

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Arquivo

1210001383



Ilha Solteira - SP

unesp





unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA

CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Departamento de Física e Química

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIANILINA COM BORRACHA NATURAL PROVENIENTE
DO LÁTEX DA MANGABEIRA (*HANCORNIA SPECIOSA*)**

DANIELA PEREIRA DOS SANTOS

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Ciência dos Materiais
como requisito à obtenção do título de mestre
em ciência dos materiais.**

ORIENTADOR: PROF. DRº JOSÉ ANTÔNIO MALMONGE

Ilha Solteira - SP

2003

BCpIS - FEIS - UNESP





FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Santos, Daniela Pereira dos
S237p Preparação e caracterização de compósitos de polianilina com borracha natural proveniente do látex da mangabeira (*Hancornia speciosa*) / Daniela Pereira dos Santos. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2003
x, 56 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2003.

Orientador: José Antônio Malmonge
Bibliografia: p. 49-56

1. Compósitos elastoméricos. 2. Borracha natural. 3. Mangabeira. 4. Polianilina.



A mente que se abre a uma nova idéia
jamais volta ao seu tamanho original.

Albert Einstein

1210001383



Proc. 053/2003-NPD 097/2003

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉC. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHECK IN	DATA DE TOMBO
14.05.03	30.05.03
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Te. 1383
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Wloacz aut R\$10,00	S237p

sys 199260
sys 55461

Dedico este trabalho àqueles que
incansavelmente me apoiaram

Meus pais Antônio e Diva
Meus irmãos Evandro e Gláucia
E ao meu namorado Emerson Borghi

CS

10601074

BCpIS - FEIS - UNESP

AGRADECIMENTOS

A Deus que iluminou o meu caminho, pois em muitos momentos, sem Sua luz seria impossível continuar.

Ao Prof.Dr. Jose Antônio Malmonge pela confiança depositada para realização deste trabalho, pela orientação, dedicação, apoio e principalmente um grande amigo.

Ao meu co-orientador Prof.Dr. Jean Richard Dasnoy Marinho pela ajuda em algumas etapas deste trabalho.

Ao Prof.Dr. Luiz Francisco Malmonge pela grande ajuda durante todo o desenvolvimento deste trabalho, pela sua amizade e convivência.

A Profª.Drª Maria Ângela de Moraes Cordeiro pela amizade, discussões e apoio concedido.

A Profª.Drª Darcy Hiroe pelas palavras de apoio e incentivo, pela amizade.

As técnicas Marli e Mara e as secretarias da pós-graduação pelos serviços prestados.

Ao João da Biblioteca pela ajuda e eficiência nos serviços prestados.

A EMBRAPA de São Carlos pelo uso da centrífuga.

A Nancy e a Mery pela alegria e amizade principalmente nos momentos de descontração.

A Dona Elza pela amizade e grande dedicação.

Ao meu namorado pelo amor, carinho, compreensão, apoio e companheirismo dedicado em toda esta etapa, principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais que me deram o dom mais precioso, a vida, revestida de amor, carinho e dedicação.

A minha irmã pelo apoio, ajuda e dedicação em todos os momentos.

As amigas Carina e Fabiana pela amizade e incentivo.

A amiga Silvia pela grande amizade, ajuda, dedicação e bom humor.

Ao grande amigo Célio Ignácio pelo incentivo, apoio e amizade.

Aos amigos de turma André, Alailson, Gilson, Luciene e Marcos pela convivência e apoio.

Aos amigos Maria do Carmo, Mônica, Alcione, Francisco e Norberto pela ajuda e amizade.

A Patrini pela amizade e apoio.

A todos os professores do departamento de Física e Química.

Aos demais colegas do curso de pós-graduação.

A CAPES E FAPESP pelo suporte financeiro.

Daniela Pereira dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA -
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA - UNESP - COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Antonio Malmonge – orientador

Dr.ª Luciana Garfo

Prof. Dr. João Manuel Marques Cordeiro

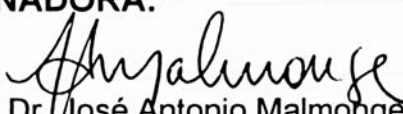
Ilha Solteira-SP, fevereiro de 2003

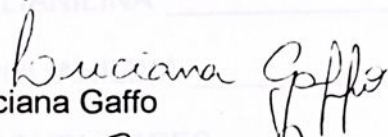
Preparação e Caracterização de Compósitos de Polianilina com Borracha Natural Proveniente do Látex da Mangabeira (*Hancornia speciosa*)

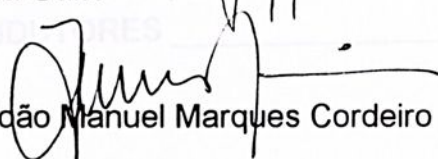
Daniela Pereira dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA -
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. José Antonio Malmonge – orientador


Dr.ª Luciana Gaffo


Prof. Dr. João Manuel Marques Cordeiro

Ilha Solteira-SP, fevereiro de 2003



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE ABREVIATURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. POLÍMEROS NATURAIS	3
2.2. POLI-ISOPRENO	3
2.3. BORRACHA NATURAL	4
2.4. VULCANIZAÇÃO	8
2.5. POLÍMEROS CONDUTORES	9
2.6. POLIANILINA	11
2.7. SÍNTESE DA POLIANILINA	12
2.8. DOPAGEM DA POLIANILINA	12
2.9. COMPÓSITOS CONDUTORES	14



CAPÍTULO 3 _____ 18**3.1. MATERIAIS _____ 18**

3.1.1. REAGENTES _____ 18

3.1.2. BORRACHA NATURAL _____ 18

3.1.3. SÍNTESE QUÍMICA DA PANI E POMA _____ 19

3.2. MÉTODOS _____ 20

3.2.1. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA _____ 20

3.2.1.1. MÉTODO DE QUATRO PONTAS _____ 21

3.2.1.2. MÉTODO DE DUAS PONTAS _____ 22

3.2.2. METALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS _____ 23

3.2.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) _____ 23

3.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) _____ 24

3.2.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS-NIR _____ 24

3.2.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO FTIR _____ 24

CAPÍTULO 4 _____ 25**4. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS. _____ 25**

