

Síntese e Caracterização de PAni-DBSA para Utilização como Material Absorvedor de Microondas

Magali Silveira Pinho¹, Wido Schreiner², Roberto da Costa Lima¹, Ana Paula Santiago De Falco¹, Bluma Guenther Soares³, Regina Célia Reis Nunes³,

¹ Instituto de Pesquisas da Marinha, Rua Ipiru, no. 2, Praia da Bica, Jardim Guanabara, Ilha do Governador, R. J.

² Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco J, Av. Horácio Macedo, 2030, R. J.

Abstract— X-Ray Photoelectron Spectroscopy was used to characterize the synthesized polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid (PAni-DBSA). The PAni-DBSA was blended with the elastomeric matrix of polychloroprene (CR) to evaluate the performance as Radar Absorbing Material (RAM). The PAni-DBSA (60:40) composite, 1.50 mm thick, showed a microwave absorption of approximately 99.90 % at 12 GHz (reflectivity value of -30 dB).

Resumo — O polímero condutor sintetizado sob a denominação de polianilina dopada com o ácido dodecilbenzenosulfônico (PAni-DBSA) foi caracterizado pela Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). A PAni-DBSA foi incorporada à matriz elastomérica de policloropreno (CR) para avaliação do desempenho como Material Absorvedor de Microondas (RAM). O compósito 60:40 de PAni-DBSA:CR com 1,50 mm de espessura apresentou uma absorção de aproximadamente 99,90 % (refletividade de -30 dB) em 12 GHz.

Palavras-chaves — PAni-DBSA, RAM, Medidas de refletividade

I. INTRODUÇÃO

O emprego de diferentes materiais, tais como os polímeros condutores, para absorver a radiação eletromagnética na faixa de microondas tem recebido a atenção de centros de pesquisa envolvidos com esta área estratégica [1]. Os polímeros mais estudados para este fim consistem de polipirrol e polianilina dopados. Os materiais dielétricos normalmente utilizados para incorporar estas cargas absorvedoras de microondas são espumas, plásticos e elastômeros. Neste trabalho, a matriz elastomérica escolhida foi o policloropreno (CR), devido à elevada resistência à atmosfera marítima, propiciando sua aplicação sob a forma de revestimento absorvedor de microondas em embarcações navais. O método utilizado nas medidas de refletividade (dB) com base nos valores de permeabilidade e permissividade baseou-se nas linhas de transmissão, sendo conhecido como método de transmissão/reflexão (método T/R), utilizando-se um guia de ondas retangular. Foram realizadas medidas de condutividade elétrica para os compósitos.

A. PARTE EXPERIMENTAL

1) *Síntese de PAni-DBSA*: Os polímeros inicialmente obtidos com a denominação de cloridrato de esmeraldina (PAni-HCl) foram resultantes do acoplamento oxidativo do tipo 1,4- de moléculas monoméricas de anilina (Ani), iniciado pelo emprego de persulfato de amônio em presença de ácido clorídrico. A PAni-HCl foi convertida na respectiva base de esmeraldina (EB) pela reação de neutralização com solução 0,1M de hidróxido de amônio, sob agitação por 24 h. Em seguida, a EB foi redopada com solução 1,0M de DBSA, resultando na obtenção de PAni-DBSA.

2) *Caracterização de PAni-DBSA*: Foram utilizados os espectrômetros fotoeletrônicos de Raios-X (XPS) Kratos, modelo XSAM-800 para a amostra de EB e o ESCA 3000 da VG Microtech para a PAni-DBSA. A amostra de EB foi degaseificada por apenas 15 min enquanto a PAni-DBSA foi submetida por 8 h ao processo de degaseificação, tornando-a mais limpa para a fonte de raios-X.

3) *Medidas de condutividade*: Para avaliação das propriedades elétricas foram realizadas medidas de condutividade superficial pelo método padrão 4 pontas e de condutividade volumétrica pelo emprego de célula resistiva HP 16008A.

4) *Obtenção dos compósitos poliméricos*: As amostras de PAni-DBSA foram misturadas, em adição aos agentes de vulcanização, com o CR resultando nas composições percentuais em massa 50:50 e 60:40 de PAni-DBSA:CR (% em massa).

