

EFETIVIDADE DE BLINDAGEM DE COMPÓSITOS DE PVDF/PANI COM PARTÍCULAS DE NÍQUEL INCORPORADAS.

Gabriel C. Dias^{1,*}, Alex O. Sanchez², Luiz F. Malmonge², José A. Malmonge²

1) Departamento de Ciências, Universidade Estadual de Maringá–Goioerê–PR, Brasil.

2) Departamento de Física e Química, Grupo de Polímeros, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira–SP, Brasil.
Correos electrónicos: gedias2@uem.br; lexsanches@hotmail.com; fmal@dfq.feis.unesp.br; mal@dfq.feis.unesp.br

Recibido: Abril 2016; Aceptado: Septiembre 2016

RESUMO

Compósitos condutores associando as propriedades elétricas e magnéticas de polímeros condutores e partículas metálicas com as propriedades mecânicas e processabilidade de polímeros convencionais, devido à versatilidade e potencial de aplicações tecnológicas, têm sido cada vez mais enfatizados na área da pesquisa. Neste trabalho foram obtidos compósitos de PVDF/Pani/Ni através da mistura física das partículas de níquel e do pó resultante da síntese da blenda de PVDF/Pani. Filmes homogêneos foram obtidos por prensagem à quente a uma temperatura de 180°C e 30 MPa. A condutividade elétrica do PVDF/Ni e dos compósitos de PVDF/Pani/Ni desdopado, em função do conteúdo de partículas de Níquel apresentaram limiar de percolação entre 15 e 20% com um salto de 7 e 5 ordens de grandeza, respectivamente, alcançando valores próximos ao das partículas de níquel (10^{-4} S/cm). Para o compósito redopado o aumento do conteúdo de partículas causou o decréscimo de uma ordem de grandeza na condutividade elétrica de 10^{-3} para 10^{-4} S/cm. As análises de refletividade/absorção eletromagnética mostraram um aumento da potência absorvida e refletida com o aumento da rede condutora de partículas e por sua vez um aumento nos valores da efetividade de blindagem do material em ambos os estados.

Palavras-chave: PVDF, Pani, Níquel, Blendas, Propriedade elétricas, efetividade de blindagem.

ABSTRACT

Conductors composites associate at conductors polymers with electrical and magnetic properties and metal particles with mechanical properties and processability of polymers conventional due the versatility and potential for technological applications, have been emphasized to researchers. In this work, composite PVDF/Pani/Ni through physical by mixing the nickel particles and power resulting from synthesis of blend PVDF/Pani. Homogeneous films were obtained by hot pressing at a temperature 180°C and pressure 30 MPa. The electrical conductivity PVDF/Ni composites and PVDF/Pani/Ni undoped, to the content of nickel particles showed percolation threshold between 15 and 20% with a range 7 and 5 orders of magnitude, respectively, reaching values near to nickel particles (10^{-4} S/cm). For redoped composite increasing content particles caused a decrease in the magnitude electrical conductivity 10^{-3} to 10^{-4} S/cm. Analyses of reflectivity/absorption electromagnetic showed an increase of potency absorbed and reflected with increasing conductive particle lattice, and an increase in shielding effectiveness values of the material in both states.

Keywords: PVDF, Pani, Nickel, Blends, Electrical property, Shielding Effectiveness

INTRODUÇÃO

é muito grande devido seu alto potencial e inúmeras aplicações tecnológicas, aplicações como baterias, dispositivos eletrocrônicos, dispositivos eletrônicos, sensores eletroquímicos, sensores de grandezas mecânicas e muitos outros [1–3].

Esses “metais sintéticos” passam a ter um grande potencial para aplicações tecnológicas como dispositivos eletrônicos [4], sensores [5], diodos emissores de luz [6,7] e muitas outras, por apresentarem maiores proveitos tecnológicos e científicos. Um comportamento distinto da condutividade elétrica e novas propriedades têm despertando muito interesse na área da pesquisa. O

revestimento antiestático e o potencial de blindagem contra a interferência eletromagnética para os polímeros condutores tanto extrínsecos como intrínseco é o primeiro mercado real para uma produção em grande escala e aplicação destes [1].

Em sua maioria, a blindagem eletromagnética por reflexão ou absorção, tem grande interesse militar e demais itens civis. Tanto como a incorporação de cargas, como a própria síntese dos polímeros condutores intrínsecos ou incorporação em diferentes matrizes poliméricas tem sido investigados nos últimos anos, a aplicação destes materiais no campo de interferência eletromagnética e de absorção de micro-ondas é uma delas.

Os materiais absorvedores de radiação (MAR) são em geral dielétricos e/ou magnéticos. Os absorvedores dielétricos podem ser obtidos a partir da incorporação de aditivos condutores como o negro de fumo, grafite, partículas metálicas e os polímeros condutores intrínsecos em uma matriz polimérica. Já os materiais absorvedores magnéticos são obtidos pela adição de aditivos com características magnéticas, por exemplo, níquel e ferritas [2].

Os materiais atenuadores de radiação trabalham em frequências de 10 MHz a 100 GHz, o intervalo de escolha é dependente de sua aplicação, sua absorção irá ocorrer devido esses materiais trocarem energia eletromagnética por energia térmica. Isso fará com que ocorram relaxações em sua cadeia, fazendo a conversão da energia [2,3].

A forma de obter o polímero condutor extrínseco, e por sua vez absorvedor eletromagnético, é uma de suas desvantagens, devido altas concentrações do material condutor e um caráter abrasivo dos aditivos, como já citados anteriormente, então a ideia da incorporação dos polímeros condutores intrínsecos, devido fácil processabilidade, na maioria dos casos proporcionam melhores proveitos tecnológicos. Sua utilização teve um aumento significante em aplicações como televisores, computadores, celulares e muitos outros, de modo que os circuitos eletrônicos não sofram interferências geradas por motores e a rede elétrica de tensão.

O uso de materiais absorvedores de radiação com a utilização de polímeros condutores intrínsecos é devido principalmente à baixa densidade e por eles apresentarem uma variação da condutividade com a frequência das ondas incidentes no mesmo [3,7]. Altos valores de condutividade são necessários para bons valores de blindagem, por exemplo, materiais com condutividades entre 1 e 10 S/cm, para uma radiação de 1 GHz atingem sua efetividade de blindagem máxima [7]. Assim conhecendo a dificuldade em preparos de filmes e pastilhas de polímeros condutores intrínsecos, torna-se necessário utilizar boas matrizes para obtenção de um material com estável e boa condutividade além de boas propriedades mecânicas. Portanto a produção de compósitos e de blendas poliméricas com a utilização de partículas metálicas e polímeros condutores intrínsecos, como a polianilina para uma combinação de algumas propriedades, como alta condutividade, fase ferromagnética, baixa densidade e a facilidade de

processamento tornam estes materiais mais interessantes e aplicáveis como na utilização de absorvedores/refletores de radiação.

