

Acompanhamento do Processamento de Elastômeros Condutores por Microscopia Eletrônica de Varredura

Roselena Faez, Inácio M. Martin, Mirabel C. Rezende
Divisão de Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço, CTA

Marco-Aurélio De Paoli
Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, UNICAMP

Resumo: Neste trabalho, o elastômero EPDM foi misturado à Polianilina (PAni) a qual foi dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) na razão molar 1:3. A mistura de EPDM contendo 40%(m/m) de PAni-(DBSA)₃ foi realizada em um misturador interno de dois rotores, acessório do reômetro Haake Rheocord 90, a 150°C e 30 rpm. Foram recolhidas amostras em 5, 10, 20, 30 e 40 min de processamento e a morfologia foi avaliada por MEV. A análise microscópica da superfície da amostra mostrou fases completamente distintas em função do tempo de mistura, passando de uma estrutura de duas fases compacta (5 min) até o aparecimento de uma estrutura “tipo esponja” (30 e 40 min). Estas diferenças afetam as propriedades do material como, por exemplo, o comportamento de absorção de radiação eletromagnética de materiais absorvedores de radiação (MARE).

Palavras-chave: *Elastômero condutor, polianilina, EPDM, morfologia, MARE.*

Evaluation of a Conductive Elastomer Processing Using Scanning Electron Microscopy

Abstract: In this work the EPDM elastomer was mixed with Polyaniline (PAni) doped with dodecilbenzene sulfonic acid (DBSA) using a molar ratio of 1:3 of PAni:DBSA. The EPDM mixture with 40%(w/w) of PAni-(DBSA)₃ was carried out using an internal mixer chamber with two rotors coupled to a Haake Rheocord 90 at 150°C and 30 rpm. Aliquots were taken during the processing time of 5, 10, 20, 30 and 40 min, and the morphology was evaluated by SEM. The morphology of the blends markedly changes as a function of processing time, from a compact, at 5 min to a sponge-like morphology at 30 and 40 min. These differences influence the material properties, such as electromagnetic radiation absorption of radar absorbing materials (RAM).

Keywords: *Conductive elastomer, polyaniline, EPDM, morphology, RAM.*

Introdução

Os elastômeros e termoplásticos condutores têm sido extensivamente estudados e utilizados na blindagem de interferência eletromagnética, sensores, dissipação de carga estática, absorvedores de radiação eletromagnética, dentre outros^[1,2]. Esses vêm sendo preparados, principalmente, pela inclusão de cargas condutoras como negro de fumo condutor, fibra de carbono ou fibras metálicas, e são chamados de elastômeros condutores extrínsecos. Vários exemplos de sua utilização podem ser citados, como: em tele-

fores, alguns componentes de automóveis, gabinetes de televisores, etc. O grande inconveniente do uso de polímeros condutores extrínsecos é com relação à massa específica do material final que é alta, associada ao empobrecimento das propriedades mecânicas do polímero isolante utilizado. Nesse contexto está a vantagem em se utilizar sistemas contendo polímeros condutores intrínsecos (PCI), os quais apresentam densidades menores. Nesse caso, faz-se a preparação de blendas de um polímero convencional (também conhecido como isolante) e um PCI. Várias técnicas são utilizadas para a preparação de blendas,

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

como: evaporação de uma solução que contenha os componentes da mistura^[3,4], polimerização do polímero condutor em uma matriz, sendo que este pode ser preparado quimicamente^[5] ou eletroquimicamente^[6-8] ou por mistura mecânica usando uma câmara de mistura (tipo Brabender) ou extrusoras^[9].

Alguns parâmetros são importantes na preparação de absorvedores de radiação eletromagnética baseados em polímeros intrinsecamente condutores (PIC). Estes possuem uma característica determinante para o seu uso como centro absorvedor que é a variação da condutividade, e portanto, da constante dielétrica em função da frequência da onda incidente. No entanto, esta variável é influenciada por outros parâmetros como: tamanho da cadeia, o nível de dopagem, o tipo de dopante, o método de síntese do polímero condutor bem como o método de preparação das misturas com polímeros isolantes^[10]. Assim, é necessário ter um controle bastante rígido dos parâmetros experimentais, principalmente em se tratando de uma mistura é primordial o entendimento do comportamento das fases formadas, pois estas podem modificar as propriedades finais do material.

O objetivo deste trabalho é estudar a morfologia das fases de uma blenda elastomérica condutora, por meio de análises efetuadas por microscopia eletrônica de varredura, a partir de amostras provenientes de diferentes etapas do processamento de mistura mecânica e correlacioná-la com a absorção de radiação eletromagnética.