As misturas físicas foram realizadas em um misturador de cilindros Berstoff à temperatura ambiente e com velocidades de 22 e 25 rpm (anterior e posterior), de acordo com os procedimentos clássicos empregados pela indústria de borracha. As blendas foram moldadas por compressão a 150 °C e 6,7 MPa. Os corpos de prova foram obtidos sob a forma de tapetes vulcanizados, com dimensões de 4,0 x 4,0 cm e espessuras de 1,50 mm.

B. RESULTADOS

As Figs 1 e 2 apresentam os espectros de XPS de nitrogênio N(1s) para a base de esmeraldina (EB) e para a PAni-DBSA, respectivamente.

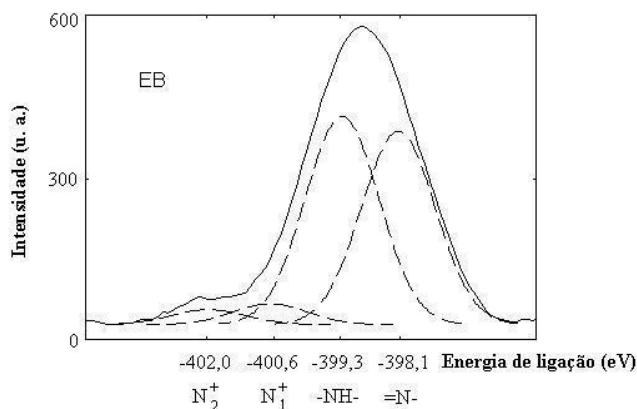


Fig. 1: Espectro de XPS de nitrogênio N(1s) para a EB.

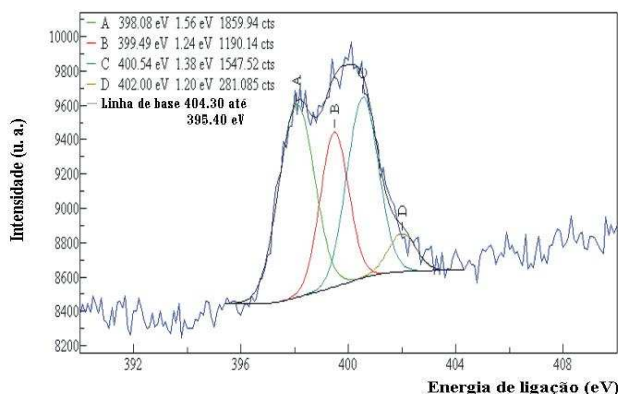


Fig. 2: Espectro de XPS de N (1s) para a PANi-DBSA (1,0M), onde (A) = N-, (B) -NH-, (C) N₁⁺ e (D) N₂⁺.

A Tabela I apresenta os dados fornecidos pela análise de XPS, pela deconvolução do espectro de N(1s) para EB e PANi-DBSA (1,0M).

TABELA I- Caracterização de EB e PANi-DBSA através da linha de N(1s).

Composição Superficial (%) - Componentes de N 1s									
Amostra	C	O	N	=N-	-NH-	N ₁ ⁺	N ₂ ⁺	Cl	S
EB	85,0	3,5	11,0	41,0	51,0	6,0	0,2	0,4	-
PANi-DBSA	65,4	25,3	5,7	38,1	24,4	31,7	5,8	-	3,7

O maior tempo de degaseificação para a amostra de PANi-DBSA pode ter acarretado no desaparecimento de Cl, como contaminante.

A razão C/N para a amostra de EB apresentou um valor experimental (7,76) superior ao valor teórico (6,00), devido ao menor percentual de N, decorrente do aparecimento de O como contaminante (H₂O). O percentual atômico (% at de 3,5) obtido para o elemento químico O, corresponde à diferença observada entre os valores teórico (14,3) e experimental (11,0) para o % at de N.

A Fig. 1 ilustra a deconvolução do espectro de XPS de N (1s) para a EB, indicando a presença de 2 picos principais

com energias de ligação em 398,1 e 399,3 eV, correspondentes aos nitrogênios imínicos (=N-) e amínicos (-NH-), semelhantes em intensidades, consistentes com o grau de oxidação de 0,50 para a EB.

A presença residual de unidades protonadas (N₁⁺ e N₂⁺), ilustradas sob a forma de caudas com elevada energia de ligação, indica uma desprotonação incompleta da PANi-HCl, na etapa de neutralização, confirmada pela presença de Cl (% at de 0,4).

Conforme o esperado, com a dopagem com DBSA foi observado um aumento do teor de nitrogênios positivos. Os valores experimentais para as razões C/N e S/N foram de 11,5 e 0,64, enquanto os valores teóricos correspondem a 15,0 e 0,5, respectivamente. Considerando-se que o % at de N apresentou um valor experimental (5,7) bem próximo ao teórico (5,5), a redução na razão atômica C/N para a PANi-DBSA pode ser atribuída ao menor % at de C obtido. A redução deste % at pode ser atribuída ao elevado aumento do percentual de O, decorrente da provável formação de ligações de hidrogênio com a água. O valor de 38,1 correspondente ao % at de nitrogênios imínicos (=N-) foi satisfatório, quando comparado com o valor de 41,0 obtido para a EB.

O percentual teórico de S da PANi-DBSA é de 6,31 %, assumindo-se que cada átomo de S tenha sido ligado a um nitrogênio imínico. O valor obtido correspondente à metade.

O grau de dopagem obtido pela técnica de XPS correspondeu a 0,38, corroborando a menor força como base dos N amínicos em relação aos imínicos.

Os valores de condutividade volumétrica e superficial para as amostras de PANi-DBSA corresponderam a 1,0 x 10⁻³ e 3,1 x 10⁻³ S/cm, respectivamente, corroborando a eficácia dos 2 métodos em adição à homogeneidade das amostras analisadas. O emprego de moléculas maiores como dopantes confere maior solubilidade e estabilidade térmica, embora promova uma redução nos valores de condutividade elétrica (condutividade superficial de PANi-HCl: 6,3 x 10⁻² S/cm).

Para as medidas de absorção de microondas foram obtidos compósitos de EB e PANi-DBSA com o elastômero policloropreno (CR) com composições percentuais em massa 50:50 e 60:40. Os valores de condutividade encontram-se ilustrados na Tabela II.

TABELA II- Condutividade elétrica para os compósitos de PANi-DBSA(1,0 M):CR.

Composição % em massa PANi-DBSA (1,0 M):CR	Condutividade elétrica (S/cm)	
	Volumétrica	Superficial
50:50	1,3 x 10 ⁻¹⁰	2,4 x 10 ⁻¹⁰
60:40	1,2 x 10 ⁻⁶	2,1 x 10 ⁻⁶

O compósito 60:40 de EB:CR apresentou o valor de 8,7 x 10⁻¹² S/cm para a condutividade volumétrica e de 9,7 x 10⁻¹² S/cm para a condutividade superficial, característicos de material isolante.

O compósito 60:40 de PANi-DBSA(1,0M):CR apresentou um aumento de 4 ordens de grandeza nos valores de condutividade.

A Fig. 3 ilustra a curva de refletividade para o compósito de EB:CR (60:40), com espessura de 1,50 mm.

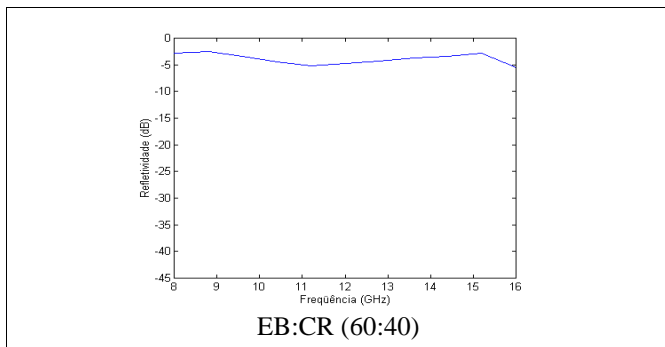


Fig. 3: Curva de refletividade para o compósito EB:CR (60:40) com espessura de 1,50 mm.

