

Estudo Reológico de Tintas de Poliuretano Contendo PANi-DBSA Aplicadas como Materiais Absorvedores de Microondas (8-12 GHz)

Rogério S. Biscaro, Edson C. Botelho
ITA, Centro Técnico Aeroespacial

Marta F. K. Takahashi
IAE, Centro Técnico Aeroespacial

Roselena Faez
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, UNIVAP

Mirabel C. Rezende
IAE, Centro Técnico Aeroespacial

Resumo: Neste trabalho preparou-se tintas condutoras baseadas em blendas de poliuretano contendo polianilina em diferentes proporções. Estudou-se as influências do método de dopagem da polianilina (PANi) e do tempo de processamento da mistura no comportamento reológico da tinta. Verificou-se que a dopagem, com o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), por processamento reativo (PANi-DBSA-pr) afetou, de maneira mais acentuada, a viscosidade da tinta devido, principalmente, ao excesso de ácido dopante presente nessa amostra. Esse efeito foi observado pelas análises reológicas devido às alterações nos valores de viscosidade complexa, controlando-se o tempo de repouso das misturas. Medidas espectrofotométricas na região do infravermelho foram realizadas para verificar a ocorrência de interações entre os componentes da mistura (o poliuretano e a polianilina), constatando-se que, possivelmente, não ocorreram ligações químicas, mas somente interações físicas. Observou-se também que, amostras contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr absorveram aproximadamente 48% da radiação eletromagnética incidente (8-12 GHz), indicando a viabilidade do uso desta tinta como material absorvedor de radiação.

Palavras-chave: *Materiais absorvedores de microondas, tintas condutoras, polianilina, poliuretano, reologia, FTIR.*

Rheological Study of Paints Based on Polyurethane and PANi-DBSA and its Application as Microwave Absorbing Materials (8 – 12 GHz)

Abstract: In this work, conducting paints based on blends of polyurethane and polyaniline in different proportions were prepared. The effects of both, polyaniline doping method and the blend processing time on the paint rheological behavior were evaluated. It was observed that the doping of the polyaniline with dodecylbenzene sulphonic acid (DBSA) by reactive processing (PANi-DBSA-pr) altered the paint complex viscosity due to the excess of the DBSA used in that doping process. This effect was observed during the rheological analyses by controlling the resting time of the prepared samples. FTIR analyses were carried out to verify possible interactions among the components of the mixture (polyurethane and polyaniline), suggesting that no chemical reactions occurred, but only physical interactions. It was also observed that samples containing 15% (w/w) of PANi-DBSA-pr attenuated nearly 48% of the incident electromagnetic radiation, at around 11-12 GHz, showing the applying potential of this paint as radar absorbing material.

Keywords: *Microwave absorbing materials, conducting coating, polyaniline, polyurethane, rheology, FTIR.*

Autor para correspondência: Mirabel C. Rezende, CTA/IAE, Divisão de Materiais, Praça Marechal-do-Ar Eduardo Gomes, 50, CEP: 12288-904, São José dos Campos, SP. E-mail: mirabel@iae.cta.br

Introdução

Os materiais condutores e semicondutores têm sido extensivamente utilizados na área de microeletrônica, especificamente no processamento de informações, na interconexão de circuitos integrados, na proteção contra descargas eletrostáticas e na blindagem de interferência eletromagnética de equipamentos eletroeletrônicos^[1].

Os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs) oferecem uma ampla versatilidade de aplicações tecnológicas, sendo que cada tipo de aplicação requer dos PCI certas propriedades específicas, tais como: condutividade do polímero puro ou de sua blenda; propriedades eletroquímicas (oxi-redução); formação de um estado excitado do polímero e a morfologia/microestrutura do polímero^[2].

Há algumas décadas a utilização comercial dos PCIs encontrava-se limitada devido às dificuldades de processamento, aos inadequados valores de propriedades mecânicas dos produtos obtidos e à insolubilidade desses polímeros na maioria dos solventes disponíveis^[3,4]. Apesar de vários trabalhos na literatura abordarem a solubilidade dos polímeros condutores, pelo uso de ácidos protônicos funcionalizados e solventes específicos, o inconveniente da evaporação desses ainda é considerado um grande problema tecnológico e, principalmente, ambiental^[3,5,6]. Dessa forma, a preparação de blendas e/ou compósitos com polímeros isolantes é um caminho ainda hoje muito usado quando se visa a utilização de polímeros condutores^[7]. Várias técnicas são utilizadas, tais como: evaporação de solução que contém os componentes da mistura^[8,9], obtenção do polímero condutor, por polimerização química^[10] ou eletroquímica^[11,12], na presença de determinada matriz polimérica ou, ainda, por mistura mecânica usando uma câmara de mistura (tipo Brabender) ou extrusoras^[13].

Em muitas aplicações é necessário o uso de polímeros isolantes como, por exemplo, na preparação de blendas para uso como tintas condutoras. O poliuretano (PU) tem sido aplicado como revestimento e suas blendas com polímeros condutores têm sido estudadas, destacando-se dentre os PCIs utilizados a polianilina (PANi), devido à sua facilidade de preparação, estabilidade química ao ar e à umidade no estado condutor e, principalmente, ao baixo custo^[14-16].

Yang S. M. e Lee H. L.^[17] estudaram a condutividade e a morfologia de blendas de PU com PANi

dopada com poliácidos obtidos em meio aquoso. Ho K. S. et al^[18] analisaram os efeitos da introdução de PDSA (ácido fenileno diaminossulfônico) como um extensor de cadeia para o PU em blendas contendo PANi, observando uma alteração na condutividade das blendas contendo o PDSA. Spirková M. et al^[19] estudaram a orientação da PANi e a condutividade em compósitos anisotrópicos de PU/PANi, verificando que a condutividade do compósito aumentava significativamente na direção paralela à orientação das cadeias da PANi.

