

Obtenção de sensor de pressão à base de poli(etileno-co-acetato de vinila) com polipirrol ou polianilina

Fabrication process of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/polypyrrole or polyaniline blends for pressure sensors

Bruna dos Santos Rosa

Graduanda em Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia Mecânica - Eng. Materiais/EMC/UFSC
Laboratório de Materiais - Labmat/EMC/UFSC.
Trindade - Santa Catarina [Brasil]
brunasrosa@hotmail.com

Daliana Müller

Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia Mecânica - PGMAT/EMC/UFSC
Laboratório de Materiais - Labmat/EMC/UFSC.
Trindade - Santa Catarina [Brasil]
dalimuller@yahoo.com.br

Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ
Laboratório de Materiais - Labmat/EMC/UFSC.
Trindade - Santa Catarina [Brasil]
guiga@emc.ufsc.br

Misturas físicas entre elastômeros com polipirrol e polianilina vêm sendo intensamente estudadas para serem utilizadas em sensores de pressão em razão de suas propriedades específicas, tais como flexibilidade, deformação elástica e resiliência das borrachas vulcanizadas associada à condutividade elétrica dos PICs. Neste estudo, investigaram-se o efeito da incorporação de PPy.DBSA e PAni.DBSA na condutividade elétrica e a propriedade eletromecânica de blendas poliméricas, tendo como matriz o EVA. As blendas de EVA/PPy.DBSA e EVA/PAni.DBSA foram obtidas com a solubilização dos componentes em solvente comum, seguida da evaporação desse solvente. Blendas com teores de polipirrol e polianilina superiores a 20% em massa apresentaram valores de condutividade elétrica de até sete ordens de grandeza maior do que o EVA puro. A variação da condutividade elétrica, decorrente do aumento da tensão de compressão, foi avaliada para as misturas, contendo diferentes concentrações de PAni.DBSA e PPy.DBSA. Blendas de EVA/PPy.DBSA apresentaram propriedades eletromecânicas adequadas para serem utilizadas em sensores de pressão.

Palavras-chave: Blendas poliméricas. Poli(etileno-co-acetato de vinila). Polipirrol.

Conducting rubbery blends offer attractive possibilities for developing pressure sensors, due to their unique properties, such as: flexibility, elastic deformation, and vulcanized rubber resilience associated with the electrical conductivity of the intrinsically conductive polymers. In this study, the effect of polypyrrole and polyaniline mixture that was doped with dodecylbenzenesulfonic acid in the electrical conductivity, and the electromechanical propriety of polymeric blends, with the EVA as the matrix, were studied. The EVA/PPy.DBSA or EVA/PAni.DBSA blends were prepared through the solution casting method, at room temperature, after dissolving both components in toluene as a common solvent. Blends with polypyrrole and polyaniline content above 20% of weight had higher volume of electrical conductivity than the corresponding solution casting blends of EVA/PAni.DBSA. The electrical conductivity variation, which occurs from the compression tension increase, was evaluated for the mixtures, with different compositions of PPy.DBSA and PAni.DBSA. The conducting polymer blends EVA/PPy.DBSA presented appropriate electromechanical proprieties to be used in pressure sensors.

Key words: Polymeric blends. Polyaniline. Poly (ethylene-co-vinyl acetate). Polypyrrole.



1 Introdução

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), tais como a polianilina (PAni) e polipirrol (PPy) têm sido extensivamente estudados por causa de suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas, associadas à estabilidade térmica, facilidade de síntese e dopagem. Entretanto, esses materiais apresentam dificuldades de processamento e baixa resistência mecânica, o que restringe o uso comercial. Tais limitações podem ser contornadas com a preparação de misturas físicas entre PIC e polímeros isolantes, denominadas blendas poliméricas. Esses materiais podem ser utilizados para dissipação de cargas estáticas, blindagem eletromagnética, dispositivos eletrônicos, tintas anticorrosivas e sensores mecânicos (MATTOSO, 1996).