Conforme ilustra a Fig. 3, o compósito utilizando a polianilina sob a forma desprotonada (EB) não apresentou um bom desempenho como RAM, devido aos baixos valores de condutividade elétrica.

A Fig. 4 apresenta as curvas de refletividade para os compósitos de PANi-DBSA(1,0M):CR, com espessuras de 1,5 mm.

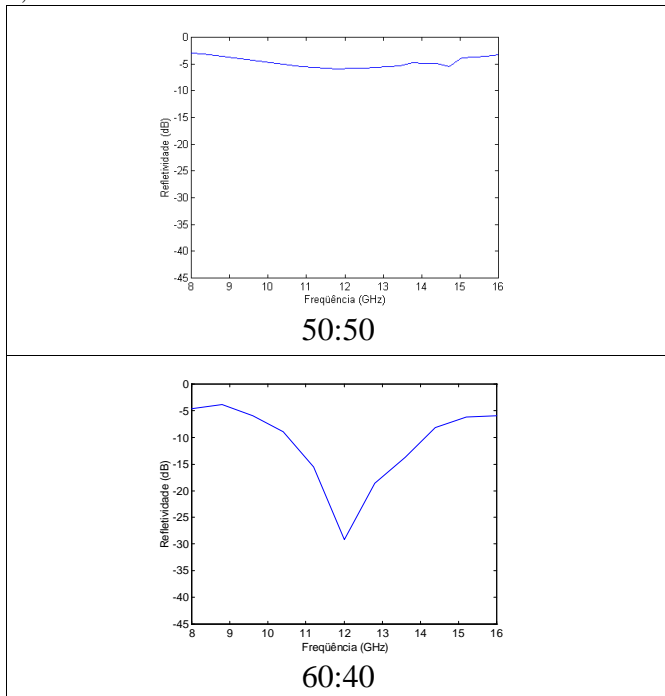


Fig. 4: Curvas de refletividade para os compósitos de PANi-DBSA(1,0M):CR, com espessuras de 1,50 mm.

Pelos resultados obtidos pode ser observado que a composição 60:40 de PANi-DBSA(1,0M):CR apresentou o melhor desempenho como RAM, com absorção de microondas de aproximadamente 99,90 % em 12 GHz.

C. CONCLUSÕES

A técnica de XPS foi importante para constatar que a etapa de neutralização da PANi-HCl com NH₄OH (1,0 M) não foi muito eficiente, pois foi detectada a presença de Cl (% at de 4,0). Esta técnica também foi de grande valia para comprovar a eficácia da dopagem com o DBSA, ilustrada pela deconvolução da linha de N 1s, evidenciando a presença das unidades protonadas (N₁⁺e N₂⁺). O grau de dopagem para a

PAni-DBSA correspondeu a 0,38, inferior ao valor teórico de 0,50. Tal diferença foi corroborada pelos valores mais baixos de condutividade em relação à PANi-HCl (condutividade superficial de $6,3 \times 10^{-2}$ S/cm), que pode ser atribuída ao maior tamanho do contra-íon dopante.

O compósito 60:40 de PANi-DBSA apresentou o melhor desempenho como RAM para a banda-X, com absorção de microondas de aproximadamente 99,90 % em 12 GHz.

REFERÊNCIAS

- [1] G. M. Nasr, H. M. Osman, M. Abu-Abdeen, A. I. Aboud, " On the percolative behavior of carbon black-rubber interlinked systems", *Polymer Testing*, vol. 18, pp. 483-493, 1999.
- [2] M. S. Pinho, *Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética em Matrizes de Policloropreno*, 1^a ed., Brasília: Comissão de Relações Exteriores e de Defesa Nacional da Câmara dos Deputados, 2006, pp. 181-185.
- [3] J. Yue, A. J. Epstein, "XPS study of self-doped conducting polyaniline and parent system", *Macromolecules*, vol. 24, pp. 4441-4445, 1991.
- [4] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, H. S. Woo, D.B. Tanner., A. F. Richter, M. Angelopoulos, W.-S. Huang, A. G. MacDiarmid, " Insulator to metal transition in polyaniline:effect of protonation in emeraldine", *Synthetic Metals*, vol. 21, pp.63-70, 1987.