As tintas condutoras são muito utilizadas como recobrimentos anticorrosivos. A obtenção desses recobrimentos foi impulsionada pelas necessidades tecnológica e econômica em minimizar as perdas de materiais metálicos, como ferro, aço, cobre e prata, com a corrosão. Na década de 90 problemas decorrentes da corrosão causaram um prejuízo de, aproximadamente, 121 milhões de dólares anuais, sendo que metade da produção de ferro foi utilizada na reposição e em reparos de peças deterioradas^[20]. O estudo de sistemas que reduziam a corrosão em metais, utilizando revestimentos à base de PCI começou por volta da década de 80 com DeBerry^[21]. O revestimento era obtido pela deposição de uma camada de PANi em substratos metálicos via síntese eletroquímica. Em 1988, a empresa Ormecon Chemie obteve os primeiros resultados de recobrimentos anticorrosivos, baseados em tintas contendo PANi dopada em dispersão^[22,23].

Atualmente, alguns projetos estão sendo desenvolvidos na Universidade de Wollongong (Intelligent Polymer Research Institute) pelo grupo de pesquisa do professor Gordon Wallace, em conjunto com o Departamento de Defesa dos EUA, visando a obtenção de materiais anticorrosivos, tipo tintas, para aplicação em aeronaves da Força Aérea Americana^[24]. Talo et al^[25,26] observaram que recobrimentos de resina epóxi com PANi, dopada com ácido canfor-sulfônico (CSA) via métodos eletroquímicos, têm uma grande eficiência na proteção contra corrosão de aços. Outro tipo de aplicação de revestimentos de resina epóxi e de PU contendo PANi foi estudado por Wang et al^[27], que avaliaram tintas de aplicação marítima para evitar o acúmulo de resíduos e de organismos vivos no corpo de embarcações, contribuindo, assim, para a economia de combustível. Além de minimizar os efeitos anteriormente mencionados, esses autores observaram que utilizando tintas ou

revestimentos contendo PANi conseguiam substituir os materiais convencionais utilizados no tratamento de superfícies, que continham elementos tóxicos como os íons crômio.

Os PCIs oferecem, também, uma nova alternativa na área de proteção contra descargas eletrostáticas, apresentando numerosas vantagens sobre os materiais convencionalmente utilizados, como a facilidade da modulação e o controle da condutividade, a estabilidade e a facilidade de processamento em comparação com os condutores iônicos convencionais^[1]. Trabalhos na literatura^[28,29] relatam revestimentos utilizando blendas de PANi, em dispersão com polímeros termoplásticos e termorrígidos, que apresentam excelentes propriedades como dissipadores eletrostáticos, viabilizando a sua utilização na proteção de dispositivos eletrônicos. A condutividade requerida desses materiais para uso como sistemas antiestáticos encontra-se em torno de 10^{-6} a 10^{-5} S/cm^[30]. Alguns materiais utilizando politiofeno ou PANi dopada já estão sendo adicionados em embalagens de sistemas eletrônicos^[1].

O uso de PCIs na formulação de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) tem sido realizado por deposição ou por mistura em um material suporte (matriz polimérica). Os MARE são baseados na combinação de compostos com características magnéticas e dielétricas particulares.

Apesar de poucos trabalhos serem relatados na literatura sobre o uso de polímeros condutores em absorvedores de radiação eletromagnética muitos esforços têm sido realizados para a compreensão das propriedades elétricas e magnéticas em função da rota de síntese (química e eletroquímica), tipo de dopante (ácidos orgânicos e inorgânicos), nível de dopagem e pH do meio reacional^[31-37]. Yoshino et al^[38] foram os primeiros autores a reportarem o uso de PCIs, o polipirrol, em aplicações eletromagnéticas.

Olmedo et al^[39] estudaram alguns tipos de blendas de polímeros condutores, polipirrol, politiofenos e polianilina em diferentes substratos (matrizes) para aplicação como MARE. Esses pesquisadores constataram a dependência e a variação da permissividade (ϵ_r' , ϵ_r'') dos polímeros condutores e de algumas de suas blendas com a frequência. Hourquebie et al^[40] verificaram que as propriedades eletromagnéticas, nas faixas de microondas e óptica, das blendas de polianilina e de politiofeno dependem das características estruturais (presença de defeitos de cadeia,

tamanho da cadeia polimérica, cristalinidade) e, também, de parâmetros das técnicas de processamento.

O uso de materiais dielétricos, obtidos pela dispersão de cargas condutoras (negro de fumo, grafite, fibras metálicas e polímeros condutores) em matrizes poliméricas, requer o controle de algumas condições de preparação. A dispersão da carga na matriz é a principal variável, uma vez que pode mudar as propriedades finais do material devido às diferentes formas de agregação das partículas sendo que, a função das partículas condutoras está associada ao controle da transferência eletrônica interpartículas^[39]. Considerando-se essa variável, faz-se necessário o estudo e o controle minucioso das propriedades reológicas desses materiais.

As propriedades reológicas de tintas são especialmente complexas em virtude da variedade de materiais utilizados na sua composição, o que torna o seu estudo reológico uma preciosa ferramenta na predição de propriedades viscoelásticas dos componentes envolvidos, permitindo a obtenção de formulação otimizada de tintas e o aprimoramento das propriedades específicas desejáveis à sua manufatura e transferência^[41,42]. Nas condições de uso, as tintas normalmente apresentam baixa viscosidade, estando prontas para umectar os espaços vazios existentes entre as cerdas de um pincel ou penetrar nas porosidades superficiais de um rolo onde se fixará. A preocupação em tentar controlar a espessura e a viscosidade ideais, além de ajustar as propriedades de fluxo, cor, poder de cobertura e de enchimento (rugosidade e textura da superfície), visa garantir o resultado final desejado na aplicação do produto^[41].

O objetivo deste trabalho é o estudo reológico de tintas à base de uma matriz isolante de poliuretano aditada com o polímero condutor PANi, visando o monitoramento da processabilidade e da aplicação destas tintas. Em função dos resultados de viscosidade obtidos, algumas formulações foram selecionadas e caracterizadas via análises de espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) e medidas de absorção da radiação eletromagnética na faixa de 8 a 12 GHz.