4.1. PURIFICAÇÃO DA BN _____ 25

4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO _____ 25

4.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE BORRACHA NATURAL _____ 27

4.3. PREPARAÇÃO DAS BLENDA _____ 28

4.3.1. BLENDA DE BN COM POMA _____ 28

4.3.2. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA _____ 30



CAPÍTULO 5 _____ 32

5. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE BN COM PANI _____ 32

5.1. COMPÓSITOS OBTIDOS PELA MISTURA DE ANILINA _____ 32

5.2. VULCANIZAÇÃO _____ 34

5.3. COMPÓSITOS OBTIDOS PELA ABSORÇÃO DE ANILINA _____ 35

5.4. POLIMERIZAÇÃO POR EMULSÃO _____ 39

5.4.1. FILMES DOS COMPÓSITOS OBTIDOS POR EMULSÃO _____ 40

5.4.1.1. ESPECTROSCOPIA NO UV-vis-NIR _____ 40

5.4.1.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA _____ 41

5.4.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA E MEV _____ 43

CAPÍTULO 6 _____ 47

6. CONCLUSÃO _____ 47

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____ 49



LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - UNIDADES ESTRUTURAIS DO POLI-ISOPRENO.	4
FIGURA 2 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE BORRACHA NATURAL.	5
FIGURA 3 - CONSUMO MUNDIAL DE BORRACHA NATURAL.	6
FIGURA 4 - VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA.	9
FIGURA 5 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE DIVERSOS MATERIAIS.	10
FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DA POLIANILINA.	11
FIGURA 7 - ESTRUTURA QUÍMICA PARA OS DERIVADOS DA POLIANILINA.	11
FIGURA 8 - ESQUEMA DO PROCESSO DE DOPAGEM DA POLIANILINA POR PROTONAÇÃO.	13
FIGURA 9 - CONDUTIVIDADE DA BASE ESMERALDINA EM FUNÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO DOPANTE.	14
FIGURA 10 - ÁRVORE DA MANGABEIRA E A EXTRAÇÃO DO SEU LÁTEX PELO MÉTODO DE SANGRIA.	18
FIGURA 11 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA SÍNTESE QUÍMICA DA PANI E POMA.	20
FIGURA 12 - MÉTODO DE QUATRO PONTAS PARA MEDIDA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES.	21
FIGURA 13 - ESQUEMA DE MEDIDA DO MÉTODO DE DUAS PONTAS.	22
FIGURA 14 - METALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.	23
FIGURA 15 - ESPECTRO DE IV DA BN PURA DA MANGABEIRA.	26
FIGURA 16 - FILMES OBTIDOS COM LÁTEX CRU (LC1), EXTRAÍDO COM ACETONA (LC2) E CENTRIFUGADO (LC3).	27
FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DOS FILMES DE BLENDS.	30
FIGURA 18 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS BLENDS DE BN/POMA DOPADAS COM CSA.	31



FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS.	33
FIGURA 20 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS COMPÓSITOS POLIMERIZADOS QUIMICAMENTE.	34
FIGURA 21 - TERMOGRAMAS DE DSC PARA UM FILME DE BORRACHA NATURAL SEM VULCANIZAR E VULCANIZADO COM ENXOFRE A 3% EM MASSA.	35
FIGURA 22 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS VULCANIZADOS.	36
FIGURA 23 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DO COMPÓSITO COM ABSORÇÃO EM ANILINA PURA.	37
FIGURA 24 - MICROGRAFIA DE PERFIL OBTIDA POR MEV DO COMPÓSITO COM ABSORÇÃO EM ANILINA E CLOROFÓRMIO	38
FIGURA 25 - MICROGRAFIA SUPERFICIAL OBTIDA POR MEV DO COMPÓSITO COM ABSORÇÃO EM ANILINA E CLOROFÓRMIO.	38
FIGURA 26 - MICROGRAFIA SUPERFICIAL OBTIDA POR MEV DA BORRACHA NATURAL .	39
FIGURA 27 - ESPECTRO DE UV-VIS-NIR DO COMPÓSITO PANI-DBSA/BN OBTIDO POR EMULSÃO.	40
FIGURA 28 - ESPECTRO DE UV-VIS-NIR DO COMPÓSITO PANI-DBSA/BN DESDOPADO EM SOLUÇÃO DE NH_4OH 0,1M.	41
FIGURA 29 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO NA CONDUTIVIDADE DO COMPÓSITO PURO E COM ENXOFRE.	43
FIGURA 30 - CURVAS DE DSC PARA A BN PURA EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO.	44
FIGURA 31 - CURVAS DE DSC PARA O COMPÓSITO PANI-DBSA/BN EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO.	45
FIGURA 32 - CURVAS DE DSC PARA O COMPÓSITO PANI-DBSA/BN COM 3% DE ENXOFRE EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO.	45
FIGURA 33 - CURVAS DE DSC PARA A BN PURA E O FILME DO COMPÓSITO PANI-DBSA/BN OBTIDO POR PRENSAGEM.	46
FIGURA 34 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DO COMPÓSITO PANI-DBSA/BN.	46



LISTA DE ABREVIATURAS

BN -	Borracha natural
PANI -	Polianilina
POMA -	Poli(o-metoxianilina)
EB -	Base de esmeraldina
ES -	Sal de esmeraldina
APF -	Ácidos protônicos funcionalizados
DMF -	N,N-dimetilformamida
NMP -	N-metilpirrolidona
CHCl ₃ -	Clorofórmio
CSA -	Ácido canfor-sulfônico
DBSA -	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
HCl -	Ácido clorídrico
NH ₄ OH -	Hidróxido de amônio
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -	Persulfato de amônio
MnO ₂ -	Óxido de manganês
Cr ₂ O ₄ -	Tetróxido de cromato
H ₂ O ₂ -	Peróxido de hidrogênio
K ₂ Cr ₂ O ₇ -	Dicromato de potássio
KClO ₃ -	Clorato de potássio
HClO ₄ -	Ácido perclórico