Os sensores mecânicos são dispositivos que efetuam dinamicamente a transdução de uma tensão de compressão em sinal elétrico que será armazenado em um equipamento de monitoramento e podem ser usados em sensores de toque, palmilhas eletrônicas, robótica e na indústria automobilística. A condutividade elétrica desses dispositivos depende das condições de teste, como temperatura e força de compressão ou tração aplicada. O princípio de funcionamento de sensores mecânicos constituídos por misturas entre elastômeros e PIC é baseado na teoria de percolação. Em um estado não deformado, a mistura apresenta uma morfologia constituída por partículas de PIC dispersas em uma matriz de polímero isolante e sua condutividade elétrica é a do meio isolante. A aplicação de uma força de compressão induz a deformação elástica da matriz, diminuindo a distância entre as partículas do aditivo condutor, até que estas entrem em contato. Esse processo é acompanhado por um aumento da deformação elástica e condutividade elétrica da mistura. Após a retirada da

força de compressão, a mistura retorna às suas dimensões e condutividade elétrica no estado não deformado.

Um grande esforço tem sido feito para obter sensor mecânico com propriedades adequadas, tais como flexibilidade, resiliência, histerese, reprodutibilidade, além de apresentar resposta linear e ser facilmente processável (SOUZA et al., 2005). O uso de elastômeros termoplásticos como matriz é uma alternativa interessante para produção de mistura polimérica com deformação elástica semelhante a uma borracha vulcanizada, sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização e facilmente processável (VICENTINI et al., 2007; SOUZA et al., 2007; BARRA et al., 2008).

Entre os procedimentos relatados na literatura para a obtenção de misturas poliméricas contendo PIC e elastômeros termoplásticos, considera-se de grande interesse a mistura física em solução (RUCKENSTEIN e HONG, 1994). Essa técnica consiste na solubilização dos componentes da mistura em um solvente comum por um determinado tempo de agitação. A mistura pode ser depositada em metais ou vidros. Após a evaporação do solvente forma-se um filme denso. A obtenção de blendas de elastômeros termoplásticos, tais como poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com polipirrol e polianilina, utilizando-se a técnica de mistura física em solução, torna-se atrativa, uma vez que esses materiais podem ser depositados diretamente sobre eletrodos para a formação de membranas com valor de condutividade elétrica que pode ser modificado por meio da variação da quantidade dos componentes presentes na mistura.

Neste trabalho, foram desenvolvidas misturas físicas de EVA/PAni e EVA/PPy; e investigada a influência da variação da concentração dos componentes na condutividade elétrica e as propriedades eletromecânicas das blendas poliméricas estudadas.

2 Materiais e Métodos

Os polímeros intrinsecamente condutores foram obtidos pela síntese oxidativa de seus respectivos monômeros na presença do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) que atua como agente surfactante e dopante. As rotas de síntese adotadas neste trabalho estão esquematizadas na Figura 1.

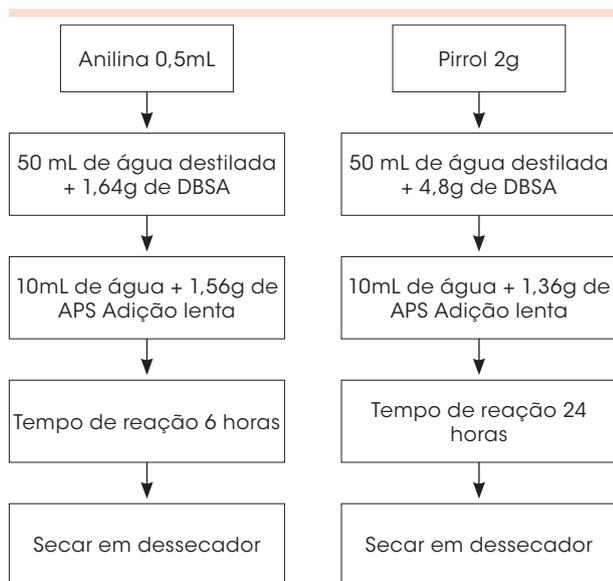


Figura 1: Esquema das rotas de síntese para obtenção da PANi e do PPy

Fonte: Os autores.