Experimental

Síntese da polianilina

A polimerização da anilina foi realizada quimicamente pela oxidação do monômero, utilizando-se uma

solução oxidante de perssulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, em meio ácido de HCl (aq) (1,0 mol/L). As concentrações de anilina e de perssulfato utilizadas foram calculadas a partir da constante $k^{[43]}$, que relaciona o número de oxidação (Nox) e a quantidade de moles (n) do monômero (n_{mon}) e do oxidante (n_{oxid}) entre si, como ilustrado pela equação 1, a seguir.

$$k = \frac{Nox_{mon} \cdot n_{mon}}{Nox_{oxid} \cdot n_{oxid}} \quad (1)$$

Utilizou-se $k = 0,8$; $Nox_{mon} = 2,5$ e $Nox_{oxid} = 2,0^{[43]}$.

O pó obtido – PANi-HCl - foi neutralizado com uma solução de NH_4OH (1,0 mol/L) para se obter a base-esmeraldina^[44]. A dopagem da PANi base esmeraldina em meio do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) foi realizada por dois métodos diferentes como descrito a seguir:

Método I – dopagem em solução (PANi-DBSA-s): mistura da PANi base esmeraldina com solução aquosa do DBSA (1,0 mol.L⁻¹), considerando-se a razão molar de 1:2 de PANi:DBSA, sob agitação constante durante 24 h. O material foi filtrado, lavado com solução alcoólica (de água/etanol, 50/50 %v/v) e seco em estufa (60 °C) até massa constante.

Método II – dopagem por processamento reativo (PANi-DBSA-pr): mistura da PANi base esmeraldina com o ácido DBSA (razão molar 1:3) no misturador acessório do Haake Rheocord 600 a 150 °C, 50 rpm e 30 min^[44,45].

Formulações

As tintas de poliuretano (PU) com a PANi-DBSA-S e a PANi-DBSA-pr foram obtidas por mistura mecânica (1500 rpm) do PU Sparlack da Ypiranga, utilizado como matriz, contendo 1, 5, 10, 15 e 20% (m/m) de PANi-DBSA-pr. Outras amostras de tintas foram, também, preparadas contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-s.

Aplicação

As formulações de PU aditadas com 15% (m/m) de PANi-DBSA-s e com PANi-DBSA-pr, separadamente, foram agitadas a 1500 rpm durante 70 min, sendo em seguida aplicadas com um rolo convencional de pintura em placas de alumínio 2024. Foram aplicadas duas demãos da mesma formulação para cada placa, com um intervalo de aproximadamente 5 h entre cada demão. Após a aplicação, as placas

foram deixadas em temperatura ambiente por 5 h e depois levadas em estufa (60 ± 1°C), para a eliminação de solventes e a finalização da cura da resina, até atingirem massa constante. Os filmes das formulações apresentaram uma espessura média de 1,6 ± 0,1 mm.

Análise reológica

As análises reológicas foram realizadas pelo uso de um reômetro da Rheometric Scientific modelo SR5, com tensão controlada e pratos paralelos. Os parâmetros de análise utilizados foram: gap = 1,0 mm, frequência = 10 rad/s e tensão = 10 Pa. Foram analisadas as misturas recém-preparadas contendo 1, 5, 10, 15 e 20% (m/m) de PANi-DBSA-pr.

Foram feitos, também, ensaios reológicos em função do tempo de preparação da mistura (tinta), ou seja, as formulações de PU contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr e 15% (m/m) de PANi-DBSA-s, separadamente, foram deixadas previamente em repouso por diferentes períodos de tempo: 20, 40, 70, 110, 160, 220 e 300 min.

Análise por microscopia óptica

Placas de alumínio recobertas com tintas de PU contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr e 15% (m/m) de PANi-DBSA-s, separadamente, foram analisadas utilizando-se um estereoscópio da Zeiss Germany, modelo Stemi SV11, com ampliação de 10x.

Medidas de condutividade

Medidas de condutividade elétrica das amostras de PANi-DBSA-pr, PANi-DBSA-s e das tintas de PU contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr e 15% (m/m) de PANi-DBSA-s, separadamente, foram realizadas utilizando-se um medidor de condutividade quatro pontas Cascade Microtech C4s-64, acoplado a uma fonte Keithley 236, um multímetro e um amperímetro, seguindo procedimento descrito na literatura^[46].

Análise por FTIR

As análises espectrofotométricas na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 2000 com transformada de Fourier, nas seguintes condições: região de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, ganho 1 e 40 varreduras. As amostras foram submetidas a diferentes técnicas de preparo e de análise, como descritas a seguir, para melhorar a obtenção e o entendimento dos resultados.

- PANi-DBSA-pr – primeiramente a amostra foi analisada como obtida (sem tratamento) pela técnica de pastilha de KBr (denominada IR/P/Br). Uma outra porção da amostra foi tratada com acetona e a parte insolúvel foi submetida a uma pirólise e analisada como um filme líquido espalhado sobre um cristal de KBr (suporte) com o auxílio de uma lamínula de vidro (denominada de filme líquido com auxílio de lamínula IR/FL/L).
- PU - foi analisado sem tratamento por espectrofotometria no infravermelho com detecção fotoacústica (IR/PAS) e, após pirólise da parte insolúvel em acetona, por IR/FL/L.
- Tinta de PU com 15% de PANi-DBSA-pr – foi analisada sem tratamento, por espectrofotometria no infravermelho com detecção fotoacústica (IR/PAS) e, após pirólise da parte insolúvel em acetona, por IR/FL/L.

Medidas de refletividade

As medidas de refletividade foram realizadas para as amostras de PU com 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr e com 15% (m/m) de PANi-DBSA-s, em guia de ondas, utilizando-se um gerador de sinais da Agilent Technologies 83752A (Synthesized Sweeper) e um analisador de redes HP 70000 na faixa de frequências de 8,0 a 12,0 GHz.