Alguns trabalhos relatam a utilização dos polímeros condutores quanto sua efetividade de blindagem (EB), como por exemplo: Compósitos à base de pirrol com efetividade de blindagem de 26 db com frequência operante de 1 a 2 GHz por *Ruckenstein e Park* [8].

No trabalho de *Trivedi et al.* [9] foram preparados materiais absorvedores de radiação utilizando compósitos baseados em Polianilina–Pani e Nylon, neste estudo diferentes ácidos dopantes ácido p–tolueno sulfônico (TSA), sulfosalicílico (SSA) e benzeno sulfônico (BSA) na eficiência de blindagem entre 1 MHz e 1 GHz, verificando uma grande dependência nos valores de efetividade em função do ácido dopante. Para altas frequências a efetividade foi de 16–18 db e em baixas frequências os valores foram maiores que 40 db.

No trabalho de *Courric e Tran* [10] foram preparados filmes de poli (p–feníleno–viníleno) por moldagem utilizando diferentes dopantes e verificaram que a eficiência de blindagem destes materiais depende da natureza do dopante e da espessura da amostra, com valores de efetividade de 30 db para uma faixa de frequência de 3–5 GHz. Diferentes valores de absorção com um valor significante de condutividade. Comportamento esse atribuído ao uso de diferentes dopantes que modificam as propriedades dielétricas do material, a impedância, e por sua vez, a eficiência de blindagem (EB).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais. O termoplástico semicristalino Poli(fluoreto de vinilideno)–PVDF da SOLEF 1008/1001 (*Solvay fluoropolymers*) na forma de pó foi utilizado como recebido. O monômero de anilina ($C_6H_5NH_2$) foi adquirido da *Sigma–Aldrich* e utilizado na síntese após destilação sob vácuo para melhor pureza do material. Todos os reagentes e solventes (grau para análise) das marcas: *Sigma–Aldrich*, *Merck* e *Synth*, as partículas de níquel ($< 5 \mu m$) adquiridas da *Sigma–Aldrich* foram utilizadas conforme recebido.

Preparação das blendas PVDF/Pani. O maior problema em se obter blendas condutoras de PVDF com Polianilina – Pani é a difícil solubilidade do polímero condutor e a incompatibilidade entre estes dois polímeros. Como verificado por *Malmonge* [11] uma alternativa encontrada para obtenção da blenda PVDF/Pani foi polimerizar a Pani na presença da matriz polimérica de PVDF [12,13]. Desta forma, descrevemos a seguir a metodologia utilizada na obtenção da blenda PVDF/Pani e em seguida apresentaremos o procedimento utilizado para incorporação de partículas de níquel na blenda para obtenção do compósito PVDF/Pani/Ni.

A blenda foi obtida pela síntese da anilina em uma solução de PVDF dissolvido em N–N–dimetilformamida (DMF). Primeiramente o PVDF foi dissolvido, sob agitação e aquecimento à 70°C, em DMF (10%). Logo após, a solução foi resfriada a temperatura entre 0 e 2°C sob agitação, após resfriamento foi acrescentado o monômero anilina e o clorofórmio. Outra solução foi preparada dissolvendo o ácido p–tolueno sulfônico (TSA) em DMF, acrescentado o agente oxidante persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$. Esta solução também foi resfriada entre 0 e 2°C e depois adicionado clorofórmio.

Após completa homogeneização das duas soluções, a que contém o agente oxidante é adicionada lentamente à do PVDF mantendo sob agitação constante por duas horas a temperatura ambiente, para polimerização da polianilina. Depois de decorrido duas horas, adicionou-se água destilada para ocorrer a precipitação do produto e cessar a polimerização. O precipitado foi filtrado com água destilada e em seguida passou por um processo de desdopagem em solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1 M sob agitação por aproximadamente 24 h em temperatura ambiente.

Após o produto foi mais uma vez filtrado e levado para secar em vácuo dinâmico por 24h e em seguida em estufa a 70°C também por 24 horas, obtendo assim o produto isolante, ou seja, no estado desdopado ou desprotonado. No processo de redopagem o produto desprotonado foi colocado sob agitação em solução de ácido clorídrico (HCl) 0,05 M, por aproximadamente 30 min e novamente filtrado, e depois pelo processo de secagem (já descrito) obteve-se então o produto redopado ou reprotonado, ou seja, novamente no estado condutor.

As condições de obtenção da blenda foram razão em massa de PVDF/anilina = 2; razão molar oxidante/anilina = 1; razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio (ϕ) [volume de clorofórmio/(massa de PVDF + oxidante)] = 20 mL/g. Salientamos que essas condições são as mais adequadas na obtenção das blendas as quais, foram estudadas por Lopes G.A [12] em seu trabalho de mestrado, nestas condições a blenda apresentou a composição de 77,6% de PVDF e 22,4% de Pani que foi determinadas por análise química elementar.

Incorporação das partículas de níquel. A Incorporação de partículas de níquel na blenda PVDF/Pani se deu através de uma incorporação física propriamente dita, ou seja, adicionar as partículas já com a blenda sintetizada com a mistura dos dois pós.

CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado ao detector de energia dispersiva de raios X (EDX). As micrografias das amostras na forma de filme foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca Zeiss modelo EVO LS15, com feixe de elétron de 10 e 20 kV e ainda com o acoplamento de um *Oxford instruments INCAX-act* para análise de energia dispersiva de raios X.

Condutividade elétrica pelo método de duas pontas. A condutividade foi medida aplicando uma tensão (V) com uma fonte de tensão e corrente programável digital da Keithley modelo 236 medindo se a corrente (I). A Figura 1 Ilustra o esquema do método de duas pontas [14]. A condutividade (σ) foi obtida utilizando a equação 1. Sendo ℓ a espessura da amostra e A , a área da superfície metalizada (Fig.2) em ambas as faces com valor de aproximadamente $A = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$.

$$\sigma = \frac{\ell}{A} \cdot \frac{I}{V} \quad (1)$$

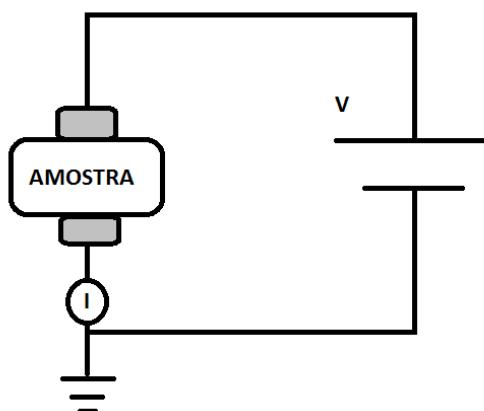


Figura 1. Ilustração do método das duas pontas para medida de condutividade. Adaptado de Campoli (2001) [14].