H ₂ SO ₄ -	Ácido sulfúrico
DSC -	Calorimetria Diferencial de Varredura
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-vis-NIR -	Ultravioleta-visível-infravermelho próximo
FTIR -	Fourier transformed infra red

Tabela 2 - Bancos cobrados por FTIR da BN da Mangabeira

Tabela 3 - Solventes para PANI, PCMA e BN



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo brasileiro de borracha

Tabela 2 - Bandas obtidas por FTIR da BN da Mangabeira

Tabela 3 - Solventes para PANI, POMA e BN



RESUMO

Filmes de blendas de borracha natural (BN) da *Hancornia speciosa* (Mangabeira) e derivado de polianilina, poli(o-metoxianilina)(POMA)dopada com ácido canfor-sulfônico (CSA), foram obtidas por casting para várias composições. A condutividade elétrica aumenta com o aumento no conteúdo de POMA alcançando o valor da ordem de 10^{-8} S/cm para 20% em peso de POMA. Piores propriedades mecânicas foram observadas para filmes com mais de 30% em peso de POMA. Outros compósitos usando a BN como matriz com polianilina foram obtidos por métodos diferentes: o primeiro consistiu da polimerização da anilina dentro da matriz da BN previamente inchada, o segundo da polimerização da anilina misturada com a BN. Em um terceiro método, o compósito foi obtido da polimerização por emulsão da anilina em presença de BN e do ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA). Os compósitos foram caracterizados através das técnicas de DSC, UV-Vis-NIR, MEV e condutividade. A condutividade elétrica alcançada foi da ordem de 10^{-4} S/cm para os compósitos obtidos pelos métodos 1 e 2. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra que a polianilina é polimerizada na superfície da borracha. O espectro de UV-Vis-NIR do compósito PANI-DBSA/BN apresentou as mesmas bandas características da PANI dopada. A condutividade medida foi da ordem de 10^{-3} S/cm. Este valor é cerca de 10^{13} vezes maior que o valor da condutividade para o filme da borracha pura. As medidas de MEV e DSC mostraram a existência de duas fases no compósito com morfologia globular. Pela técnica de DSC foi observado um deslocamento da temperatura de transição vítrea (T_g) para mais alta temperatura associado à formação de ligação cruzada e uma degradação no compósito em um tratamento térmico a 125°C . Esta degradação promoveu ligações cruzadas que foi confirmada pelo teste de solubilidade.



ABSTRACT

Films from blends of natural rubber (NR) from *Hancornia speciosa* trees (Mangabeira) and a derivative of polyaniline, poly(o-methoxyaniline)(POMA) doped with camphor sulphonic acid (CSA) were obtained with various compositions by casting. The electrical conductivity increases upon POMA content increase, reaching 10^{-8} S/cm for 20% (w/w) of POMA content. Poor mechanical properties were observed to films with POMA content above 30%. Others composites using NR as matrix with polyaniline were obtained by different methods. In the first one, the composites were prepared by swelling the vulcanized rubber material in aniline and the polymerization was done by immersing the specimen in an aqueous solution of HCl containing an oxidant. In the second method, the aniline was mixed with NR then polymerized as the first one. In the third one the composite was obtained from the emulsion polymerization of aniline in the presence of NR and dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA). The composites were studied by DSC, UV-Vis-NIR, MEV and conductivity measurements. The electrical conductivity reached was about 10^{-4} S/cm for the composite obtained in the first and second methods. The scanning electron microscopy (SEM) micrography, shows that polyaniline is located in the rubber surface. The UV-vis-NIR spectrum of PANI.DBSA/NR showed the same band characteristic of doped polyaniline. The conductivity measured was around 10^{-3} S/cm, thirteen order in magnitude higher compared with pure NR. The SEM and DSC showed that the two phases are present in the composite with a globular morphology. A thermal degradation at 125°C was observed to the composite by DSC technical. The glass transition temperature shifted to higher temperature as function of annealing time indicating a cross-linking formation of NR that was confirmed by solubility test.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A demanda de artigos produzidos a partir de borracha natural (BN) tem aumentado a cada dia em função do crescimento populacional e do surgimento de novos tipos de manufaturados que requerem elasticidade, flexibilidade e resiliência. Dentre eles, incluem-se luvas cirúrgicas, pneus, produtos químicos, tintas adesivas etc ^[1].

A Mangabeira (*Hancornia speciosa*) é uma planta lactescente pertencente à família Apocinaceae, com porte variando entre 3 a 6 metros, podendo ser encontrada em quase todo o país. O látex dela extraído é um líquido branco e viscoso que em contato com o ar torna-se avermelhado, e dele se obtém o polímero elastomérico cis 1,4-poli-isopreno ^[2].

A incorporação de polímeros condutores dentro de substratos poliméricos formando blendas ^[3,4], compósitos ^[5] ou redes interpenetrantes ^[6,7], é um método bastante promissor, pois permite a combinação da condutividade elétrica dos polímeros intrinsecamente condutores, com as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros convencionais, aumentando o potencial tecnológico ^[8,9]. Dentre os polímeros convencionais, as borrachas são muito utilizadas na preparação de misturas condutoras devido às suas propriedades elastoméricas ^[10].

Entre os polímeros intrinsecamente condutores, a polianilina (PANI) tem atraído a atenção devido à sua ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e ópticas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese ^[11]. Este material potencializa aplicações como eletrodo para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz (LED), recobrimento de fibras têxteis, tintas condutoras, sensores e dispositivos eletrônicos e eletrocromicos, eliminação de carga eletrostática em microeletrônica, proteção contra corrosão, blindagem eletromagnética, membranas seletivas para gases, etc ^[12,13]. Entretanto, existem algumas limitações que dificultam o uso da



PANI em larga escala industrial, bem como outros polímeros condutores. Isto ocorre, porque estes materiais quando dopados, apresentam uma baixa solubilidade em solventes orgânicos, baixa resistência e dificuldade de processabilidade tanto em processos de fundição quanto solução devido a rigidez da cadeia. Existem várias alternativas encontradas para contornar estas limitações, uma delas consiste em utilizar ácidos protônicos funcionalizados (APF) como agentes protonantes que conferem ao polímero condutor maior estabilidade térmica, solubilidade em solventes orgânicos e compatibilidade com alguns polímeros convencionais ^[14,15].

O objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de compósitos poliméricos de polianilina com borracha natural obtida do látex da Mangabeira (*Hancornia speciosa*) por diferentes métodos.

No capítulo 2 são apresentados os fundamentos básicos sobre polímeros naturais e condutores, assim como uma revisão bibliográfica sobre compósitos condutores com BN e polímeros convencionais.

No capítulo 3 é apresentada a descrição do processo de síntese química das polianilinas e a obtenção da BN, assim como os métodos de caracterização dos compósitos. Os métodos de obtenção e caracterização dos compósitos condutores bem como seus resultados obtidos se encontram no capítulo 4 e 5. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho.



CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS NATURAIS

Polímeros naturais são polímeros derivados de recursos naturais, como plantas, animais e fermentação bacteriana. Entre eles podemos citar: a borracha e os polissacarídeos (celulose, amido e glicogênio). A BN é um polímero de adição obtido do pirofosfato de isopentanila, ao passo que os polissacarídeos são polímeros de condensação obtidos a partir de monossacarídeos ^[16,17].

2.2. POLI-ISOPRENO

O poli-isopreno produzido naturalmente ocorre freqüentemente em redes de células interligadas chamadas de células laticíferas na forma de látex, ou em paredes de células parenquimáticas. Mais de 2000 espécies de plantas (árvores, arbustos e ervas) têm mostrado conter poli-isopreno. Além dessas espécies botânicas, também em cogumelos foi detectado látex ^[18].

Borracha natural (BN) e Gutta percha (resina natural) produzidas naturalmente são poli-isoprenos de alto peso molecular consistindo principalmente de unidades de isopreno. Estudos de difração de Raio-X ^[19] mostraram que as unidades de isopreno estão na configuração-cis em BN e configuração-trans em gutta percha. Em 1956, foi conseguida a primeira síntese do cis-1,4 poli-isopreno através de catalizadores do tipo Ziegler-Natta ^[20,21]. Os poli-isoprenos sintetizados pela polimerização química do isopreno (C_5H_8) contêm usualmente quatro tipos de unidades isoméricas: cis-1,4 ; trans-1,4 ; 3,4 e 1,2 ; como podemos observar na figura 1.



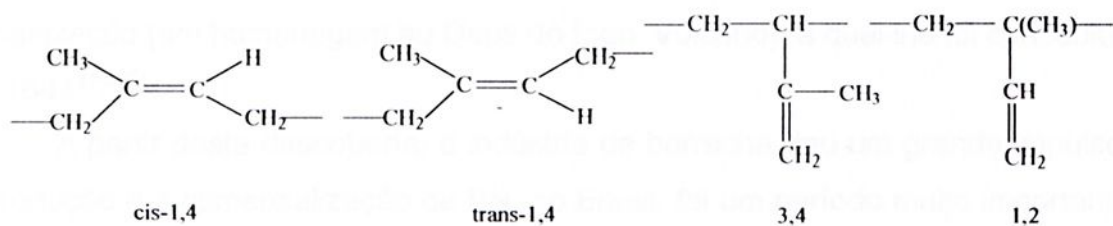


Figura 1 - Unidades estruturais do poli-isopreno.

2.3. BORRACHA NATURAL

A descoberta da BN pelos índios foi anterior ao descobrimento da América, mas somente no início do século XVII que exploradores espanhóis encontraram índios da América Central utilizando para fins recreativos, bolas feitas de uma emulsão vegetal extraída de certas árvores. Esse material era denominado pelos índios de *cauchu* (*caa* = madeira, árvore + *o-chu* = que chora). A árvore da qual o material era retirado é denominada atualmente *Hevea brasiliensis* e o material é conhecido por látex, sendo sua principal substância constituinte um hidrocarboneto alcadieno ramificado: metil-1,3-butadieno ou isopreno.

Foi a partir desta descoberta, que os espanhóis se interessaram pela borracha, mas não conseguiram achar nenhuma aplicação para ela.

Em 1770, o cientista britânico Joseph Priestley foi o primeiro a descobrir uma maneira de utilizá-la, mostrando que se podia apagar marcas de lápis esfregando-a sobre os riscos no papel.

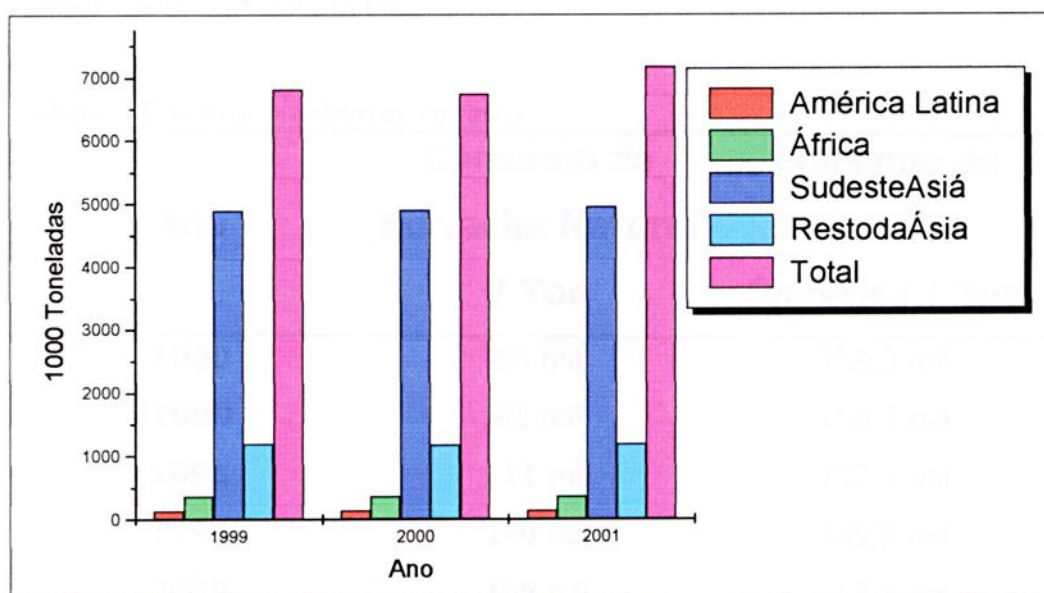
Devido ao fato da borracha ser mole e grudenta em altas temperaturas e dura e quebradiça em baixas temperaturas, durante mais de dois séculos desde a sua descoberta não foi encontrada nenhuma outra aplicação mais importante para ela. Mas entre 1830 e 1839, Charles Goodyear, fascinado com a possibilidade de tornar a borracha estável a diferentes temperaturas, deixou acidentalmente que uma mistura de borracha e enxofre tocasse um fogão quente. Ao observar um material moldável e maleável, que não mais sofria alterações com a variação de temperatura, determinou-se, após vários ensaios, a temperatura ideal e a melhor proporção de reagentes e registrou uma patente para o processo com o nome de