A polimerização da anilina (Ani) foi realizada segundo o método de Gospodinova et al. (1993), em que a razão molar entre o agente oxidante (persulfato de amônio) (APS)/Ani foi igual a 1. Enquanto na polimerização do pirrol, utilizou-se a razão de APS/Pirrol igual a 0,2 (LEE et al., 1995). O procedimento experimental, usado para a obtenção da PANi ou do PPy, consistiu em dispersar quantidades pré-determinadas de anilina ou pirrol com o DBSA em balão contendo 50 ml de água destilada. Após 30 minutos de mistura, acrescentou-se uma solução aquosa de APS. A reação foi mantida sob agitação mecânica, em temperatura de 10° C, por tempo pré-estabelecido. A emulsão foi precipitada em acetona, e o produto

reacional, lavado e seco em dessecador. Calculou-se o rendimento das reações considerando a razão entre a massa total de polímero semiconductor obtido pela quantidade de monômero e o DBSA usado na reação.

As blendas com os polímeros semicondutores foram obtidas pela solubilização do poli(etilenoacetato de vinila) (EVA) com a polianilina ou polipirrol em tolueno. Os filmes foram obtidos vertendo-se a solução em uma placa de vidro, seguida pela evaporação do solvente.

A condutividade superficial da PANi e do PPy foi medida pelo método padrão 4 pontas (GIROTO e SANTOS, 2002), utilizando-se uma fonte de corrente Keithley, modelo 220, e eletrômetro 6517A. Para cada amostra, realizaram-se nove medidas, três pontos para uma mesma corrente.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer, modelo 16 PC, com resolução de 4 cm⁻¹, na região entre 4000 e 400 cm⁻¹. As amostras do PPy.DBSA foram analisadas sob forma de pó, prensados com brometo de potássio (KBr).

As microfotografias das misturas foram observadas em microscópio óptico de luz transmitida Leica, modelo DM LM, acoplado a uma câmera digital.

O ensaio eletromecânico foi realizado com o objetivo de verificar a variação da condutividade elétrica da blenda polimérica, em função da tensão de compressão aplicada. Para a realização desses ensaios, foi necessário montar um procedimento experimental para adquirir simultaneamente os dados de força de compressão, corrente aplicada e tensão medida. O procedimento experimental, utilizado para realização desse ensaio, consistiu em cortar amostra da blenda com diâmetro de 0,8 cm e acomodá-la entre os eletrodos, conforme ilustrado na Figura 2. O molde foi ajustado entre a placa fixa e a móvel da prensa hidráulica; conec-

taram-se ao molde dois cabos coaxiais os quais foram ligados à fonte de corrente Keithley, modelo 224, e ao Eletrômetro Keithley Mod 6517A.

Estabelecidos os parâmetros para a realização do ensaio eletromecânico, aplicaram-se diferentes forças de compressão e os valores de tensão medidos no eletrômetro foram anotados. É importante destacar que a corrente utilizada durante o ensaio eletromecânico foi constante, e que as medidas de tensão estavam relacionadas exclusivamente com a variação da força aplicada.

A condutividade relativa ($\Delta\sigma$) foi calculada segundo a equação 1, em que σ_o é a condutividade elétrica inicial da blenda (sem carregamento), e σ_p , a condutividade elétrica para uma determinada tensão de compressão.

$$\Delta\sigma = \frac{(\sigma_f - \sigma_o)}{\sigma_o} \quad (1)$$

A sensibilidade à compressão (S_{comp}) é definida conforme a equação 2, em que $\Delta\sigma$ é a condutividade relativa, e ΔC , a variação da tensão de compressão.

$$S_{comp} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \times 100 \quad (2)$$