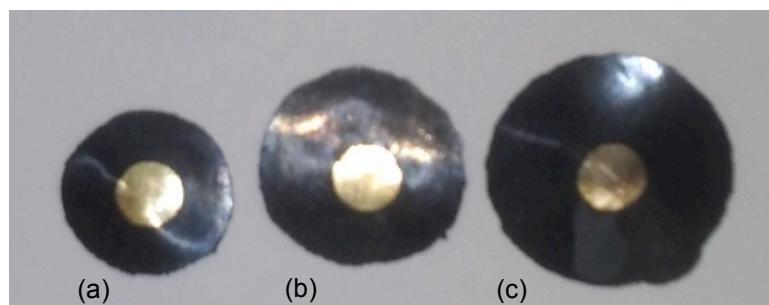


Figura 2. Filme obtido após metalização compósito do PVDF/Pani/Ni desdopado com (a)5%, (b)15%, e (c) 0% de partículas incorporadas.

Medidas de Refletividade/Absorção de radiação eletromagnética. A caracterização eletromagnética das amostras de PVDF puro, PVDF/Pani desdopada e PVDF/Pani redopada sem a incorporação de partículas, e com a incorporação de 5, 15, e 25% de partículas de níquel, respectivamente, foi realizada por medidas de refletividade/absorção de radiação incidente no material. As amostras para as análises foram preparadas com dimensões de 23·12 mm e espessura de 3 mm.

Foi utilizando a técnica com guia de ondas na faixa do espectro eletromagnético de banda X (mircro-ondas de 8 a 12 GHz), com um guia de ondas retangular, utilizando-se um analisador de rede *Agilent PNA-L N5230C*. Estas medidas foram realizadas na cidade do *Rio de Janeiro* na *Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ*.

Uma parte da radiação incidente é refletida e outra absorvida e a soma destes irão fornecer atenuação total da radiação da amostra, ou seja, a efetividade de blindagem do material pode ser obtida quando uma onda plana atinge o material (Figura 3) [15].

A relação entre a efetividade de blindagem (EB) e a porcentagem da energia absorvida/refletida, ou seja, a energia atenuada (Figura 4). A efetividade de blindagem (EB), em decibéis (db), irá representar a quantidade de radiação eletromagnética que é atenuada por um material, ou seja, a atenuação é a perda gradual de intensidade de qualquer tipo de fluxo através de um meio.

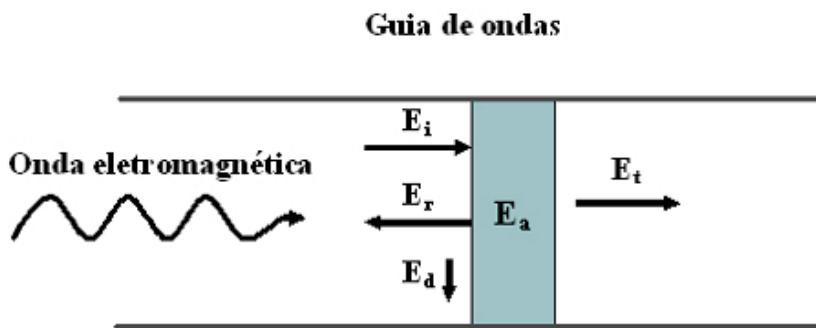


Figura 3. Ilustração do método de linha de transmissão em guia de ondas Energia incidente (E_i), Energia refletida, (E_r), Energia absorvida (E_a) e Energia transmitida (E_t) *Silva et al. (2009)* [15].

Figura 4. Relação da eficiência de blindagem e porcentagem da energia da radiação incidente atenuada pelo material Adaptado de *Faez* (2000) [1].

Eficiência de blindagem (EB)	% da Energia Atenuada
0	0
-3	50,00
-5	68,38
-7	80,05
-10	90,00
-13	94,99
-15	96,90
-20	99,00
-25	99,68
-28	99,84
-30	99,90
-40	99,99

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 5 apresenta as micrografias, obtidas pelo método de detecção *backscattered* (*EBS*), dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni, com 5, 15, e 25% de partículas incorporadas, desdopados e redopados, respectivamente. Neste modo as micrografias são formadas de acordo com o número atômico dos elementos e resumidamente as imagens se formam de acordo com a energia dos elétrons que escapam da interação com o feixe [16]. Desta forma, devido à diferença de densidade, as partículas de níquel ficam com maior intensidade do que as dos demais elementos do compósito, formando uma imagem mais clara mostrando melhor a distribuição dos filmes de acordo com o aumento de partículas, bem como os caminhos condutores formados ao longo do compósito.

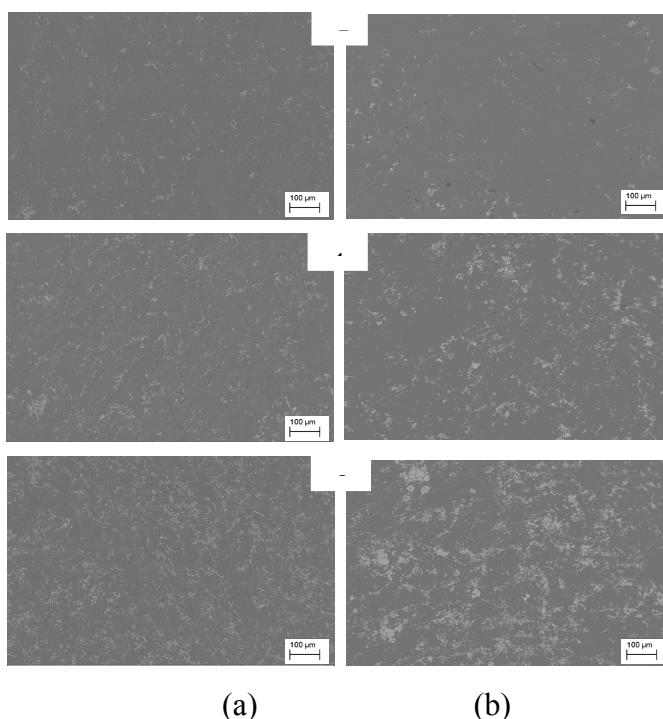


Figura 5. Microscopia eletrônica por detecção de *backscattered* (*EBS*) dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com 5, 15, e 25% de partículas de níquel: (a) desdopados e (b) redopados com HCl 0,05 M. Aumento de 200X.