vulcanização (em homenagem ao Deus do fogo: Vulcano), a qual lhe foi concebida em 1844^[16,22].

A partir desta descoberta, a indústria de borracha deu um grande impulso. A produção e a comercialização de BN, no Brasil, foi um período muito importante da nossa história, que teria durado de 1827 a 1912, sendo conhecido como “ciclo da borracha”.

Os materiais elastoméricos apresentam uma grande variedade de aplicações, as quais exigem que o material possua propriedades específicas (elasticidade, resistência à degradação, resistência ao desgaste, etc.) que podem ser descobertas na BN de outras espécies produtoras de látex. Daí, o interesse em verificar-se a viabilidade técnica e econômica do uso de BN de várias espécies lactescentes existentes no Brasil e incorporá-las ao processo produtivo^[23].

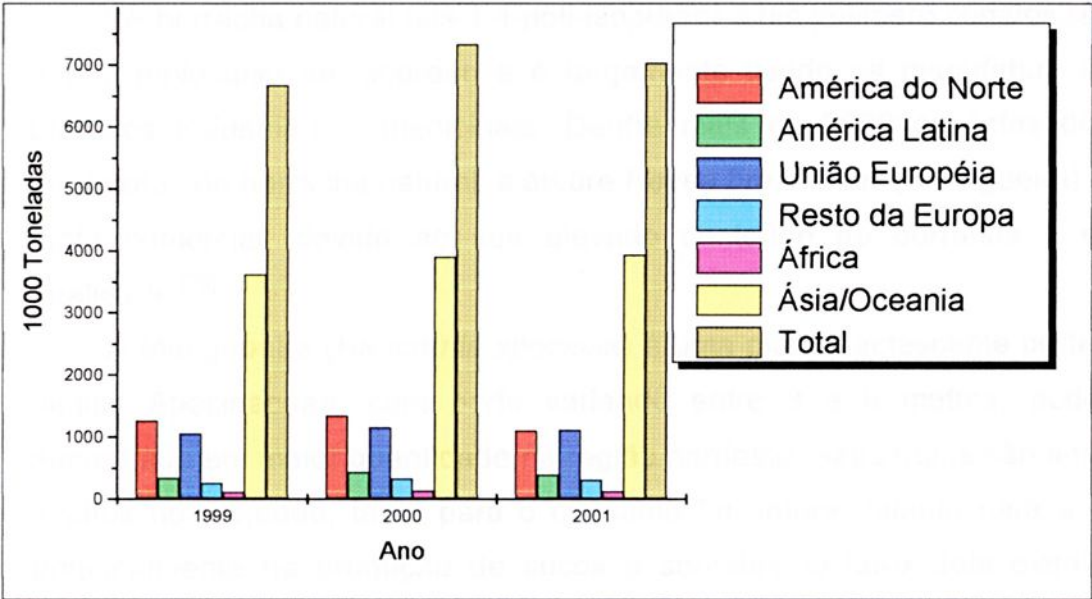
Nas figuras 2 e 3 são apresentadas as relações de produção e consumo da BN no mundo. Pelas análises dos gráficos, o Sudeste Asiático (Camboja, Indonésia, Malásia, Myanmar, Filipinas, Tailândia e Vietnã) detêm 69% da produção de BN no mundo. A América Latina com apenas 2% se encontra em último lugar em relação à produção.



Fonte: Boletim de estatística da borracha, maio 2002.
Grupo Internacional de Estudo da Borracha Natural^[24]

Figura 2 - Produção mundial de borracha natural.

O consumo mundial de BN em 2000 foi de 300 mil toneladas a mais que a quantidade consumida em 2001, sendo a Ásia/Oceania os maiores consumidores.



Fonte: Boletim de estatística da borracha, maio 2002.
Grupo Internacional de Estudo da Borracha Natural^[24]

Figura 3 - Consumo mundial de borracha natural.

A nível de Brasil, o consumo de BN pela industria pneumática nos últimos 20 anos triplicou em relação a borracha sintética que foi de apenas 13%, conforme dados apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Consumo brasileiro de borracha

Ano	Consumo de Borracha Natural / Ton	Consumo de Borracha Sintética / Ton
1980	68 mil	159,3 mil
1990	92 mil	158,2 mil
1995	111 mil	157,3 mil
1999	140 mil	149,6 mil
2000	165 mil	168,8 mil

Fonte: ANIP, 2000.

O crescimento contínuo da BN é extremamente positivo, devido ao constante aumento na produção nacional de pneus e de artefatos ^[25].

A borracha natural (cis-1,4-poli-isopreno) é um polímero composto de 320 a 35000 moléculas de isopreno e é largamente usado na manufatura de vários produtos industriais e medicinais. Dentre mais de 2000 espécies de plantas produtoras de borracha natural, a árvore *Hevea brasiliensis* (Seringueira) é a única fonte comercial, devido ao seu elevado conteúdo de borracha e excelente qualidade ^[26].