Resultados e Discussão

A variação da viscosidade complexa (η^*) da matriz de PU em função do tempo de repouso encontra-se representada na Figura 1. Verifica-se uma pequena alteração da viscosidade das amostras

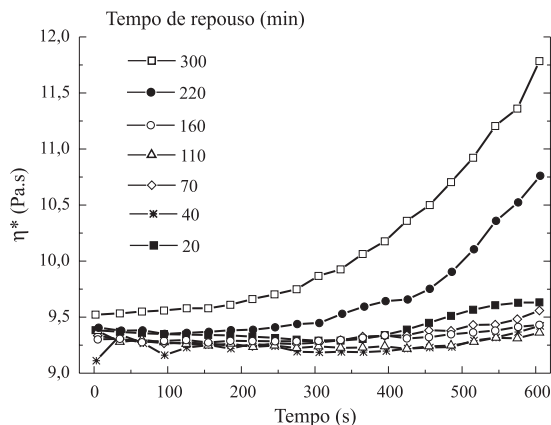
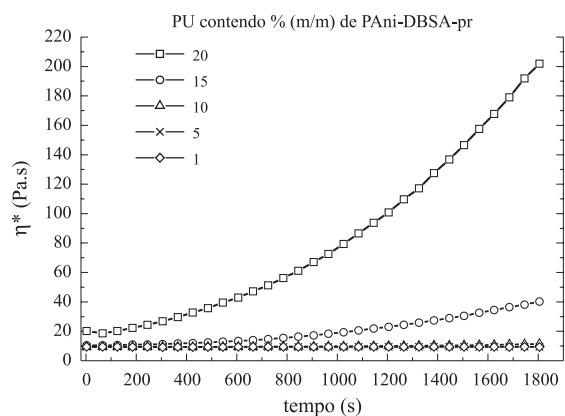


Figura 1. Evolução da η^* do PU, submetido previamente a diferentes tempos de repouso, em função do tempo de análise.

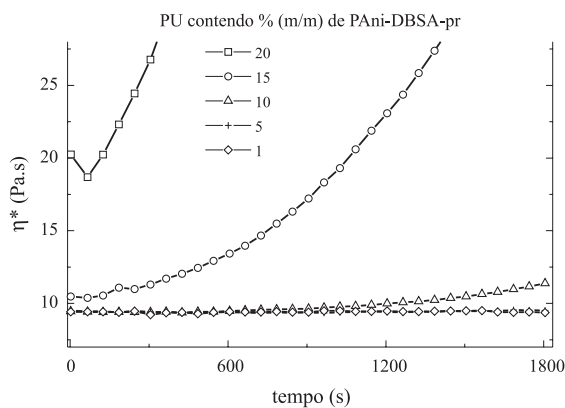
(9,0 - 12,0 Pa.s) que ficaram em repouso nos tempos de 220 e 300 min. Essa variação é atribuída ao início do processo de cura e à eliminação (por evaporação) dos solventes presentes na matriz de PU. Segundo o fabricante, o PU utilizado possui cerca de 58% (em volume) de solventes em sua formulação^[47].

As Figuras 2(a) e 2(b) ilustram a variação de η^* para as formulações recém-preparadas contendo 1, 5, 10, 15 e 20% (m/m) de PANi-DBSA-pr em função do tempo de análise. Neste caso, observou-se um aumento significativo na viscosidade das formulações contendo concentrações de PANi-DBSA-pr acima de 15% (m/m), o que pode, eventualmente, implicar em dificuldade da aplicação destas formulações. Nas formulações aditadas com menores teores do polímero condutor, 1, 5 e 10% (m/m) de PANi-DBSA-pr, os valores de η^* não variaram significativamente, predominando as características viscosimétricas da matriz de PU, Figura 1.

Baseado nestes gráficos de η^* foi verificado que a formulação de PU contendo 15% (m/m) de PANi-



(a)



(b)

Figura 2. (a) Evolução da η^* das tintas de PU aditadas com 1, 5, 10, 15 e 20% (m/m) PANi-DBSA-pr em função do tempo de análise; (b) ampliação da Figura 2(a) para melhor visualização dos valores de viscosidade.

DBSA-pr não apresenta uma variação tão acentuada de viscosidade em função do tempo de análise, como observado para a formulação contendo 20% (m/m), garantindo as características da tinta por um maior período de tempo e, conseqüentemente, as características finais desejadas da pintura. Sendo assim, foi escolhida a concentração de 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr para ser testada como MARE.

Os resultados dos ensaios reológicos da amostra de PU aditada com 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr, submetida a diferentes tempos de repouso, estão mostrados na Figura 3. Verifica-se que o aumento do tempo de repouso provoca um significativo aumento do valor de η^* (de 9,00 a 250 Pa.s) no tempo de análise igual a 0 s, sendo mais acentuado para as amostras que permaneceram em repouso por períodos superiores a 110 min. Este aumento considerável na viscosidade em função do tempo de repouso afeta a aplicabilidade da

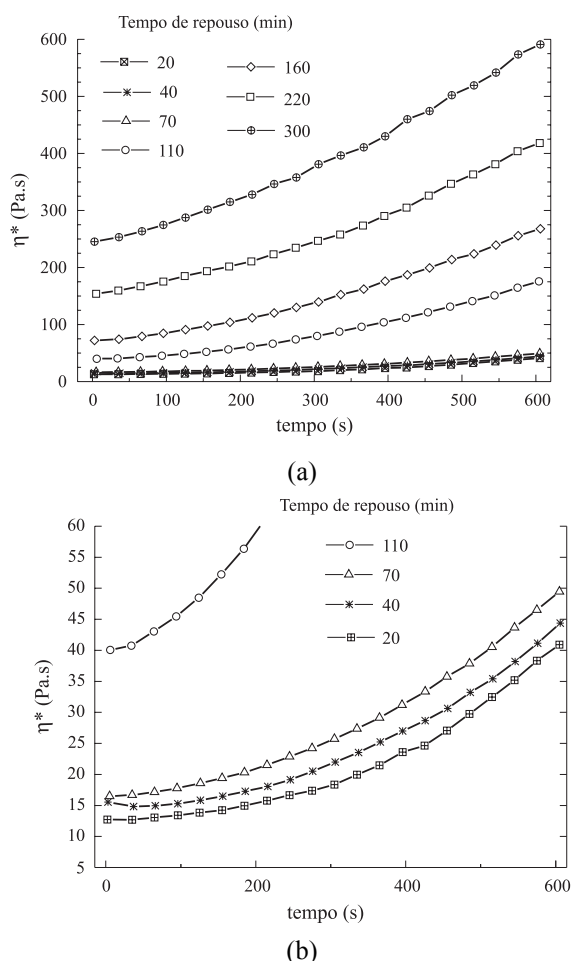


Figura 3. (a) Variação da η^* das formulações de tintas contendo PU aditado com 15% (m/m) PANi-DBSA-pr em função do tempo de análise; (b) Ampliação para melhor visualização da variação das η^* com os menores tempos de repouso (20, 40, 70 e 110 min).

tinta, podendo deixar o recobrimento (filme) da formulação mais heterogêneo e espesso.