Como podemos verificar nas micrografias tanto para as amostras desdopadas como para as redopadas, podemos ver claramente a distribuição das partículas de níquel no compósito. Para 5% as partículas estão mais dispersas, e consequentemente mais afastadas uma da outra. Com o aumento da concentração do níquel as partículas ficam mais próximas tendendo a formar interligações entre elas por todo o compósito como pode ser verificado na micrografia com 25% de níquel. Essas ligações entre as partículas irão afetar a propriedade elétrica do compósito, como será discutido nas próximas secções.

Análises por energia dispersiva de raios X (EDX). Na Figura 6 é apresentado uma análise

por energia dispersiva de raios X de um filme do compósito de PVDF/Pani/Ni com 25% de partículas de níquel, redopado com HCl 0,05 M. Esta análise foi realizada em duas regiões distintas da amostra, uma concentrado em um ponto (Fig.6a) e outra numa região mais abrangente (Figura 6b). Podemos verificar a presença dos elementos constituintes do compósito e em particular as partículas.

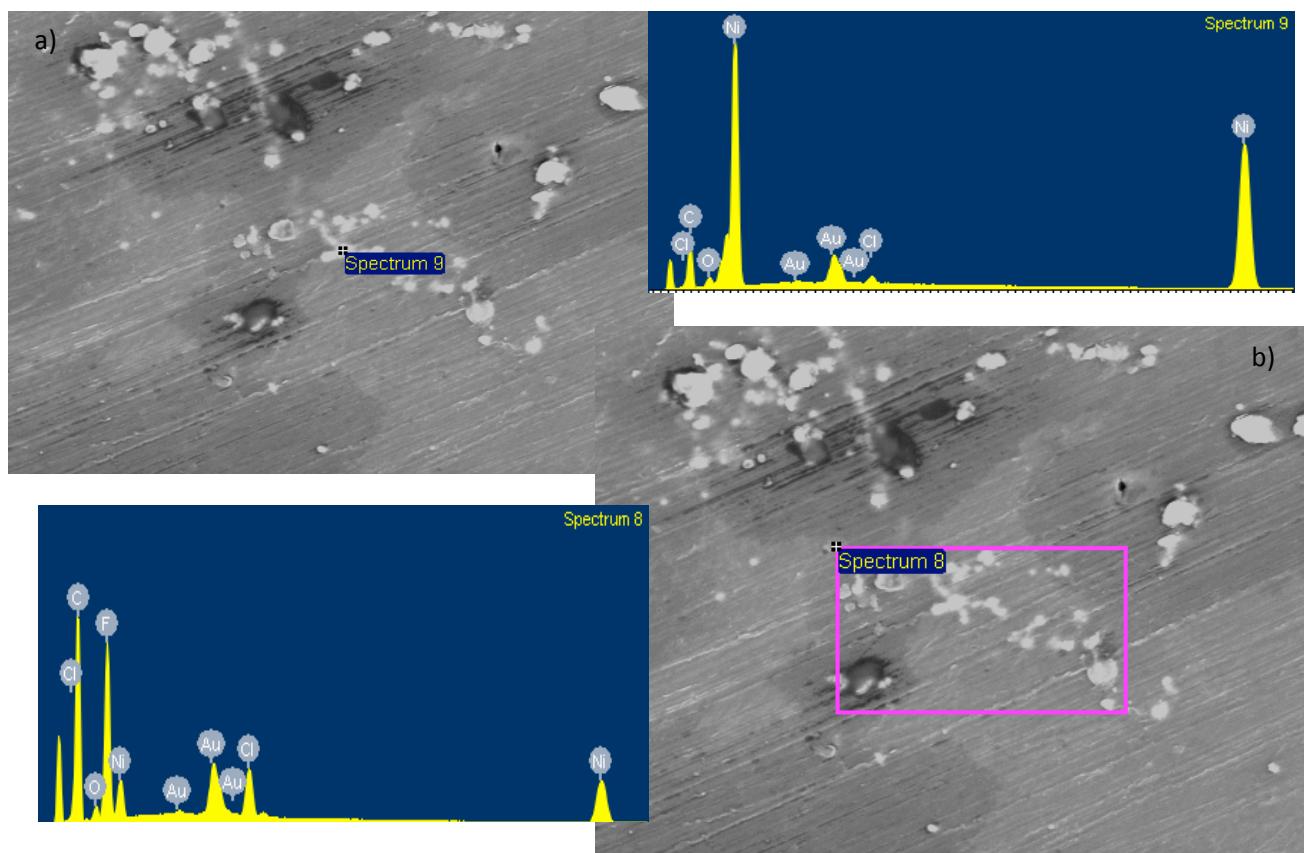


Figura 6. Análises por energia dispersiva de raios X (EDX) da superfície do filme do compósito de PVDF/Pani/Ni redopado com HCl 0,05M com 25% de partículas de níquel em (a) ponto (*spectrum9*), e (b) região retangular (*spectrum8*).

Medidas de condutividade elétrica. A condutividade elétrica foi estudada em função da incorporação de partícula de níquel em relação à massa do PVDF puro e na blenda PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M.

A Figura 7 ilustra o comportamento da condutividade dos filmes de PVDF puro com partículas de níquel incorporadas. Podemos verificar que para concentração de níquel abaixo de 15% o valor da condutividade aumenta lentamente. Acima dessa concentração, entre 15 e 20%, a condutividade apresenta um limiar de percolação sofrendo um salto no seu valor de 7 ordens de grandeza atingindo um valor exclusivamente das partículas de níquel (10^{-4} S/cm). Este salto na condutividade é ocasionado pela percolação geométrica, ou seja, pelo contato geométrico das partículas de níquel [17–19].