A Mangabeira (*Hancornia speciosa*) é uma planta lactescente pertencente à família Apocinaceae, com porte variando entre 3 a 6 metros, podendo ser encontrada em maior quantidade na região nordeste. Seus frutos são amplamente aceitos no mercado, tanto para o consumo "in natura" quanto para a indústria, principalmente na produção de sucos e sorvetes. O látex dela extraído é um líquido branco de aspecto leitoso que em contato com o ar torna-se avermelhado. É adequado à produção de borracha e usado tradicionalmente na medicina popular contra diversos males, principalmente aquele relacionado à circulação sangüínea, embora ainda nada tenha sido comprovado ^[2]. No látex fresco são encontradas aproximadamente 6% em peso de substâncias não poliméricas: como aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucleicos, lipídeos, proteínas, carboidratos e ácidos graxos ^[27]. A maioria destas substâncias é facilmente extraída, permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero, sendo separados somente com alta velocidade de centrifugação ^[28,29]. O teor de borracha seca na Mangabeira é em torno de 33%, enquanto que a Seringueira produz entre 24 e 40% e seu látex é mais estável ^[29]. A reação de polimerização por adição do tipo 1,4 do monômero (isopreno) ocorre ainda na árvore com o auxílio de uma enzima. As reações de polimerização enzimática privilegiam a formação de um produto de conformação do tipo cis. O polímero elastomérico obtido dessa planta foi identificado como o cis-1,4-poli-isopreno, um polímero linear de alto peso molecular com unidade estrutural similar à borracha natural da *Hevea brasiliensis*. Em geral, estes polímeros possuem insaturações nas ligações C=C dos carbonos 2 e 3 da unidade isoprênica ^[23].



A borracha, obtida pela precipitação do látex, possui desvantagens como: estar misturada a outros materiais que não são poli-isopreno, o que a torna perecível e putrefável; ser pegajosa e sensível à temperatura.

2.4. VULCANIZAÇÃO

No processo de vulcanização da borracha ocorre a formação de ligações cruzadas, durante o qual se desenvolve uma estrutura tridimensional a partir das moléculas do polímero nos pontos em que podem ser realizados a reação com o agente de vulcanização. Este processo é realizado através de uma reação química irreversível.

O agente de vulcanização mais utilizado é o enxofre, podendo também ser utilizado o Selênio, Telúrio, Monocloreto de enxofre, Dissulfeto de Tiurama e alguns Alquifenolsulfetos. É comum também utilizarem no processo alguns ingredientes como os aceleradores e ativadores, os quais consistem em reduzir o tempo e a temperatura necessários para obter uma borracha com as propriedades físicas desejadas ^[22].

Para produzir uma borracha capaz de ser submetida a grandes deformações sem que ocorra ruptura das ligações da cadeia primária, devem existir poucas ligações cruzadas, e estas devem estar bastante separadas na cadeia. Tem-se como resultado de borrachas úteis quando aproximadamente de 1 a 5 partes (em peso) de enxofre são adicionadas a 100 partes de borracha. O aumento no teor de enxofre causará um endurecimento da borracha e diminuição em sua elasticidade ^[30].

Neste processo as moléculas de enxofre (S_8) são rompidas, interagindo com as ligações duplas das cadeias que compõem a borracha, resultando na eliminação das propriedades indesejáveis, isto é, ela se torna imperecível, resistente a solventes e a variações de temperatura, não pegajosa, e com excelentes propriedades mecânicas. Estas moléculas possuem propriedades capazes de unir as várias cadeias do polímero, através das pontes de enxofre, diminuindo assim o número de insaturações e alinhando as cadeias de tal modo que, quando o material é submetido a uma tensão, ele não se deforma. Caso se



aplique uma tensão muito grande, poderá provocar a ruptura das cadeias ^[16]. Esquemáticamente temos:



Figura 4 - Vulcanização da borracha.

2.5. POLÍMEROS CONDUTORES

O sucesso na descoberta do poliacetileno, o primeiro polímero condutor, por Shirakawa et al em 1977, atraiu a atenção de muitos pesquisadores em se entender essa nova classe de polímeros orgânicos condutores de eletricidade. Estes polímeros são também conhecidos como "Metais Sintéticos", devido à característica de combinar as propriedades químicas e mecânicas dos polímeros com propriedades eletrônicas de metais e semicondutores ^[31,32].

Após a descoberta do poliacetileno dopado como condutor ($\sigma = 10^2$ S/cm), novos polímeros condutores foram sintetizados, os quais mostraram ser improcessáveis (insolúveis e infusíveis) e apresentarem instabilidade térmica e ambiental. Como exemplo temos: o politiofeno, o polipirrol, o polifenileno e a polianilina. Entretanto, a polianilina e seus derivados apresentaram melhores condições de aplicações, tais como: facilidade de polimerização, solubilidade e dopagem, processabilidade e estabilidade química.

Os polímeros, em geral, podem ser classificados desde isolantes até condutores, dependendo dos valores de condutividade apresentados ^[33]. Na figura 5 temos diversos materiais com seus respectivos valores de condutividade elétrica.

