

Obtenção de filme fino absorvedor à base de poliimida e polianilina visando uso como MARE

Luiza de Castro Folgueras Liliana Burakowski Nohara e Mirabel Cerqueira Rezende
Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial / Instituto de Aeronáutica e Espaço / Divisão de Materiais

Resumo — A proposta deste trabalho é o processamento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética via formação de filmes finos, diretamente sobre substratos de nãotecido de poliacrilonitrila, visando aplicação destes filmes, em estruturas metálicas. Formulações à base de matriz de poli(ácido âmico) aditadas com a polianilina, foram preparadas e tratadas termicamente para a obtenção do filme. Os resultados mostram ser possível o uso desta metodologia na obtenção de material absorvedor, apresentando atenuação da radiação incidente de até 99% na faixa microondas de 8 a 12 GHz.

Palavras-chaves — Material absorvedor, polianilina, dielétricos, poli(ácido âmico), filme fino absorvedor.

I. INTRODUÇÃO

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) têm recebido muita atenção nas últimas décadas, devido às crescentes exigências das legislações governamentais no controle dos níveis de radiação eletromagnética emitida por equipamentos eletrônicos e, também, às normas industriais de compatibilidade e interferência eletromagnética, de forma a se ter confiabilidade nos equipamentos eletrônicos [1]. Quando utilizados na área militar são uma importante ferramenta na guerra eletrônica, devido à possibilidade de obter camuflagem de alvos pelo radar, sendo então, cada vez mais necessário o domínio de sua aplicação em sistemas de camuflagem. A demanda pelos MAREs na forma de filmes e tintas vem crescendo de forma que a sua utilização também vai se diversificando em aplicações civis e militares.

Por apresentarem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes aos metais, os polímeros condutores, especialmente a polianilina, podem ser utilizados como centro absorvedor de radiação [1,2]. A associação deste dielétrico à uma matriz polimérica isolante e transparente ao radar, permite conferir características adequadas à absorção da radiação na faixa da banda X do espectro eletromagnético (8 a 12 GHz).

O pré-polímero poli(ácido âmico) (PAA) é um precursor para obtenção das poliimidadas que, por sua vez, são conhecidas por possuírem alta resistência química e excelente estabilidade térmica e adequado para uso como matriz no processamento de MARE [3].

L.C.Folgueras, luiza@ ita.br, Tel +55-12-39476471, L.B.Nohara, liliana.burakowski.nohara@uol.com.br, M.C.Rezende, mirabel@iae.cta.br, Tel. +55-12-39476420, Fax +55-12-39476405.

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. n.º. 301583/2006-4, 150124/2007-4 e 559246/2008-0) e ao Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial pelo apoio que vem recebendo. Obs. os resultados deste artigo são similares ao trabalho do apresentado no CBPol 2009.

Devido a estas características, as poliimidadas são utilizadas como adesivos, filmes, recobrimentos e membranas na indústria aeroespacial, eletrônica e automobilística. A principal limitação de emprego das poliimidadas é devido à reduzida possibilidade de processamento, ocasionado pela sua baixa solubilidade nos solventes orgânicos comuns e suas elevadas temperaturas de transição vítrea e/ou ponto de fusão. Portanto, as poliimidadas são obtidas a partir da sua forma precursora, que facilita o processamento, convertendo-se para a forma imida por meio de um programa de aquecimento ou em alguns casos, por reação química (processo de imidização). Estudos realizados [4] com alguns tipos de PAA, como o dianidrido piromelítico/4,4 oxidianilina, mostram que o solvente n-metil pirrolidona usado em conjunto com esse pré-polímero atua como plastificante, agindo diretamente na cinética de cura do ácido, diminuindo a faixa de temperatura de imidização [5]. Assim, o poli(ácido âmico) pode ser utilizado como matriz no processamento de MAREs; no processo de imidização há formação de uma forte interface pelo favorecimento de ligações químicas e interações físicas entre este e a polianilina [6].

Os materiais utilizados como absorvedores da radiação possuem perdas dielétricas e magnéticas, estas perdas em relação à frequência, são responsáveis pela performance dos absorvedores, promovendo a absorção e espalhamento da energia das ondas eletromagnéticas. Um absorvedor ideal deve possuir uma camada de material com valores numericamente iguais à permeabilidade e permissividade complexa do ar e ainda, apresentar tangente de perdas em uma grande faixa de frequência. A formação de um perfeito casamento de impedância com o ar, permite a radiação incidente penetrar o material sem reflexão e promover rápida atenuação internamente no material.