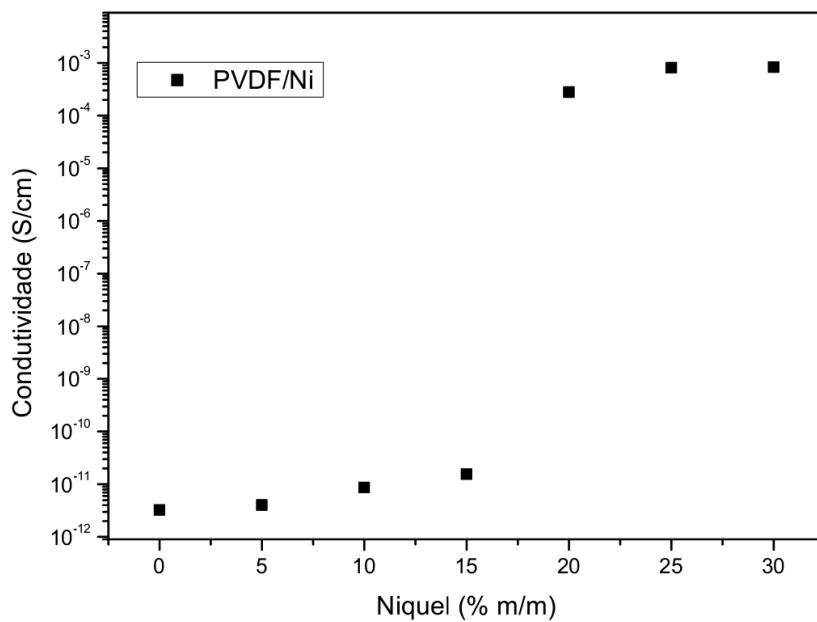


Figura 7. Condutividade elétrica em função da porcentagem de partículas de níquel de incorporados no PVDF puro.

A Figura 8 ilustra o comportamento da condutividade em função da porcentagem de partículas de níquel incorporados na blenda de PVDF/Pani desdopada.

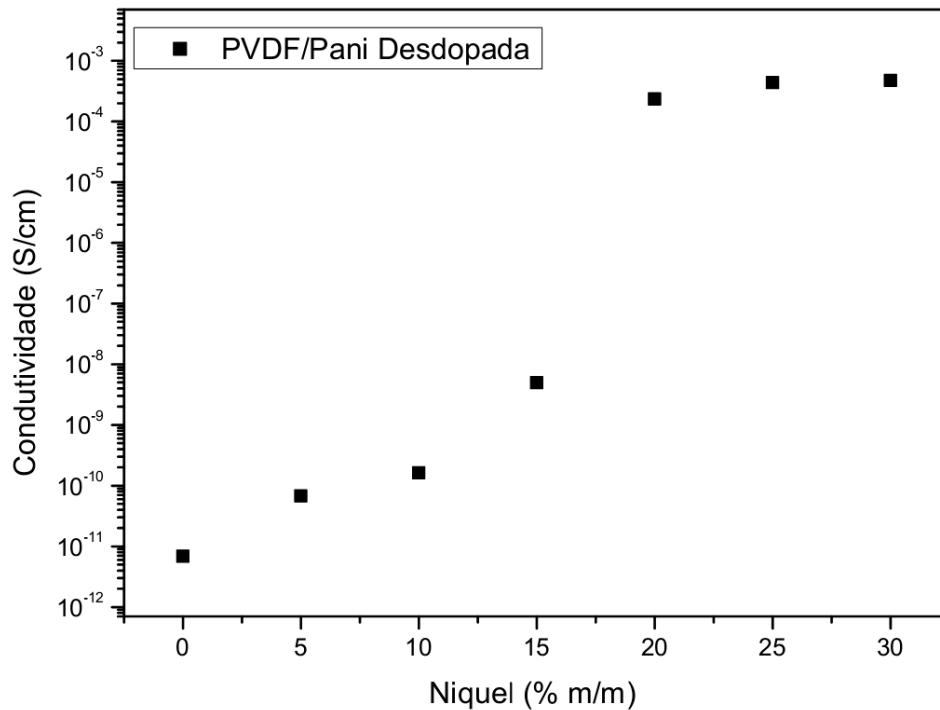


Figura 8. Condutividade elétrica em função da porcentagem de partículas de níquel incorporadas na blenda de PVDF/Pani desdopada.

Verificou-se um aumento gradativo de 3 ordens de grandeza no valor da condutividade entre 5 e 15% de partículas de níquel, comportamento este distinto do que ocorreu com o PVDF (Figura 7). Isso sugere que de alguma forma a Pani mesmo que desdopada (10^{-10} S/cm) contribui

para o aumento da condutividade, havendo dois caminhos condutores distintos em nosso material: um pela percolação elétrica que ocorre com o mecanismo de transporte via tunelamento e saltos mesmo que pequeno, pelos caminhos condutores da Pani e um segundo pelo contato entre as partículas de níquel, mais uma vez a percolação geométrica [19].

De maneira semelhante ao que ocorreu com o PVDF puro, a condutividade apresentou um limiar de percolação entre 15 e 20% com um salto no seu valor de 5 ordens de grandeza, na qual temos um caminho ininterrupto da condutividade até sua estabilidade chegando a valores próximos da partícula de níquel pura (10^{-4} S/cm).

O comportamento da condutividade do compósito PVDF/Pani/Ni, redopado com HCl 0,05M, em função da quantidade de níquel incorporado está ilustrado na Figura 9. O aumento da quantidade de partículas provoca um decréscimo de uma ordem de grandeza, até valor muito próximo das partículas de níquel puro. Isso sugere que as mesmas atrapalham o caminho condutor da *Pani* quando esta se encontra no estado condutor, dificultando o processo de condução dos portadores de cargas pela mesma já com o aumento de partículas passaríamos a ter um segundo caminho condutor no interior do compósito. Pode-se ainda interpretar essa variação na condutividade sugerindo que as partículas atuam como impurezas em relação à *Pani* [20]. Assim quanto maior a quantidade de partículas dispersa no compósito sugere-se que maior será a distância entre as regiões condutoras da *Pani* e por sua vez admitindo uma condutividade apenas das partículas do níquel devido à formação de aglomerados.

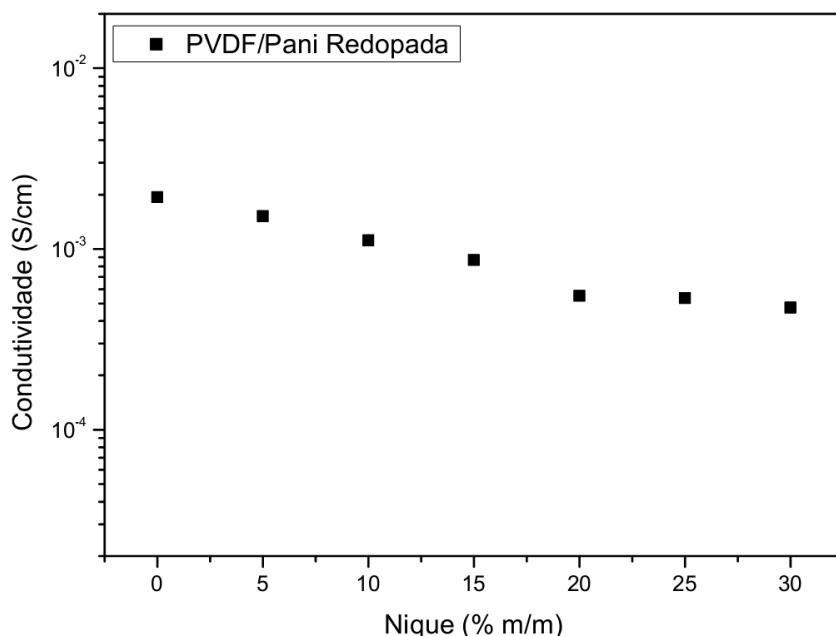


Figura 9. Condutividade elétrica em função da porcentagem de partículas de níquel incorporadas na blenda de PVDF/Pani redopado com 0,05 M de HCl.

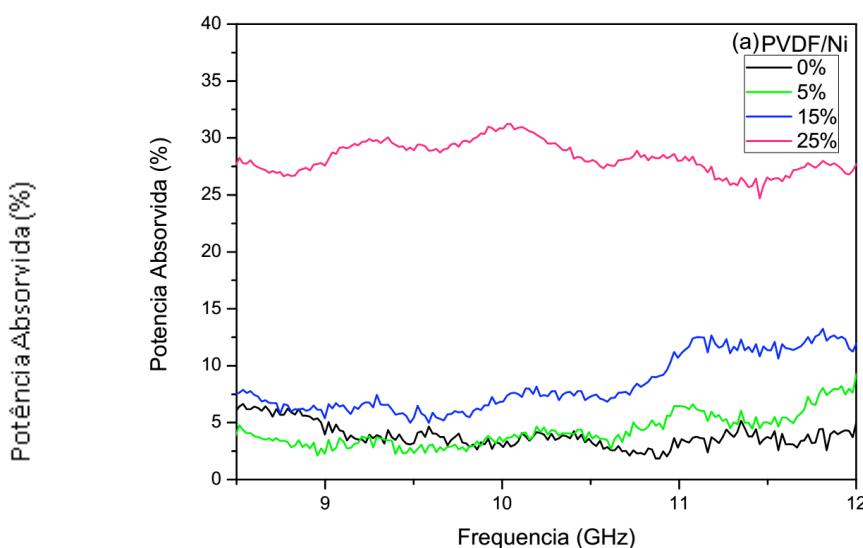
Medidas de Refletividade/Absorção de Radiação Eletromagnética. Com o intuito de avaliar a viabilidade destes compósitos para uma possível aplicação na área de absorvedores de radiação eletromagnética, foram feitos estudos de refletividade/absorção de radiação eletromagnéticas.

As Figuras 10a–10c, ilustram os resultados da potência absorvida para as amostras de PVDF/Ni e PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado com HCl 0,05M, com 0, 5, 15, e 25% de partículas de níquel incorporadas.

Pode se verificar pelas figuras que tanto o PVDF puro como a blenda desdopada apresentam baixos valores de potência absorvida em toda a faixa de frequência. Já a blenda PVDF/Pani redopada, temos aproximadamente 20% (em 10GHz) da onda incidente absorvida, devido à presença da Pani na forma condutora no interior da matriz, uma vez que este comportamento é predominante nos polímeros condutores intrínsecos [1, 2, 21]. Com a incorporação de 5 e 15% de partículas de níquel, praticamente não houve alteração dos valores, exceto para o PVDF/Ni que apresentou um pequeno aumento na potência absorvida (Figura 10a).

Já com 25% de partículas incorporadas ocorreu um aumento na potência absorvida para todas as amostras alcançando valores de 29, 27, e 32% em 10 GHz, para os filmes de PVDF/Ni, PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado, respectivamente. Para a amostra redopada o aumento da potência absorvida teve contribuições tanto das partículas de níquel como da Pani redopada. Estes resultados mostram que em todas as amostras há uma predominância do caráter refletivo das mesmas.

A Tabela 1 resume os valores obtidos para as potências refletida, absorvida e transmitida pelas amostras em função da porcentagem de níquel incorporadas na faixa de 10 GHz.



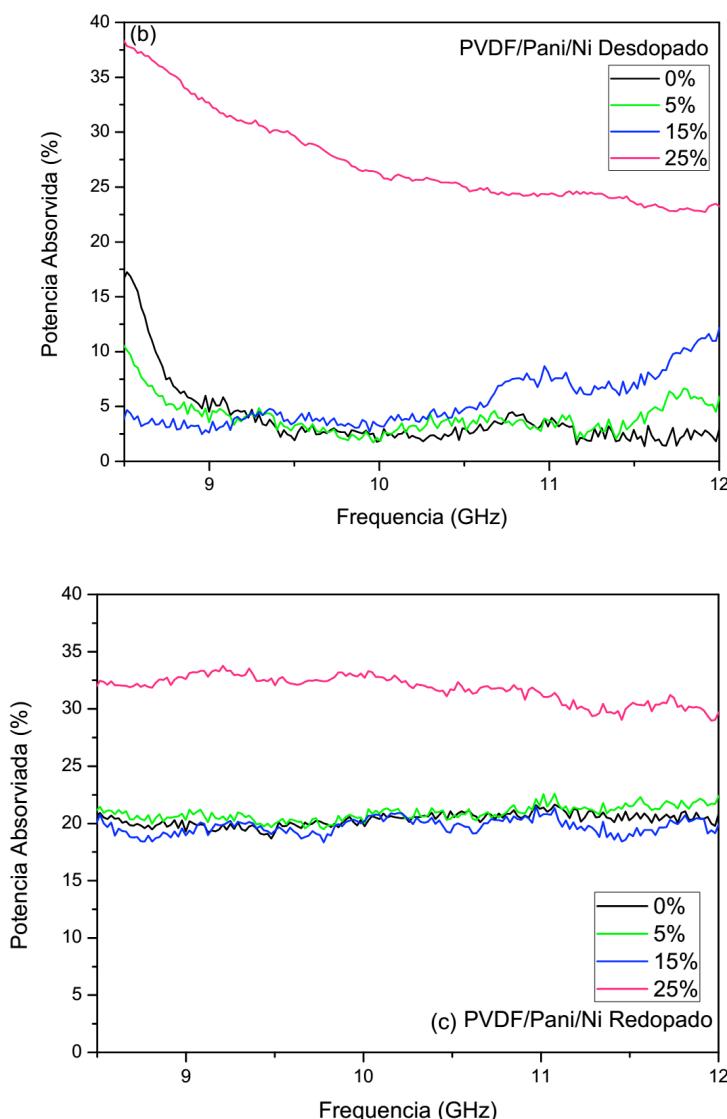


Figura 10. Potência absorvida em função da frequência para os filmes de PVDF/Ni (a), PVDF/Pani/Ni desdopado (b) e redopado (c); com 0, 5, 15, e 25% de partículas de níquel incorporadas.

Os resultados de efetividade de blindagem dos compósitos de PVDF/Ni e PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado com HCl 0,05 M, com 0, 5, 15, e 25% de partículas de níquel incorporados, são apresentados nas Figuras 11a–11d.

A efetividade de blindagem para amostras puras (0%) e com 5% (Figuras 11a e 10b) são muito baixas, não alcançando 2 db mesmo para as amostras redopadas. O mesmo comportamento pode ser verificado para as amostras de PVDF/Ni e PVDF/Pani/Ni com 15% de partículas (Figura 11c). Porém, para o compósito redopado PVDF/Pani/Ni com 15% de partículas de níquel a eficiência foi próxima de -3db o que equivale a uma atenuação de 50% da energia incidente. Esta atenuação é predominantemente pela reflexão da onda e provavelmente é devido a Pani estar no estado condutor.

Tabela 1. Composições percentuais de potências transmitida, refletida e absorvida em relação à potência incidente (P_i) na frequência de 10 GHz.

<i>Material</i>	<i>Conteúdo de partículas de níquel incorporadas (%)</i>	<i>Potência Refletida (P_R) (%)</i>	<i>Potência Absorvida (P_A) (%)</i>	<i>Potência Transmitida (P_T) (%)</i>
PVDF	0	1,26	3,12	95,60
	5	2,49	4,10	93,41
	15	11,65	7,74	80,60
	25	40,90	28,37	30,73
PVDF/Pani Desdopada	0	1,51	2,85	95,69
	5	1,20	3,45	95,37
	15	4,82	3,08	92,18
	25	46,82	25,02	28,18
PVDF/Pani Redopada	0	4,23	20,62	75,14
	5	5,74	20,84	73,42
	15	26,73	20,28	52,99
	25	57,34	31,85	10,80

Com a incorporação de 25% de partículas (Figura 11d) verifica-se para o compósito de PVDF/Ni uma eficiência de blindagem de aproximadamente 70% da energia incidente, ou seja, aproximadamente -5,5 db. Para o compósito desdopado PVDF/Pani/Ni nota-se um comportamento atenuante, até aproximadamente 10 GHz, com efetividade entre -7,5 e -6,0 db, ou seja, cerca de 92% da energia é atenuada, porém com o aumento da frequência o material perde parte de sua efetividade blindagem, assim como observado anteriormente para potência absorvida (Figura 10b), alcançando valores próximos aos da amostra de PVDF/Ni com 25% de partículas, com a predominância da reflexão e não pela absorção da energia. Já para o compósito redopado de PVDF/Pani/Ni com 25% de partículas o material apresenta uma eficiência de blindagem entre -10 e -11 db atenuando uma energia entre 90–94% da onda incidente que por sua vez apresenta contribuições tanto por reflexão como absorção da energia [1].

Os resultados das análises de blindagem eletromagnética sugerem que o compósito PVDF/Pani/Ni redopado e com 25% partículas de níquel é viável para ser utilizado como atenuador

de onda eletromagnética, pois estes atenuam mais de 90% da radiação incidente, porém predominando a eficiência por refletividade.

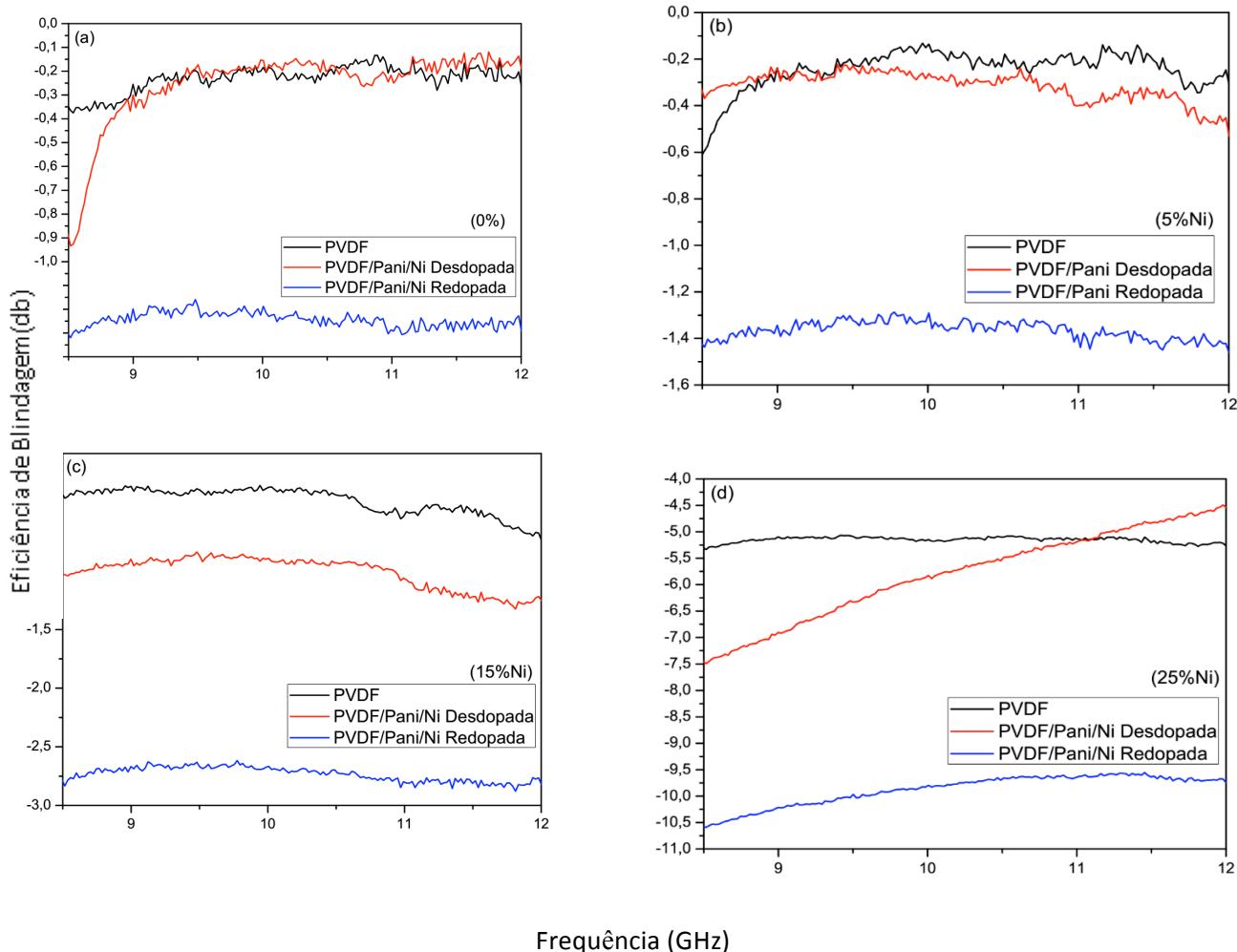


Figura 10. Eficiência de blindagem (EB) em função da frequência para os filmes de PVDF/Ni, PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado com (a) 0%, (b) 5%, (c) 15%, e (d) 25% de partículas de níquel incorporadas.

CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido possibilitou a obtenção de filmes do compósito PVDF/Pani/Ni com partículas de níquel incorporado a partir da mistura física do pó resultante da síntese da blenda de PVDF/Pani.

As micrografias analisadas pelo método de detecção *backscattered* mostraram para ambos os estados uma melhor distribuição das partículas com o aumento do conteúdo das partículas, e nos deu uma ideia da criação de uma rede condutora com o acúmulo e aglomeração das mesmas. Para 15 e 25% de partículas de níquel observou-se uma distribuição mais homogênea ao longo da superfície do material verificando a formação de uma rede com caminhos condutores interligados para o compósito com 25% de partículas. Em todas as amostras as análises de energia dispersiva de raios X (EDX) confirmaram a presença das partículas de níquel.

Quanto à condutividade elétrica, as medidas realizadas para os compósitos de PVDF/Ni e PVDF/Pani/Ni desdopado, apresentaram um limiar de percolação entre 15–20% com um aumento de 7 e 5 ordens de grandeza, respectivamente, alcançando valores da ordem de 10^{-4} S/cm. O compósito de PVDF/Pani/Ni redopado não apresentou percolação. O aumento de partículas de níquel promoveu um decréscimo de uma ordem de grandeza na condutividade do material (10^{-3} para 10^{-4} S/cm) devido as mesmas atuarem como uma barreira, atrapalhando os caminhos condutores da Pani, pode-se ainda interpretar que o aumento de partículas no compósito atua como impurezas em relação a Pani aumentando as distâncias das regiões condutoras do polímero.

Quanto às análises de blindagem eletromagnética, os resultados sugerem que o compósito PVDF/Pani/Ni redopado com 25% partículas de níquel é viável para ser utilizados como atenuador de onda eletromagnética, pois estes atenuam mais de 90% da radiação incidente, porém predominando a Eficiência em Refletividade.

Agradecimentos. Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e aos demais parceiros.

REFERÊNCIAS

- [1] Faez R, Rezende MC “Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas”, *Polímeros: ciência e tecnologia*, **10(3)**, 130 (2000)
- [2] Martins N “Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética”. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, de 2012
- [3] Skotheim TA “*Handbook of conducting polymers*”. Marcel Dekker, Nueva York, 1986
- [4] Wong CP “*Polymers for electronic and photonic applications*”. Academic Press, San Diego, 1993.
- [5] Bartlett PN, Patricia BMA, Sin KLC “Conducting polymer gas sensors: fabrication and characterization”, *Sens. Actua.*, **19**, 125 (1989)
- [6] Gustafsson G, Cao Y, Treacy GM, Klavetter F, Colaneri N, Heeger AJ “Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers”, *Nature*, **357**, 477 (1992)
- [7] Tamamura T, Niwa O, Kakuchi M “Polypyrrole-Based Conducting Polymers Alloy Films: Physical Properties and Film Morphology”, *Macromol.*, **20**, 749 (1987)
- [8] Ruckenstein E, Park JS “The electromagnetic interference shielding of polypyrrole impregnated conducting polymer composites”. *Polym. Comp. Hoboken*, **12**, 289 (1991)
- [9] Trivedi DC, DHawan SK “Shielding of electromagnetic interference using polyaniline”, *Synth. Metals*, **59**, 267 (1998)
- [10] Corric S, Tran VH “The electromagnetic properties of poly(p-phenylene vinylene) derivatives”, *Polym.*, **39(12)**, 2399 (1999)
- [11] Malmonge LF “Caracterização estrutural e elétrica do poli (fluoreto de vinilideno) para aplicação em transdutores” Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de São Paulo, São Carlos, de 1989.
- [12] Lopes GA “Preparação e caracterização de compósitos condutores de PVDF/PANI.” de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, de 2004.
- [13] Malmonge LF, Lopes GA, Langiano SC, Malmonge JA, Cordeiro JMM, Mattoso LHC “A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends”, *Eur. Polymer J.*, **42(11)**, 3108 (2006)
- [14] Campoli CS “Preparação e caracterização de blendas de polianilina com poliuretano”. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2001
- [15] Silva VA, Pereira JJ, Nohara EL, Rezende MC “Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La”, *J. Aeros. Tech. Manag. Sao Jose dos Campos*, **1(2)**, 255 (2009)
- [16] Maliska AM “Apostila de microscopia eletrônica de varredura e microanálise”. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2014.

- [17] Strümler R, Glatz-Reichenbach J "Conducting polymer composites". *J. electrocer.*, **3**(4), 329 (1999)
- [18] Psarras GC "Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composite", *Comp. part A*, Kidlington, **37**, 1545 (2006)
- [19] Silva MJ da, Kanda DHF, Nagashima HN "Mechanism of charge transport in castor oil-based polyurethane/carbon black composite (PU/CB)", *J. Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, **358**, 270 (2012)
- [20] Harun MH, Saion E, Kassim A, Yahya N, Mahmud E "Conjugated conducting polymers: a brief overview", *Review Papers*, **2**, 63 (2002)
- [21] Olmedo L, Hourquebie P, Jousse F "*Handbook of organic conductive molecules and polymers*". Chichester, John Wiley and Sons, 1997