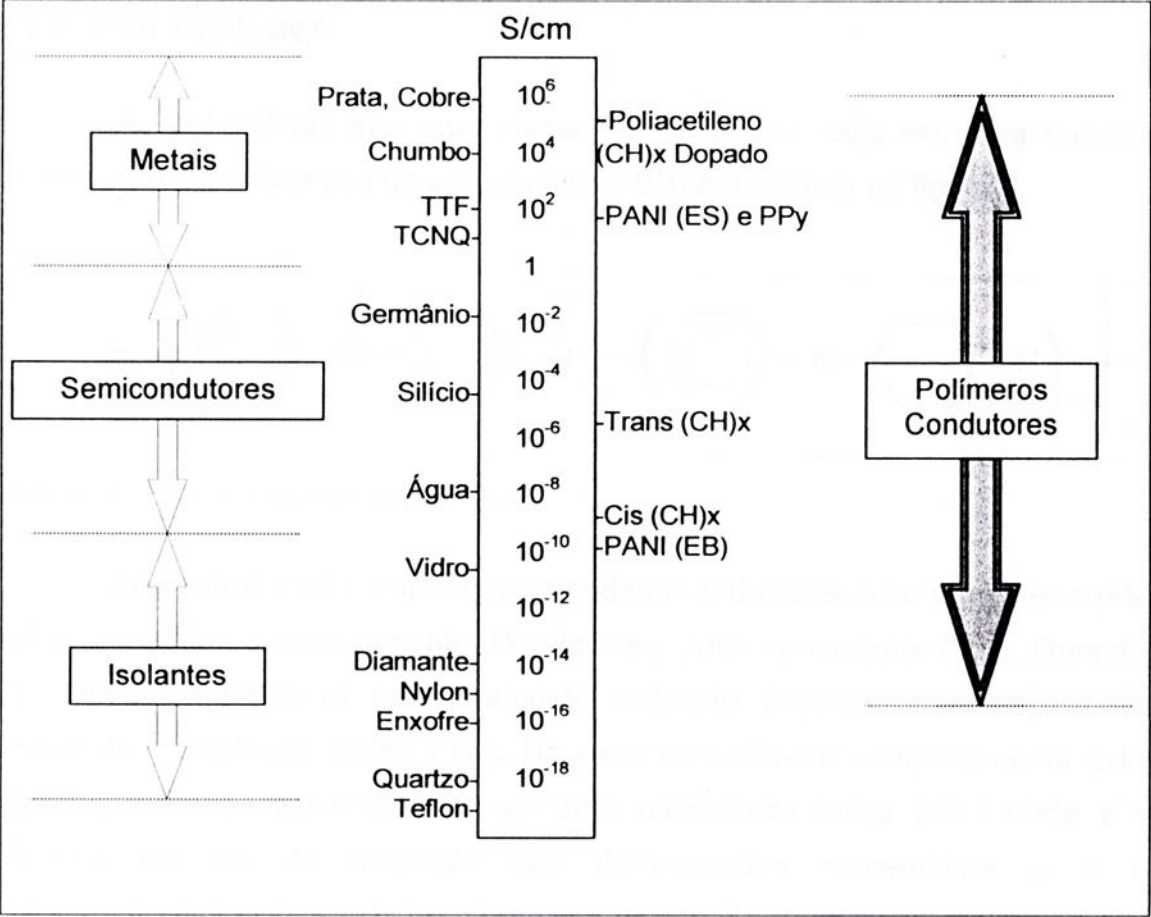


Figura 5 - Comparação entre os valores de condutividade elétrica de diversos materiais ^[33].

Os estudos desses materiais são de grande interesse tecnológico, devido a seu grande potencial de aplicações em baterias recarregáveis, revestimentos, diodos emissores de luz, sensores, membranas seletivas para gases, etc [11,12,31,34]

2.6. POLIANILINA

As polianilinas são uma classe de polímeros, cuja estrutura química na forma não dopada (base de esmeraldina - EB) é mostrada na figura 6.

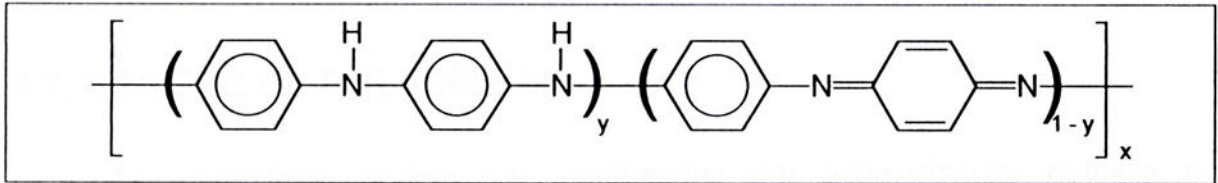


Figura 6 - Estrutura química da polianilina.

Sua estrutura é composta por unidades reduzidas (y) e unidades oxidadas ($1-y$), repetidas alternadamente. O valor de y pode variar entre 0 e 1. Quando $y = 1$, tem-se o polímero completamente reduzido (leucoesmeraldina), contendo somente nitrogênios amina ($-NH-$). No caso do polímero completamente oxidado (pernigranilina), apresentam-se somente nitrogênios imina ($-N=$) onde $y = 0$. Outros estados de oxidação são denominados esmeraldina ($y = 0,5$), protoesmeraldina ($y = 0,75$) e nigranilina ($y = 0,25$), sendo a forma esmeraldina o estado mais estável e o que apresenta maior condutividade depois de protonado [35].

A PANI apresenta a cor azul escura quando na forma EB e a cor verde escura quando protonada (sal de esmeraldina - ES).

Derivados de polianilina podem ser obtidos através da substituição dos átomos de hidrogênio nos anéis ou nos átomos do nitrogênio-amina. Na figura 7 tem-se a estrutura básica para os derivados da PANI na base esmeraldina com substituição no anel. Para $R = OC_2H_5$ a poli(o-etoxianilina)(POEA) e $R = OCH_3$ a poli(o-metoxianilina)(POMA).

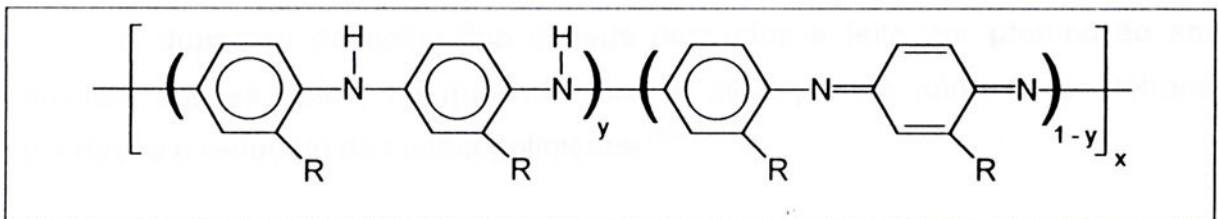


Figura 7 - Estrutura química para os derivados da polianilina.