Os materiais absorvedores podem ser agrupados como ressoantes (ou banda estreita) e banda larga; os ressoantes são mais facilmente encontrados, já os de banda larga, geralmente podem ser feitos, a partir de combinações de diferentes elementos absorvedores de microondas. Basicamente, ambos visam minimizar a reflexão das ondas eletromagnéticas. Os mecanismos de atenuação da energia da onda eletromagnética, que atuam em um centro absorvedor, são muitos e complexos; mas de um modo simplificado pode-se dizer que estes materiais promovem a troca de energia da radiação eletromagnética pela energia térmica, devido às características intrínsecas de determinados componentes, como os polímeros condutores [1,7].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é processar material absorvedor para atuar na faixa microondas, a partir da formação de filmes finos sobre substratos tipo nãotecido

de poliacrilonitrila, promovendo boa adesão da formulação no suporte do MARE.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

A. Processamento do centro absorvedor e do MARE

Para o processamento do MARE foi primeiramente sintetizado o centro absorvedor de radiação, ou seja, o polímero condutor polianilina. Este polímero foi obtido quimicamente [1, 8], a partir da oxidação da anilina pelo agente oxidante persulfato de amônio, em meio ácido (ácido dodecilbenzeno sulfônico), obtendo-se o polímero condutor, em seu estado condutor de eletricidade.

Como matriz do MARE foi utilizado o poli(ácido âmico), precursor da poliimida, sintetizado em escala laboratorial, a partir da reação do PMDA (dianidrido piromelítico) e do p-PDA (p-fenileno diamina), à temperatura ambiente, no solvente n-metil-pirrolidona, sob atmosfera de nitrogênio [3,9,10]. Além de atuar como matriz, o uso do PAA visa promover melhor adesão da formulação do MARE no substrato.

Foi preparado uma formulação contendo 15% (m/m) de polianilina em poli(ácido âmico); a mistura foi submetida à agitação por 30 minutos e, com auxílio de pincel, os substratos de poliacrilonitrila, tipo não tecido, foram impregnados com essa formulação. Os substratos com dimensão de 20 x 20cm foram impregnados com a formulação e, em seguida, transferidas para uma estufa para o tratamento térmico à 100°C, com patamar de 120 minutos, visando a imidização do PAA e formação do filme fino na superfície do substrato.

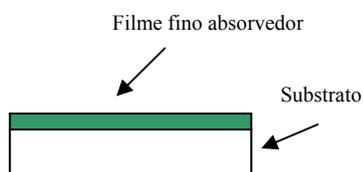


Fig. 1. Esquema da deposição do filme absorvedor no substrato.

B. Avaliação eletromagnética do MARE

A caracterização eletromagnética das amostras foram realizada por medidas de refletividade/absorção da radiação incidente no material utilizando a técnica do arco NRL (*Naval Research Laboratory*) [11,13, 14]. Esta técnica utiliza uma estrutura com formato de arco, em madeira, que permite posicionar antenas (tipo cornetas) que emitem e recebem radiofrequência de 8 a 12 GHz, banda X do espectro eletromagnético. As amostras são posicionadas, no centro de curvatura do arco, sobre um pedestal; e inicialmente, as antenas são colocadas no centro e posição mais alta do arco, que corresponde à 10 graus de incidência da radiação. Visando simular a movimentação do alvo em relação ao radar, foram avaliadas as atenuações da radiação em diferentes ângulos de incidência da onda eletromagnética nos materiais processados; assim, os seguintes ângulos foram

medidos: 15, 20, 25, 30 e 35 graus. Este dispositivo está acoplado a um analisador de espectro da Anritsu (modelo MS 2668C), e a um gerador de frequências, da Agilent Technologies (modelo 83752A). O material de referência usado para a avaliação da eficiência dos MAREs processados, foi uma placa de alumínio, que é 100% refletor ou 0% absorvedor.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Fig. 2 apresenta as curvas relativas às medidas de atenuação da radiação do MARE aplicado nos substratos de poliacrilonitrila, e tratados termicamente, visando a imidização do PAA. A linha preta horizontal, localizada em aproximadamente -53 dB, corresponde à avaliação do material de referência, isto é, o substrato sem aplicação do MARE, posicionado sobre placa metálica de alumínio, que é utilizada nas medidas de refletividade/absorção, sendo esse 100% refletor (0% de absorção). As curvas referentes à placa metálica e ao substrato coincidem, devido ao não tecido de poliacrilonitrila ser transparente às microondas. Pode-se observar que os materiais processados comportam-se como um absorvedor de banda estreita com máximo em 11 GHz; e de modo geral, os materiais processados apresentaram em 8 GHz, atenuação de 10 dB (-63 dB), correspondendo a 90% de absorção da radiação incidente. E em 11 GHz apresentaram absorção de 22 a 27 dB (99,4 a 99,8% de atenuação). A análise destas curvas evidencia que há acréscimo da atenuação da radiação quando o ângulo de incidência da onda no material se afasta da normal; sendo a normal (a onda eletromagnética incide a 90 graus em relação ao material), a situação mais crítica no rastreamento de aeronaves pelo radar.

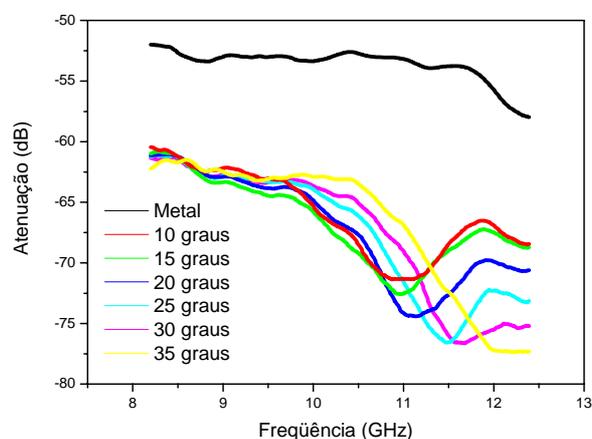


Fig. 1. Avaliação eletromagnética dos materiais processados com o filme fino absorvedor.