A Figura 4 apresenta a variação da η^* da formulação de PU com 15% (m/m) de PANi-DBSA-s em função do tempo de análise. O aumento mais significativo de η^* somente para tempos de repouso superiores a 160 min indica que esse método de dopagem da PANi (PANi-DBSA-s) afeta com menor intensidade as propriedades reológicas da matriz de PU, em comparação à formulação com PANi-DBSA-pr.

O aumento mais rápido da viscosidade (η^*) das formulações contendo a PANi-DBSA-pr foi melhor investigado via análises FTIR, verificando se estaria ocorrendo alguma interação química entre a matriz de PU e a PANi-DBSA-pr. A Figura 5 mostra os espectros obtidos para a PANi-DBSA-pr como obtida (sem tratamento) e após pirólise (da parte insolúvel em acetona), e suas principais absorções. Na análise FTIR a pirólise é usada com o objetivo de promover a quebra parcial da amostra. Em polímeros, essa técnica pode levar à regeneração de alguns de seus precursores (monômeros) ou de seus derivados^[48]. Assim, nas amostras de PANi-DBSA-pr e nas tintas de PU contendo PANi-DBSA-pr a pirólise pode regenerar precursores tanto do PU quanto da PANi-DBSA-pr.

As principais absorções para a PANi-DBSA-pr estão em torno de 1600 – 1100 cm^{-1} - referentes às absorções dos anéis quinônicos (Q) da polianilina - $\nu\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ - correspondendo à estrutura bipolaron da cadeia^[49,50]; e às dos anéis benzênicos (B), $\nu\text{N}-\text{B}-\text{N}$. As principais absorções observadas para esta amostra estão apresentadas na Tabela 1. Pode-se observar que após o processo de pirólise, o espectro da PANi-DBSA-pr

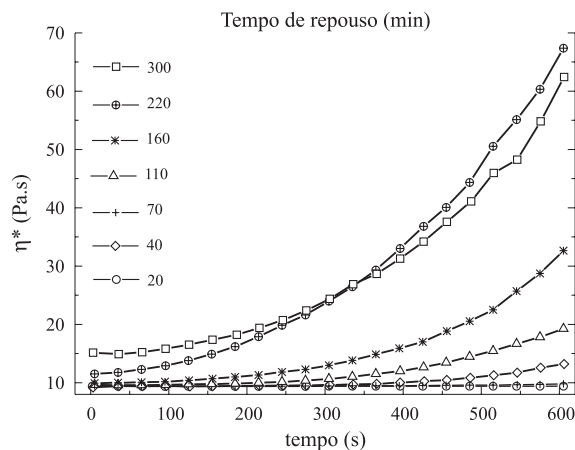


Figura 4. Variação da viscosidade complexa da formulação de PU contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-s, com diferentes tempos de repouso, em função do tempo de análise.

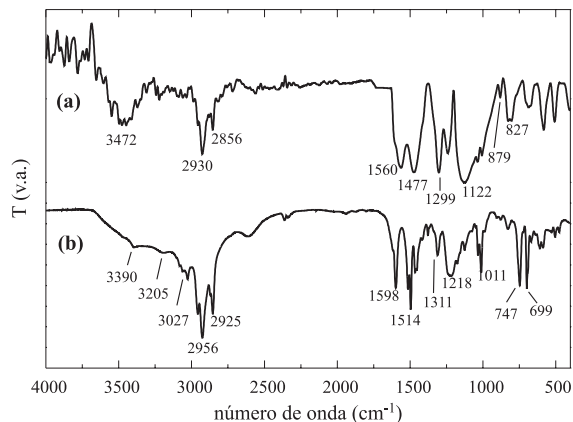


Figura 5. Espectros FTIR obtidos para a PANi-DBSA-pr, (a) sem tratamento (IR/P/KBr); e (b) após pirólise da parte insolúvel em acetona (IR/FL/L).

apresenta absorções que podem ser associadas ao DBSA (em 2956, 2925 e 2854 cm^{-1} a νCH_3 e CH_2 ; 1465 cm^{-1} a δCH_3 e CH_2 ; 1311, 1218, 1174, 1034 cm^{-1} a $\nu\text{S}=\text{O}$ de ácido sulfônico e νSO_3 de sais de ácido sulfônico e 877 cm^{-1} a $\nu\text{S}-\text{O}$) e a compostos aromáticos do tipo anilina e p-fenilenodiamina e seus sais, que são precursores da PANi (em 3391 e 3320 cm^{-1} a $\nu\text{N}-\text{H}$ e $\text{O}-\text{H}$; 1597, 1514, 1505 e 1495 cm^{-1} a $\nu\text{C}=\text{C}$ de aromático e $\delta\text{N}-\text{H}$; 1313 cm^{-1} a $\nu\phi-\text{N}$; 822, 745 e 691 cm^{-1} a ωNH_2 e $\delta\text{C}-\text{H}$ de aromático).

A Figura 6 ilustra os espectros obtidos para o PU puro, sem tratamento e após a pirólise da parte insolúvel em acetona.

As principais absorções observadas para o PU sem tratamento estão ilustradas na Tabela 2. Estas absorções (posição e intensidade), ilustradas na Figura

Tabela 1. Principais absorções e atribuições para a PANi-DBSA-pr sem tratamento

Frequência / cm^{-1}	Absorções atribuídas
3445 – 3600	(ν) N-H e/ou (ν) O-H.
2922 e 2856	(ν) CH_3 e CH_2 de alifáticos.
1560	(ν) $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$
1477	(ν) N-B-N; (δ) CH_3 e CH_2
1299	(ν) Car-N
1236	(ν) C-N+ e (ν) SO_3 de sais sulfônicos aromáticos
1122	(δ) CNH de aromático.
1040 e 879	(ν) S-O de ácido sulfônico aromático e seus sais
827	(δ) C-H aromático e (ω) N-H.
690	(δ) C-H de aromático.

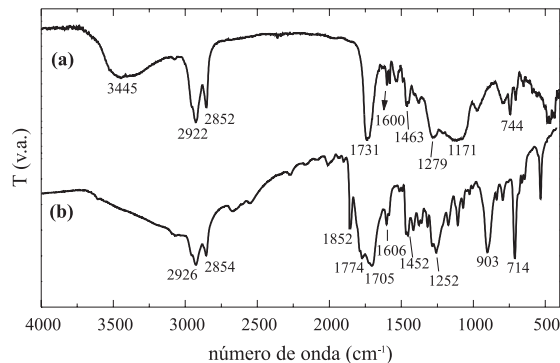


Figura 6. Espectros FTIR obtidos para o poliuretano - PU, (a) sem tratamento (PAS); e (b) após pirólise da parte insolúvel em acetona (IR/FL/L).

6(a), se assemelham às de uma resina alquídica à base de ácido e/ou anidrido ftálico encontrado em literatura^[48]. O espectro da Figura 6(b) apresenta além das bandas características da amostra de PU sem tratamento, mostradas na Figura 6(a), outras absorções como em 2272 cm^{-1} relativo a $\nu\text{N}-\text{C}-\text{O}$ livre, em 1852, 1789 e 1774 cm^{-1} referentes a estiramentos $\nu\text{C}=\text{O}$ de anidrido, 1705 cm^{-1} a $\nu\text{C}=\text{O}$ de ácidos e em 903 cm^{-1} referentes às deformações $\delta\text{O}-\text{H}$ (de ácido) e deformação fora do plano de grupos C-O de anidridos. Estas absorções indicam a presença de compostos orgânicos do tipo ácido e anidrido ftálico, como pode ser visto em espectros de literatura^[48,51,52], caracterizando a amostra como uma resina alquídica modificada com óleo uretano, concordando com a especificação do fabricante^[47].

A análise FTIR dos filmes da tinta de PU contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr forneceu espectros em que predominam as contribuições espectrofotométricas do PU puro (Figura 6(a)), componente em maior concentração tanto para a amostra bruta (sem tratamento) como para a parte insolúvel resultante do tratamento destes filmes com acetona e após pirólise. As bandas características da PANi-DBSA-pr foram, possivelmente, encobertas pelas absorções da

Tabela 2. Principais absorções e atribuições para o PU sem tratamento

Frequência / cm^{-1}	Absorções atribuídas
3445	(ν) O-H e N-H
2922 e 2852	(ν) CH_3 e CH_2 de alifáticos
1731	(ν) C=O de éster
1600 e 1580	(ν) C=C de aromático
1463	(δ) CH_3 e CH_2
1279 e 1171	(ν) C-O
744	(δ) C-H de aromático

Tabela 3. Valores de condutividade para as PANi-DBSA-s, PANi-DBSA-pr e as tintas com 15% (m/m) de PANi-DBSA.

Amostras	Condutividade (σ) / S.cm ⁻¹
PAni-DBSA-s	$5,3 \cdot 10^{-2}$
PAni-DBSA-pr	$1,0 \cdot 10^{-1}$
PU /15% de PANi-DBSA-s	$1,1 \cdot 10^{-6}$
PU /15% de PANi-DBSA-pr	$6,8 \cdot 10^{-8}$

matriz de PU, que está em maior quantidade. Como não ocorreram modificações dos espectros da blenda, sugere-se que as interações entre os componentes são, basicamente, físicas.

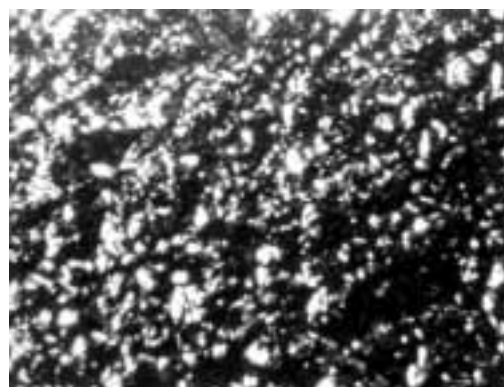
As amostras de PANi-DBSA-s, PANi-DBSA-pr e as tintas com 15% (m/m) de PANi-DBSA também foram caracterizadas quanto aos seus valores de condutividade elétrica (Tabela 3).

As análises de condutividade mostram que, apesar da PANi-DBSA-pr ter uma condutividade maior ($1,0 \cdot 10^{-1}$ S.cm⁻¹) em relação à PANi-DBSA-s ($5,3 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹), as pinturas de PU/PAni-DBSA-s apresentam maiores valores de condutividade. Este comportamento pode ser explicado pela morfologia superficial dos filmes, ilustrada nas Figuras 7a e 7b, que, por sua vez, são concordantes com os valores de viscosidade complexa encontrados para as amostras estudadas. Estas Figuras são representativas das placas de alumínio pintadas com as formulações de PU com 15% (m/m) de PANi-DBSA-s e PANi-DBSA-pr, respectivamente. Foi observado que, a placa revestida com PU/PAni-DBSA-s apresentou uma textura menos rugosa, devido a melhor distribuição e dispersão da PANi-DBSA na matriz, favorecendo o aumento da condutividade volumétrica, como observado no trabalho^[37]. A placa revestida com PU/PAni-DBSA-pr apresentou maior quantidade de grânulos distribuídos na superfície. Observa-se, também, irregularidades contínuas na superfície revestida com PU/PAni-DBSA-pr, chamadas de *casca de laranja*^[41] e é decorrente da dificuldade de nivelamento do filme em pinturas aplicadas com rolos ou, também, quando a formulação apresenta uma viscosidade não adequada à sua aplicação. Este resultado, *efeito de casca de laranja* é devido, provavelmente, à velocidade diferenciada de secagem entre a superfície e o cerne do filme^[41].

A Figura 8 mostra os resultados obtidos nas medidas de absorção da radiação eletromagnética, na faixa de 8,0 a 12,0 GHz, que foram realizadas para as tintas contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA. Pode-se observar que, a tinta contendo a PANi-DBSA-pr apresentou uma atenuação



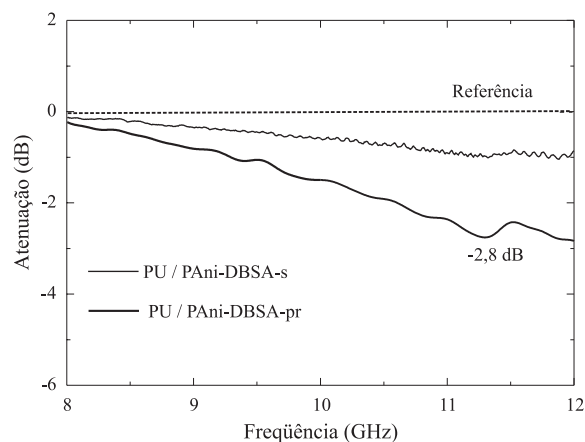
(a)



(b)

Figura 7. Micrografias das placas revestidas com PU aditado com 15% (m/m) de: (a) PANi-DBSA-s e (b) PANi-DBSA-pr, 10x.

de 2,8 dB na faixa de 11,4 a 12,0 GHz, equivalendo a uma absorção de, aproximadamente, 48 % da radiação incidente^[53]. Já a tinta com PANi-DBSA-s apresentou menor atenuação da radiação, em torno de 1,0 dB para a mesma faixa de frequência, correspondendo a 20% de absorção. Neste caso estudado, verifica-se que não há uma correlação direta entre a condutividade do filme e a

**Figura 8.** Curvas de refletividade em função da frequência para as tintas de PU contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr e PANi-DBSA-s.

atenuação da radiação eletromagnética, pois, os filmes de PU/PAni-DBSA-s, mais condutores, apresentaram-se menos eficientes na atenuação da radiação eletromagnética incidente. A maior atenuação da radiação observada para os filmes de PU/PAni-DBSA-pr está relacionada, principalmente, à presença em maior quantidade de aglomerados de PANi-DBSA-pr mais condutores, que atuam como centros absorvedores de radiação mais eficientes e à textura da pintura, com uma maior rugosidade superficial^[37,54].

Conclusões

As formulações de tintas contendo PANi-DBSA-pr mostraram um aumento da viscosidade mais acentuado, quando comparadas com as de PANi dopadas em solução. Foi observado que este aumento de viscosidade causou irregularidades na textura da tinta aplicada, do tipo *casca de laranja*. Este comportamento deve-se, provavelmente, a um excesso de ácido DBSA na PANi, acelerando, com isto, a cinética de cura da matriz de poliuretano utilizada, aumentando as interações físicas (iônicas) do meio.

As análises de FTIR demonstraram que as interações entre a matriz de PU e a PANi-DBSA-pr, provavelmente, não são ligações químicas. Mesmo assim, a ocorrência de interações secundárias entre PANi-DBSA/PAni-DBSA e PANi-DBSA/matriz e a maior quantidade de grânulos (de maior tamanho) contribuíram para uma textura mais rugosa e, conseqüentemente, menor condutividade da pintura, devido à uma baixa dispersão dos grânulos.

As tintas formuladas com PANi-DBSA-s mostraram-se mais adequadas em termos de processamento e aplicabilidade da pintura, pelo fato da variação de sua viscosidade ser menos acentuada com o tempo. No entanto, somente as tintas contendo 15% (m/m) de PANi-DBSA-pr apresentaram maiores valores de absorção da radiação eletromagnética incidente (48%), indicando que a atenuação da radiação não é uma resposta direta apenas da condutividade da blenda, mas da distribuição física dos aglomerados de PANi mais condutores, formando regiões mais condutoras, que atuam como centros absorvedores da radiação eletromagnética.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processos nºs. 00/02859-9; 99/03347-2 e 98/07439-6), ao CNPq

(Processo nº 300599-96), ao Ministério da Defesa, em especial ao Centro Técnico Aeroespacial pelo suporte financeiro, ao Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli do Instituto de Química da UNICAMP e à Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço do CTA, pelos suportes técnicos.

Referências Bibliográficas

1. Angelopoulos, M. - Journal of Research and Development, IBM, 45 (2001).
2. MacDiarmid, A. G. - "Conducting Polymers: Science and Technology", in: Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 544, São Paulo – SP, out (1993).
3. Heeger, A. J. - Synth. Met., 55, p.3471 (1993).
4. Mitzakoff, S. & De Paoli, M.-A. - Europ. Polym. Journ., 35, p. 1791-1798 (1999).
5. Cao, Y.; Smith, P. & Heeger, A.J. - Synth. Met., 55-57, p. 3514 (1993).
6. Andreatta, A. & Smith, P. - Synth. Met., 55-57, p. 1017 (1993).
7. De Paoli, M.-A. - "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", in: Conductive blends, v. 2, Nalwa H. S. (ed.), John Wiley & Sons, New York (1997).
8. Angelopoulos, M.; Ray, A.; MacDiarmid, A.G. & Epstein, A.J. - Synth. Met., 21, p. 21 (1987).
9. Angelopoulos, M.; Asturias, G.E.; Erner, S.P.; Ray, A.; Scherr, E.M. & MacDiarmid, A.G. - Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160, p. 151 (1988).
10. Zoppi, R. & De Paoli, M.-A. - Polymer, 37, p. 196 (1999).
11. De Paoli, M.-A.; Waltman, R.J.; Diaz, A.F. & Bragon, J. - Polym. Sci. Polym. Chem., 23, p. 1687 (1985).
12. Tassi, E.L. & De Paoli, M.-A. - J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 155 (1990).
13. Subramaniam, C. K.; Kaiser, A. B.; Gilbert, P. W. & Wessling, B. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys., 31, p. 1425 (1993).
14. Huang, W.-S.; Humphrey, B. D. & MacDiarmid, A. G. - J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 82, p. 2385 (1986).
15. MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. - Faraday Discuss. Chem. Soc., 88, p. 317 (1989).
16. Mattoso, L. H. C. - Química Nova, 19, p. 388 (1996).
17. Yang, S. M. & Lee, H. L. - Synth. Met., 102, p. 1226-1227 (1999).