3 Resultados e discussões

Caracterização dos polímeros intrinsecamente condutores

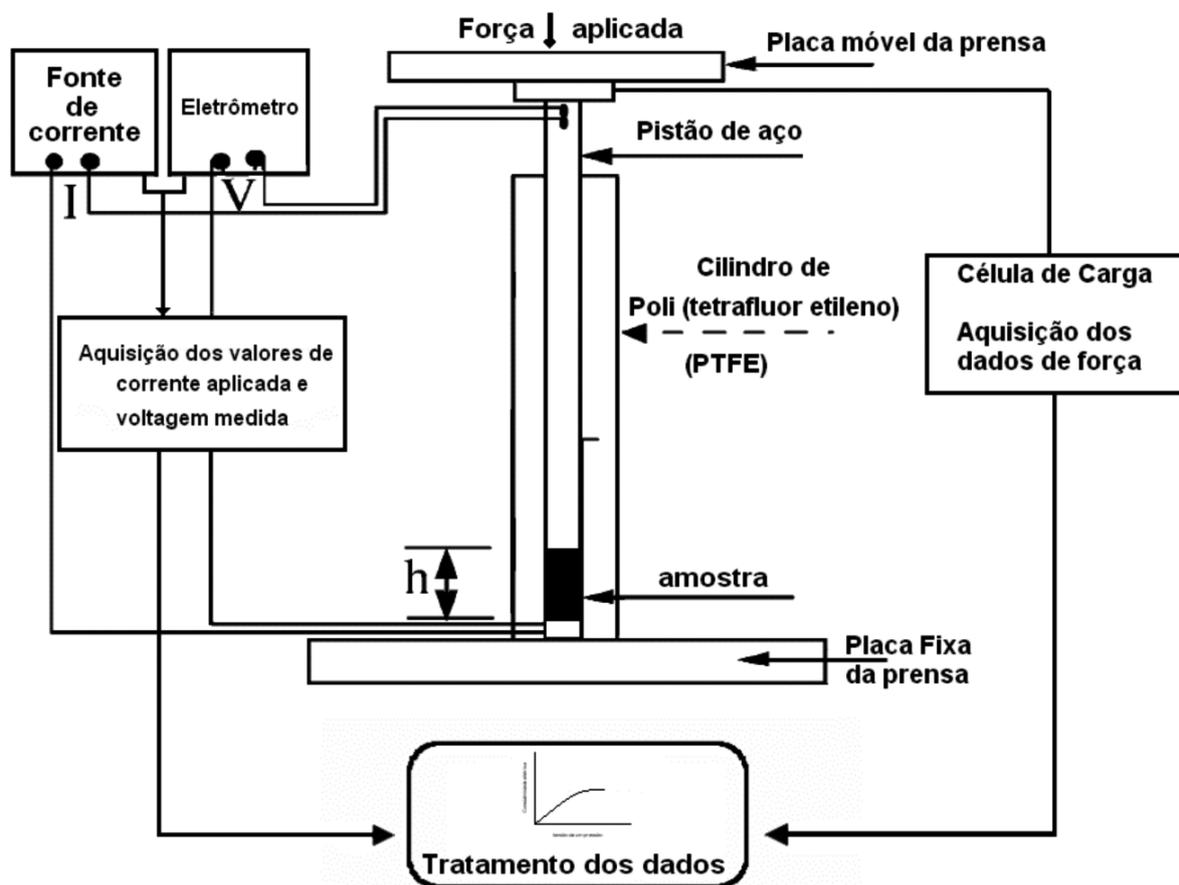


Figura 2: Esquema do procedimento experimental utilizado para determinação da "sensibilidade" à compressão das blendas

Fonte: Os autores.

A Tabela 1 apresenta os valores de condutividade elétrica e rendimento da reação para a PANi ou PPy dopado com DBSA (PANi.DBSA) e (PPy.DBSA), respectivamente. O DBSA exerce um papel importante na reação da PANi e do PPy, uma vez que esse ácido atua como agente surfactante, conferindo estabilidade da dispersão aquosa; e como agente dopante, garantindo condutividade elétrica adequada do polímero semiconductor. Os valores de condutividade elétrica e rendimento da reação obtidos para o PPy.DBSA e PANi.DBSA são similares aos encontrados na literatura (GOSPODINOVA, et al., 2003; LEE et al., 1995).

Tabela 1: Quadro comparativo dos valores de condutividade elétrica e rendimento da síntese da polianilina e do polipirrol dopados com DBSA

Amostra	Razão (APS/Monômero)	Condutividade (S.cm ⁻¹)	Rendimento (%)
PAni.DBSA	1:1	0,67 ± 0,22	45
PPy.DBSA	1:5	0,02 ± 0,01	25

Fonte: Os autores.

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da PANi.DBSA e do PPy.DBSA. No espectro da Figura 3-a, observa-se as bandas de absorção a 1564, 1494, 1370 e 1110 cm⁻¹ características da PANi.DBSA. A absorção na faixa de 3100 a 3500 cm⁻¹ atribuída ao estiramento NH aparece no espectro como uma banda larga em decorrência da grande concentração desses grupamentos na amostra (MATVEEVA, 1996). Os picos localizados entre 3000 e 2800 cm⁻¹ correspondem a grupos alifáticos (RUCKENSTEIN e HONG, 1994). No espectro do PPy.DBSA, Figura 3.b, observa-se uma banda larga e intensa em 3445 cm⁻¹, associada ao estiramento do grupo N-H; e as bandas em 1600 a 1400 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento dos grupos C=C e C=N, respectivamente, característico do PPy. Nota-se também a presença de uma banda fraca em 1554 cm⁻¹ e outra centrada

em 1457 cm⁻¹ que estão relacionadas ao estiramento dos grupos C=C e C=N, respectivamente. Para ambos os polímeros, as bandas em 2956 e 2924 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo C-H(CH₃) e C-H(CH₂) do DBSA.

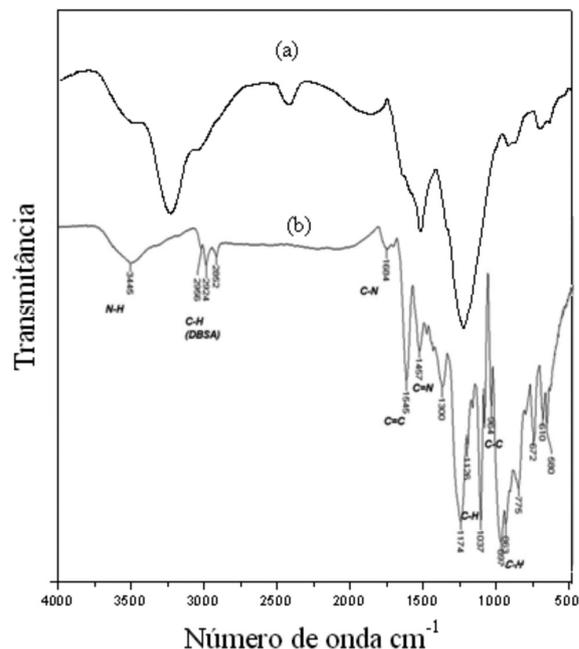


Figura 3: Espectros de infravermelho: a) PANi.DBSA e b) PPy.DBSA. Caracterização das blendas

Fonte: Os autores.

A Figura 4 ilustra a dependência de condutividade elétrica das amostras de EVA/PAni.DBSA e EVA/PPy.DBSA em razão da concentração dos polímeros semicondutores. As blendas apresentam um comportamento similar ao previsto pela Teoria de Percolação. Segundo essa teoria, a mudança de condutividade da mistura é conhecida como limiar de percolação e depende da interação entre o aditivo semiconductor e a matriz. Abaixo de uma concentração em massa crítica do polímero semiconductor a condutividade da mistura é, essencialmente, aquela do meio dielétrico (Figura 4.a e 4.b). Nessa região, as partículas de polianilina ou polipirrol estão completamente dispersas na matriz e, portanto, a condutividade da blenda está

limitada por barreiras à passagem de transportadores de cargas de um aglomerado ou partícula de polímero condutor para outro. Acima desse ponto crítico, ocorre o aumento de contato entre as partículas/aglomerados da fase dispersa, facilitando a passagem dos transportadores de carga, e contribuindo para o aumento da condutividade elétrica na mistura (Figura 4.c e 4.d).