Estes resultados de atenuação obtidos, referentes aos substratos processados sob temperatura para a formação do filme, sugerem um aumento na condutividade da polianilina. Este comportamento é sugerido pela presença em maior concentração de grupos carboxílicos oriundos da interação do solvente n-metil pirrolidona com o pré-polímero PAA. Existe ainda, a influência da dopagem da polianilina pelo poli(ácido âmico), observa-se que abaixo da temperatura de imidização do PAA ocorre a dopagem da polianilina e acima ocorre a reação inversa, a desdopagem, isto é, o polímero deixa de ser

condutor. A provável diminuição da condutividade acredita-se estar relacionada à diminuição dos movimentos (relaxação) na geometria estrutural da molécula entre o poli(ácido âmico) e a polianilina, devido à estrutura de natureza rígida, que existe no final da cadeia polimérica dos dois polímeros.

IV. CONCLUSÕES

O material absorvedor dielétrico preparado neste trabalho apresenta características adequadas de manuseio e flexibilidade necessárias de acordo com a que se destinam; e a melhor característica para este dielétrico, é sua baixa massa específica, já que são processados a partir de polímeros.

A atenuação dos materiais processados a partir de impregnação de filme polimérico foi de até 99%, na faixa de frequência de 8 a 12 GHz; esses resultados mostram que a formulação e técnica de processamento são adequadas e eficientes para obtenção de material absorvedor de radiação.

A modificação do ângulo de incidência da onda eletromagnética no material, situação esta real na emissão e recepção dos sinais de radar, aumentam a absorção da radiação microondas, melhorando a eficiência do MARE. O caminho que o máximo ressonante faz em direção às altas frequências, sugere que este material seja também adequado para atuar na banda Ku (12 a 18 GHz).

Uma característica interessante deste MARE dielétrico processado é sua baixa massa específica (inferior a $1,0 \text{ g/cm}^3$), pois absorvedores convencionais à base de ferritas, com valores de absorção em torno de 10 dB, apresentam valores de massa específica entre 4 e 5 g/cm^3 , podendo apresentar valores de até 10 g/cm^3 dependendo da matriz utilizada.

REFERÊNCIAS

- [1] L.C. Folgueras; M.C. Rezende “Multilayer radar absorbing material processing by using polymeric nonwoven and conducting polymer” *Material Research*, vol. 11, no. 3, pp. 245-249, 2008.
- [2] S.M. Lee, *International Encyclopedia of Composites*, New York: VHC Publishers, 1991.
- [3] L.B. Nohara et al. “Síntese de um poli (ácido âmico) para aplicação como interface em compostos termoplásticos de alto desempenho”, *Polímeros n.14*, p.121, 2004.
- [4] M. Konieczny, H. Xu, R. Battaglia, S.L. Wunder, W. Volksen “Curing studies of the meta, para and 50/50 mixed isomers of the ethyl ester of 4,4'-oxydianiline/pyromellitic dianhydride polyamic acid”, *Polymer*, v. 38, n.12, p. 2969-2979, 1997.
- [5] Y.Geng, J. Li, X. Jing, F. Wang “Interaction of N-methylpyrrolidone with doped polyaniline”, *Synthetic Metals*, v.84, p. 97-98, 1997.
- [6] M.G. Han, S.S. Im. “X-ray photoelectron spectroscopy study of electrically conducting polyaniline/polyimide blends”. *Polymer*, v.41, p.3253 – 3262, 2000.
- [7] D.C. Schleher *Electronic Warfare in the Information Age*. London: Artech House, 1999
- [8] L.C. Folgueras, E.L. Nohara, R. Faez, M.C. Rezende “Dielectric microwave absorbing material processed by impregnation of carbon fiber fabric with polyaniline”, *Material Research*, vol. 10, no.1, p. 95-99, 2007.
- [9] M.I. Bessonov; V.A. Zubkov, *Polyamic Acids and Polyimides Synthesis, Transformations and Structure*, Boca Raton: CRC Press, 1993.
- [10] C.E. Sroog “Polyimides” *Progress in Polymer Science*, v. 16, n.4, p.561-694, 1991.
- [11] M.I. Skolnik *Radar Handbook*, New York: McGraw Hill Book Company, 1970.
- [12] C.A. Balanis *Advanced Engineering Electromagnetics*. New York: John Wiley Sons, 1989.
- [13] E.F. Knott; J.F. Schaeffer; M.T. Tuley *Radar Cross Section*, Artech House Inc., New Jersey, 1985.
- [14] J. Prokes, J. Stejskal “Polyaniline prepared in the presence of various acids 2. Thermal stability of conductivity”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, pp. 187-195, 2004.