Experimental

Síntese da Polianilina

A PANi foi sintetizada quimicamente em escala pré-piloto (reator de vidro encamisado com capacidade de 10 L) usando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como oxidante em solução ácida de HCl. O pó obtido foi filtrado, lavado com água destilada até obtenção de filtrado incolor^[11]. A polianilina dopada com HCl foi desdopada com uma solução aquosa de NH_4OH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ durante 24 h para se obter a PANi base esmeraldina na forma de um pó preto. A dopagem da PANi base esmeraldina em meio DBSA foi realizada por processamento reativo no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios, acessório do equipamento reômetro Haake Rheocord 90^[11, 12].

Preparação da blenda

Para estudar o efeito do processamento na morfologia da blenda EPDM/PAni-(DBSA)₃ preparou-se uma mistura contendo 40% (m/m) de PAni-(DBSA)₃ no misturador interno do reômetro Haake Rheocord 90 na seqüência descrita a seguir. Foram adicionados simultaneamente o EPDM, a PANi base esmeraldina e o DBSA a 150°C e 30 rpm. Retirou-se alíquotas a 5, 10, 20, 30 e 40 min. As alíquotas das amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica aquecida a 100°C por 10 min sob pressão de 6 MPa.

Em seguida, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando-se um equipamento Digital Scanning Microscope DSM 950 da Zeiss, operando em 25 kV. As análises da superfície da amostra foram feitas sem a necessidade de metalização, pois estas apresentam condutividade suficiente para a sua realização.

Resultados e Discussão

Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado um estudo do efeito do tempo de processamento de uma amostra de EPDM/PAni-(DBSA)₃ (60/40) para verificar possíveis modificações na sua morfologia. A Figura 1 mostra a curva de torque *versus* tempo de mistura. As descontinuidades da curva indicam os pontos onde foram recolhidas as alíquotas para a caracterização.

Por meio das curvas de torque em função do tempo de processamento é possível acompanhar as prováveis reações que ocorrem durante a mistura. Estas reações são: (i) dopagem da PANi base pelo ácido