Pode-se observar que a blenda de EVA/PAni.DBSA apresenta limiar de percolação menor do que as blendas de EVA/PPy.DBSA, isto é, a adição de pequenas concentrações de PAni.DBSA na matriz de EVA acarreta maior aumento da condutividade elétrica do que para o PPy.DBSA. Este fato pode ser atribuído a maior compatibilidade entre o EVA e PAni.DBSA. Porém, as blendas de EVA/PPy.DBSA, contendo concentrações superiores a 20 % em massa de polipirrol, apresentam maiores valores de condutividade elétrica. Os valores de condutividade elétrica das blendas (10^{-14} a 10^{-7} S.cm⁻¹) obtidos neste trabalho são similares aos encontrados para as misturas físicas de poli(etileno-co-propileno-co-dieno norborneno) (EPDM)/PAni (FAEZ e de PAOLI, 2001). Entretanto, alguns estudos revelam a possibilidade de obtenção de blendas semicondutoras com condutividade de até 1 S.cm⁻¹ de elastômeros termoplásticos à base de poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) (LEYVA et al., 2001) e poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) (BARRA et al., 2008).

A “sensibilidade” a pressão das blendas de EVA/PAni.DBSA e EVA/PPy.DBSA com diferentes composições foi avaliada por meio dos ensaios eletromecânicos. Apenas as misturas de EVA/PPy.DBSA com concentrações de 25% em massa de PPy.DBSA apresentaram variação de condutividade elétrica em decorrência do aumento da tensão de compressão aplicada (Figura 5). A blenda de EVA/PPy.DBSA com 25% em massa de PPy.DBSA apresentou mudança significativa de condutividade elétrica em razão da pres-

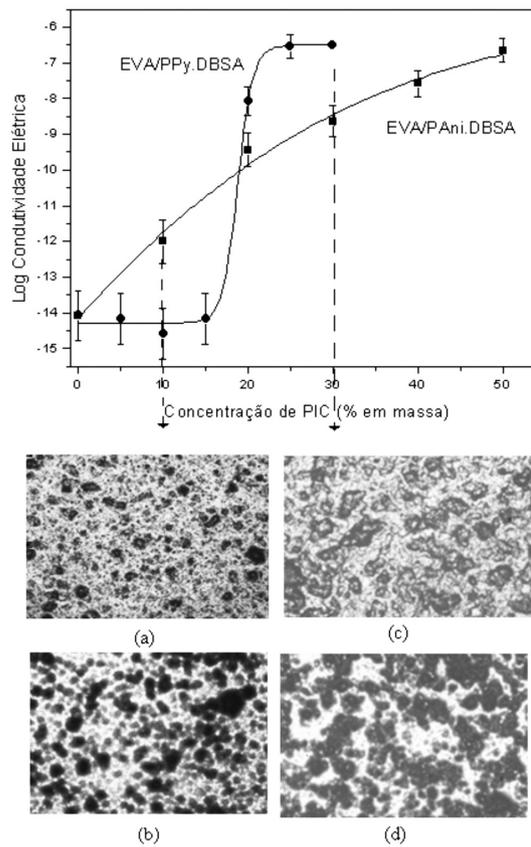


Figura 4: Dependência da condutividade elétrica das blendas em razão do aumento da concentração de PAni.DBSA (a, c) ou PPy.DBSA (b, d)

Fonte: Os autores.

são aplicada ($S_{comp} = 25\%$), valor este similar ao encontrado por Souza et al. (2005) em seus estudos com blendas poliméricas de SBS/PAni. Segundo Knite et al., (2004) a aplicação da tensão de compressão induz a deformação elástica da matriz e as partículas de PPy.DBSA diminuem as distâncias entre si, até formar novos caminhos condutores, contribuindo para o aumento da condutividade elétrica 15 vezes em relação ao valor inicial até ter atingido pressão próxima a 100 MPa. Acima desse valor, a condutividade da mistura permanece constante, evidenciando que existe uma tensão de compressão máxima ou crítica, na qual praticamente a maioria das partículas de PPy.DBSA estão interconectadas. Com a

retirada da tensão, a amostra recupera suas dimensões originais e a condutividade elétrica da blenda volta ao seu valor inicial (σ_0). A variação da condutividade elétrica, decorrente do aumento da tensão de concentração observada para as blendas de EVA/PPy.DBSA (75/25), são similares à mudança observada na literatura para sistemas contendo SEBS/PAni.DBSA (70/30) (BARRA et al., 2008).