Esses derivados tem como principal característica a alta solubilidade em solventes orgânicos tais como: N,N-Dimetilformamida (DMF); N,N-Dimetilacetamida (DMA); N-Metilpirrolidona (NMP); Clorofórmio (CHCl_3); m-Cresol, etc.

2.7. SÍNTESE DA POLIANILINA

As polianilinas podem ser sintetizadas por polimerização química e eletroquímica. Ambos os métodos possuem vantagens e desvantagens. A síntese química tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e alta pureza em grande quantidade. A vantagem da síntese eletroquímica é a facilidade no controle das propriedades morfológicas e elétricas e a obtenção do polímero na forma de filmes finos. No entanto, possui a desvantagem em produzir um polímero de baixo peso molecular e em menor quantidade ^[36]. O método tradicionalmente utilizado é a polimerização oxidativa da anilina em solução aquosa ácida utilizando um oxidante químico apropriado ^[12,31,35,37,38]. A síntese pode ser feita usando-se uma variedade de agentes oxidantes, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , em meio ácido, HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , sendo mais comum o uso do agente oxidante persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, em solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), com pH entre 0 e 2. Utilizando-se anilina em excesso, com uma razão molar de 1:4 entre o agente oxidante e monômero, obtém-se uma polianilina analiticamente pura (> 99%).

2.8. DOPAGEM DA POLIANILINA

A dopagem da polianilina e seus derivados é feita por protonação em solução aquosa ácida, na qual não ocorre alteração no número de elétrons (oxidação e redução) da cadeia polimérica ^[39].



A protonação completa dos nitrogênios imina da base esmeraldina (EB) por um ácido protônico (HA^+) resulta na formação do sal de esmeraldina (ES). Na figura 8 tem-se o esquema representativo da PANI dopada e não dopada.

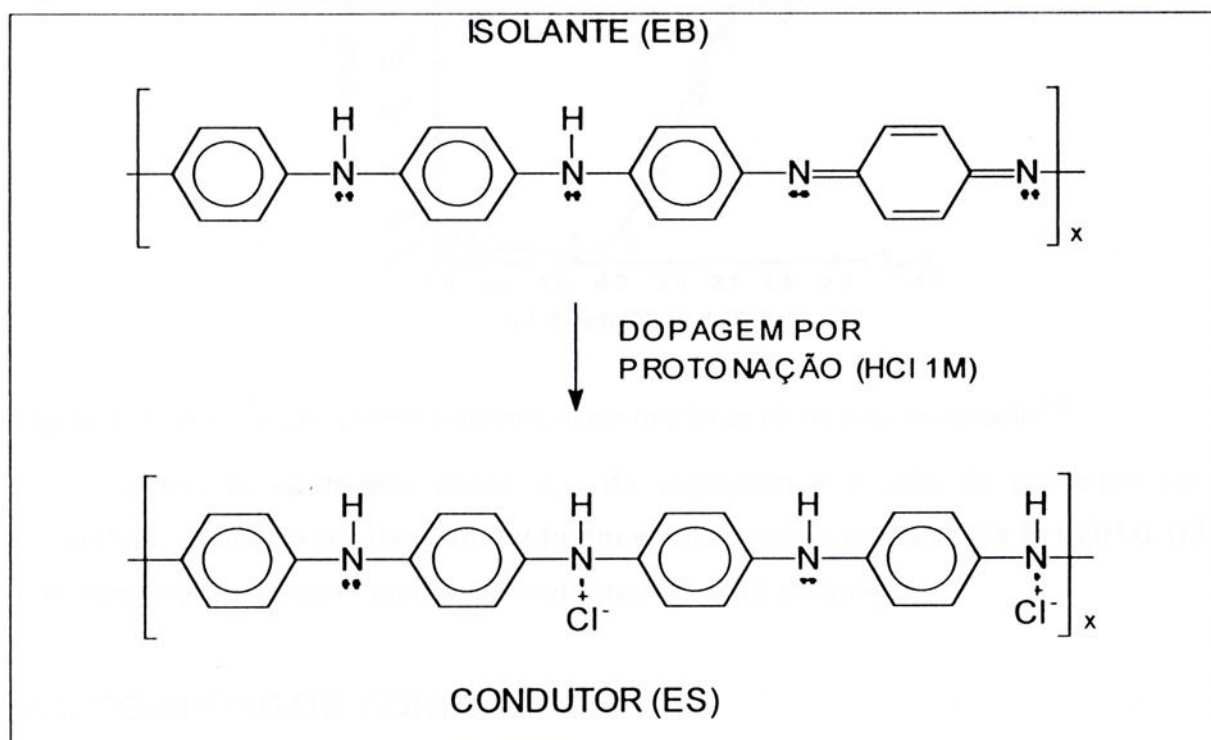


Figura 8 - Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação ^[12].

Na figura 9 podemos observar a relação existente entre a condutividade e o grau de dopagem da base esmeraldina em relação ao pH da solução dopante, atingindo um valor máximo de condutividade para soluções aquosas de HCl com concentração aproximadamente 1M. Este processo de protonação leva a um aumento na condutividade de 9 a 10 ordens de grandeza.

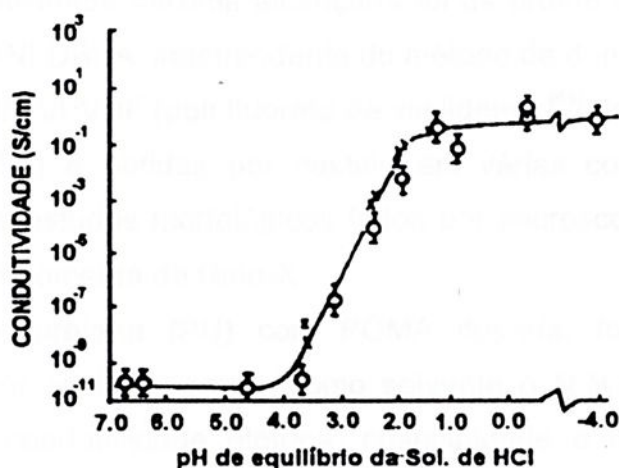


Figura 9 - