
	Q ₂	Centro	1424,85			
		Amplitude	3582,96			
		Largura a meia altura	20,17			
		Área	6065,72			
		Banda (espectro)	1422,74			
	V ₃	Máximo	269,3			
		Centro	1445,66			
		Amplitude	6295,89			
		Largura a meia altura	22,57			
Área		8573,83				
	Banda (espectro)	1444,72				
	Máximo	304,87				

Tabela 9. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para a IPN 7% GLI no laser verde.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
7% GLI (verde)	Q ₁	Centro	1409,11	50,26599	50,03025	55,37637
		Amplitude	3282,1			
		Largura a meia altura	21,08			
		Área	7761,94			
		Banda (espectro)	1406,33			
	Máximo	264,29				
	Q ₂	Centro	1435,54			
		Amplitude	10917,75			
		Largura a meia altura	31,81			
		Área	15397,6			
		Banda (espectro)	1434,98			
	V ₃	Máximo	434,92			
		Centro	1458,48			
		Amplitude	14182,68			
		Largura a meia altura	26,36			

Área	18662,52
Banda (espectro)	1455,39
Máximo	691,81

Tabela 10. Dopagem, parâmetros do espectro e da deconvolução para a IPN 7% GLI no laser vermelho.

Amostra	Banda	Parâmetros	Valor	Tipos de dopagem		
				Amplitude da banda (espectro)	Amplitude da banda (deconvolução)	Área da banda (deconvolução)
7% GLI (vermelho)	Q ₁	Centro	1400,97	69,18094218	52,13870069	59,60701
		Amplitude	2239,54			
		Largura a meia altura	21,94			
		Área	4467,48			
		Banda (espectro)	1403,44			
		Máximo	191,38			
	Q ₂	Centro	1423,27			
		Amplitude	2471,64			
		Largura a meia altura	24,81			
		Área	4578,23			
		Banda (espectro)	1425,49			
		Máximo	196,31			
	V ₃	Centro	1445,38			
		Amplitude	4324,68			
		Largura a meia altura	30			
		Área	6129,87			
		Banda (espectro)	1444,72			
		Máximo	172,71			