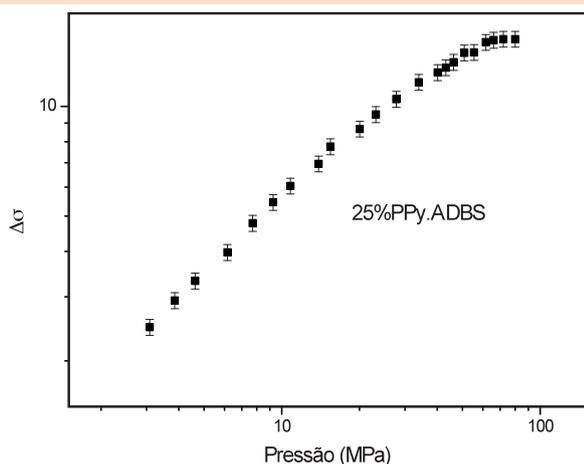


Figura 5: Ensaio eletromecânico das blendas EVA com 25% de PPy.DBSA

Fonte: Os autores.

4 Conclusão

Filmes de EVA/PAni.DBSA e EVA/PPy.DBSA são possíveis de ser obtidos, utilizando-se a técnica de solubilização dos componentes em solvente comum. As micrografias óticas de luz transmitida e os resultados de condutividade elétrica evidenciaram que a compatibilidade entre o EVA e a PAni.DBSA é maior do que entre o PPy.DBSA. Apenas as blendas preparadas em solução com concentração de 25% em massa de PPy.DBSA mostraram ser materiais promissores para serem usados em sensores mecânicos, uma vez que sua condutividade elétrica varia significativamente com a aplicação de pressão entre 0 a 100 MPa; após a retirada

dessa tensão sua condutividade e dimensões retornam aos valores iniciais.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Referências

- BARRA, G.M.O. et al. Thermoplastic elastomer/polyaniline blends: evaluation of mechanical and electromechanical properties. *Polymer Testing*, v. 27, p. 88-892, 2008.
- FAEZ, R.; PAOLI, M. A. de. Elastic Polyaniline with EPDM and dodecylbenzenesulfonic acid as plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 1768-1775, 2001.
- GIROTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- GOSPODINOVA, N. et al. Preparation and characterization of aqueous polyaniline dispersions. *European Polymer Journal*, v. 29, n. 10, p. 1305-1309, 1993.
- KNITE, M. et al. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as strain and pressure sensor materials. *Sensors and Actuators A: Physical*, v.110, n.1-3, p. 142-149, 2004.
- LEE, A. J. S.; KIM, D. Y.; KIM, C. Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. *Synthetic Metals*, v. 74, n. 2, p. 103-106, 1995.
- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- LEYVA, M. L.; BARRA, G. M. O.; SOARES, B. G. Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution. *Synthetic Metals*, v. 123, p. 443-449, 2001.
- MATVEEVA, E. E. Residual water as a factor influencing the electrical properties of polyaniline. The role of hydrogen bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network. *Synthetic Metals*, v. 79, n. 2, p. 127-140, 1996.



RUCKESTEIN, E.; HONG, L. Inverted emulsion pathway to polypyrrole and polypyrrole elastomer composites. *Synthetic Metals*, v. 66, p. 249-256, 1994.

SOUZA JUNIOR, F. G.; MICHEL, R. C.; SOARES, B. G. A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites. *Polymer Testing*, n. 8, p. 998-1004, 2005.

SOUZA JUNIOR, F. G. et al. Evaluation of electrical properties of SBS/Pani blends plasticized with DOP and CNSL using an empirical statistical model. *Polymer Testing*, v. 26, n. 6, p. 720-728, 2007.

VICENTINI, D.S. et al. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: preparation and evaluation of electrical conductivity. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 10, p. 4565-4572, 2007.

Recebido em 8 set. 2009 / aprovado em 9 fev. 2010

Para referenciar este texto

ROSA, B. dos S.; MÜLLER, D.; BARRA, G. M. de O. Obtenção de sensor de pressão à base de poli(etileno-co-acetato de vinila) com polipirrol ou polianilina. *Exacta*, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 27-34, 2010.