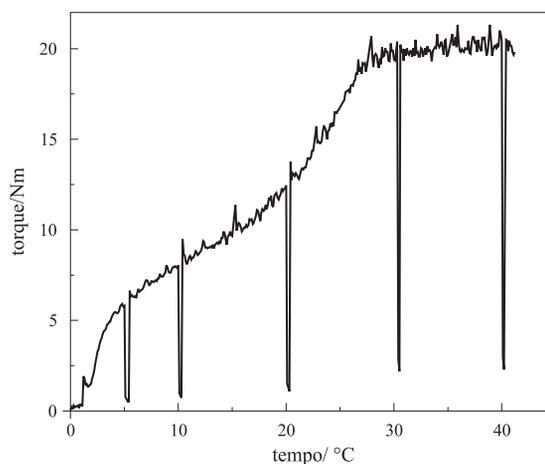


Figura 1. Curva de torque *versus* tempo de mistura da blenda EPDM/PAni-(DBSA)₃

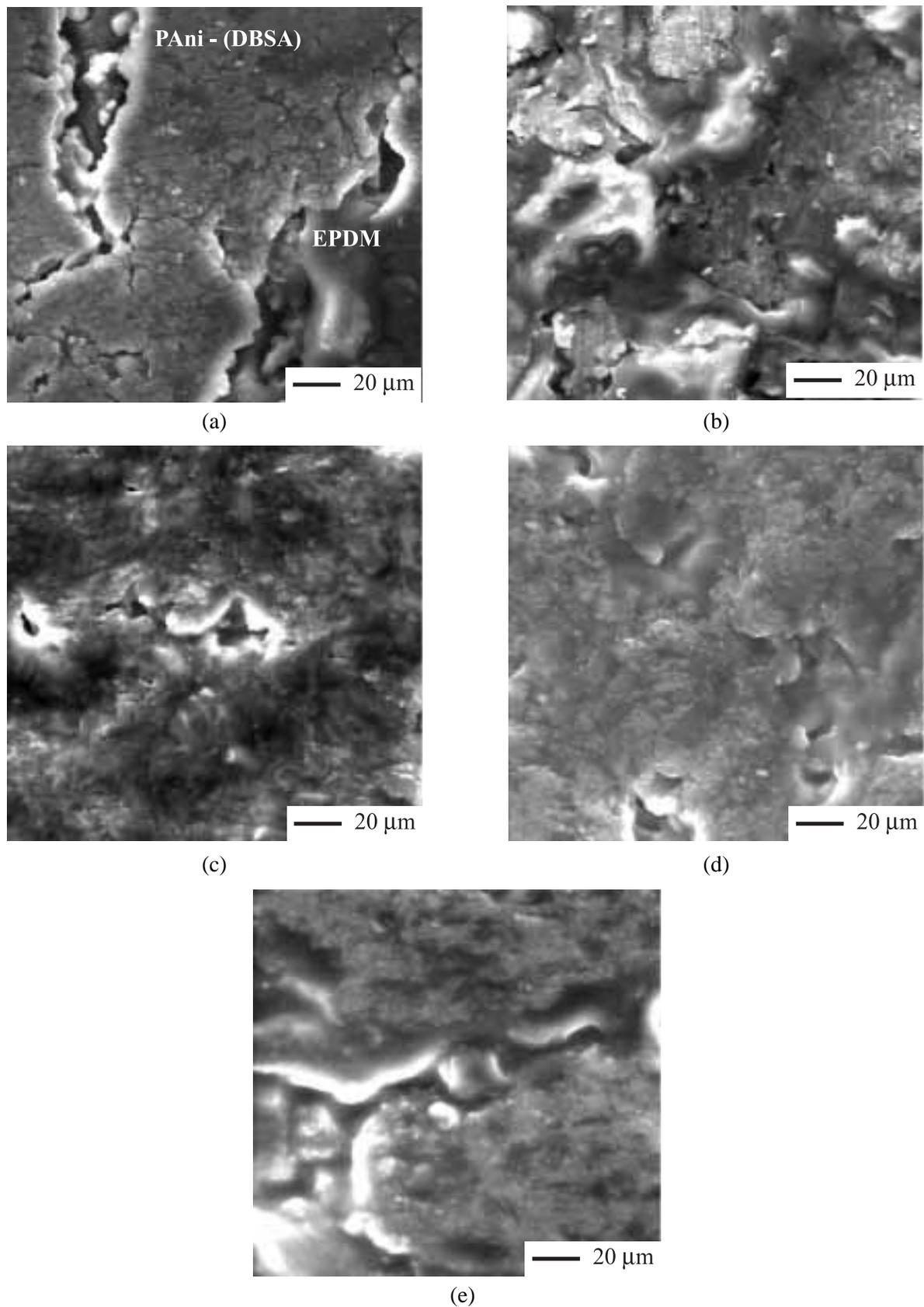


Figura 2. Micrografia eletrônica de varredura da superfície das amostras de EPDM/PAni-(DBSA)₃ (60/40) processadas por: (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30 e (e) 40 min, aumento de 500 vezes.

DBSA, (ii) reticulação da cadeia da polianilina e (iii) interação com a matriz de EPDM. Todas estas etapas podem acontecer simultaneamente, no entanto, sugere-se uma ordem dos eventos pela observação das curvas de torque. O primeiro aumento da curva de torque é atribuído, principalmente, à dopagem da PANi. Esta afirmação está baseada em dados de condutividade da amostra em diferentes pontos da curva, verificando-se um patamar após 10 min, independentemente da concentração de EPDM^[13]. Em 5 min de processamento a condutividade da blenda é de 10^{-7} S.cm⁻¹ passando para 10^{-5} S.cm⁻¹ a partir de 10 min de processamento. Continuando-se o processamento e aumentando-se o tempo de mistura, verifica-se um segundo acréscimo do torque. Este pode ser atribuído a reticulações da cadeia da polianilina^[14,15] ou de EPDM ou a uma interação mais efetiva da PANi com o EPDM. Esta interação já foi anteriormente estudada por ensaios de intumescimento^[16]. Neste ensaio a amostra é imersa em um solvente para o EPDM (nesse caso utilizou-se ciclohexano). Se o EPDM estiver livre, a fração solúvel (F_s) será igual à concentração deste na blenda. No entanto, verificou-se que F_s era sempre menor, indicando que de alguma forma o EPDM estava interagindo com a PANi ou reticulando. Verifica-se que este solvente, apesar de seletivo para o EPDM, dissolve uma pequena parte de PANi, no entanto, a partir de análises de termogravimetria da amostra solúvel, verifica-se que a quantidade de PANi é apenas 2%. Isto sugere que praticamente a amostra solúvel é de EPDM não reticulado.

As mudanças observadas nas curvas de torque afetam a morfologia da amostra como verificado a seguir. A Figura 2 (a - e) mostra as fotomicrografias de blendas EPDM/PANi-(DBSA)₃ (60/40) processadas por 5, 10, 20, 30 e 40 min. Em uma ampliação de 500x é possível observar diferenças nítidas na morfologia superficial do material. Em 5 min observa-se uma estrutura bastante compacta que pode ser atribuída, principalmente, à PANi-(DBSA)₃ que ainda não se misturou com a fase de EPDM. Analisando-se a microscopia de uma amostra processada por 10 min verifica-se um comportamento interessante; a estrutura compacta ainda existe, no entanto, observa-se claramente duas regiões bastante distintas: uma fase lisa de EPDM ainda não misturado à PANi e uma fase de aglomerados de PANi-DBSA. Esses aglomerados vão se tornando menores

com aumento do tempo de processamento (20 min, Figura 2c), verificando-se o desaparecimento das duas fases distintas e compactas com o aparecimento de uma estrutura “tipo esponja” a 30 e 40 min, Figuras 2d e 2e.

Conclusões

O uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura como uma ferramenta para avaliar a morfologia do material, bem como o acompanhamento do processamento, contribuiu para a otimização do processo de obtenção de elastômeros condutores e a interpretação das propriedades finais do material. Todas estas alterações na morfologia podem afetar diretamente a forma de interação da onda incidente com a amostra e, portanto, é possível obter diferentes comportamentos de absorção da radiação eletromagnética do material. Por exemplo, para a amostra processada por 12 min verifica-se uma ressonância na faixa de frequência de 10,5 - 11,5 GHz com atenuação média da radiação de 10 dB (90% da radiação incidente) e para a amostra processada por 35 min uma ressonância centrada a 9,5 GHz com atenuação média de 15 dB (96 % da radiação incidente).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp (Proc. n°. 99/03347-2 e 96/09983-0), ao Sargento Duque pelas análises de MEV e a Dermeval Carinhana Jr. pela ajuda na síntese da polianilina.

Referências Bibliográficas

1. Okabayashi, K.; Goto, F. & Abe, K. - *Synth. Met.*, 18, p.365 (1987).
2. Jonas, F. & Morrison, T. - *Synth. Met.*, 85, p.1397 (1997).
3. Angelopoulos, M.; Ray, A.; MacDiarmid, A.G. & Epstein, A.J. - *Synth. Met.*, 21, p.21 (1987).
4. Angelopoulos, M.; Asturias, G.E.; Erner, S.P.; Ray, A.; Scherr, E.M. & McDiarmid, A.G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 160, p.151 (1988).
5. Zoppi, R. & De Paoli, M.-A. - *Polymer.*, 37, p.1999 (1996).
6. De Paoli, M.-A.; Waltman, R.J.; Diaz, A.F. & Bargon, J. - *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, p.1015 (1984).

7. De Paoli, M.-A.; Waltman, R.J.; Diaz, A.F. & Bargon, J - J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.,23, p.1687 (1985).
8. Tassi, E.L. & De Paoli, M.-A. - J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 155 (1990).
9. Subramaniam, C.K.; Kaiser, A.B.; Gilbert, P.W. & Wessling, B. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 31, p.14245 (1993).
10. Olmedo, L., Houquerbie, P e Jousse, F. em "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", Vol.3, H.S. Nalwa (ed), John Wiley, New York, (1997).
11. Freitas, P.S. & De Paoli, M.-A. - Synth. Met., 102, p.1012 (1999).
12. Titelman, G.I.; Zilberman, M.; Siegmann, A.; Haba, Y. & Narkis, M. - J. Appl. Polymer Sci, 66, p.2199 (1997).
13. Faez, R.; Martin, I.M.; De Paoli, M.-A. & Rezende, M.C. - J. Appl. Polym Sci, no prelo.
14. Pereira da Silva, J.E., Faria, D.L.A., Córdoba de Torresi, S.I. & Temperini, M.L.A.; Macromolecules - 33(8), p.3077 (2000).
15. Pereira da Silva, J.E., Faria, D.L.A., Córdoba de Torresi, S.I. & Temperini, M.L.A. – Journal of Brazilian Chemical Society, 11 (1), p. 91 (2000).
16. Faez, R. & De Paoli, M.-A. - Eur. Polym. J., 37, p. 1139 (2001).

Recebido: 16/05/01
Aprovado: 01/10/01