18. Ho, K. S.; Hsieh, K. H.; Huang, L. K. & Hsieh, T. H. - *Synth. Met.*, 107, p. 65-73 (1999).
19. Spirková, M.; Stejskal, J. & Quadrat, O. - *Synth. Met.*, 102, p. 1264-1265 (1999).
20. Ahmad, N. & MacDiarmid, A. - *Synth. Met.*, 78, p. 103-110 (1996).
21. De Berry, D. W. - *J. Electrochem. Soc.*, 132, p. 1125 (1985).
22. Wessling, B. - *Adv. Mater.*, 6 (3), p. 226 (1994).
23. Ormecon Chemie. *Conducting Polymers*. Disponível em: <<http://www.ormecon.com>>. Acesso em 13 set. 2001.
24. Wollongong University - Intelligent Polymer Research Institute. *Conducting Polymers*. Disponível em: <<http://www.uow.edu.au/>>. Acesso em 13 set. 2001.
25. Talo, A.; Passiniemi P.; Forsén O. & Yläsaari S. - *Synth. Met.*, 85, p. 1333-1334 (1997).
26. Talo, A.; Forsén, O. & Yläsaari, S. - *Synth. Met.*, 102, p. 1394-1395 (1999).
27. Wang, X.-H.; Li, J.; Zhang, J.-Y.; Sun, Z.-C.; Yu, L.; Jing, X.-B.; Wang, F.-S.; Sun, Z.-X. & Ye, Z.-J. - *Synth. Met.*, 102, p. 1377-1380 (1999).
28. Shacklette, L. W.; Han, C. C. & Luly, M. H. - *Synth. Met.*, 57, p. 3532 (1993).
29. Kulkarni, V. G.; Campbell, J. C. & Mathew, W. R. - *Synth. Met.*, 57, p. 3780 (1993).
30. Laska, J.; Zak, K. & Pron, A. - *Synth. Met.*, 84, p. 117-118 (1997).
31. Hourquebie, P. & Olmedo, L. - *Synth. Met.*, 65, p.19 (1994).
32. Faez, R.; Martin, I. M.; De Paoli, M.-A. & Rezende, M. C. - *Synth. Met.*, 119, p. 435-436 (2001).
33. Faez, R.; Martin, I. M.; De Paoli, M.-A. & Rezende, M. C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, p. 1568-1575 (2002).
34. Franchitto, M., “Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Microondas”. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, Brasil (2001).
35. Faez, R.; Rezende, M. C.; Martin, I. M. & De Paoli, M.-A. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10 (3), p.130 (2000).
36. Franchitto, M.; Faez, R., Orlando, A. J. F., Rezende, M. C. & Martin, I. M. - “Electromagnetic Behavior of Radar Absorbing Materials Based on Conducting Polymers”, in: *Anais do 2001 SBMO/IEEE MTT-S – International Microwave and Optoelectronics Conference*, p.137-140, Belém – PA, ago (2001).
37. Biscaro, R. S. - “Obtenção de tintas condutoras utilizando blendas de poliuretano e polianilina dopada”, Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, Brasil (2002).
38. Yoshino, K.; Tabat, M.; Kaneto, K. & Ohhsawa, T. - *J. Appl. Phys.*, 24, p. 693 (1985).
39. Olmedo, L.; Hourquebie, P. & Jousse, F. - *Adv. Mat.*, 5 (4), p. 373-377 (1993).
40. Hourquebie, P.; Blondel, B. & Dhume, S. - *Synth. Met.*, 85, p. 1437-1438 (1997).
41. Fazenda, J. M. R. - “Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia”, Abrafati, São Paulo (1995).
42. Botelho, E. C.; Scherbakoff, N. & Rezende, M. C. - *J. Adv. Mat.*, 33 (4), p. 44-51 (2001).
43. Freitas, P. S. - “Preparação de polianilina em escala piloto e seu processamento”. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2000).
44. Faez, R.; De Paoli, M.-A. A conductive rubber based on EPDM and polyaniline: I. Doping method effect. *Eur. Pol. J.*, 37, p. 1139-1143 (2001).
45. Titelman, G. I.; Zilberman, M.; Siegmann, A.; Haba, Y. & Narkis, M. - *J. Appl. Polymer Sci.*, 66, p. 2199 (1997).
46. Giroto, E. M. & Santos, I. A. *Química Nova*, 25, p. 639 (2002).
47. Akzo Nobel. Ficha técnica e dados de segurança de material. Recebido em jul. 2000.
48. Hummel, D. O. - “Atlas of Polymer and Plastics Analysis”. Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1984).
49. Trchová, M.; Stejskal, J. & Prokes, J. - *Synth. Met.*, 101, p. 840-841 (1999),
50. Lee, J. Y. & Cui, C. Q. - *J. Electroan. Chem.*, 403, p. 109-116 (1996).
51. Silverstein, R. M. - “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, John Wiley & Sons, New York (1981).
52. Urbanski, W. C. - “Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics”, Ellis Horwood Limited, Chichester (1977).
53. Lee, S. M. “International Encyclopedia of Composites”, v. 6. VHC Publishers, New York, USA (1991)
54. Dias, J.C. - “Obtenção de revestimentos absorvedores de radiação eletromagnética (2-18 GHz) aplicados no setor aeronáutico”, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, Brasil (2000).

Recebido: 19/12/01
Aprovado: 17/10/02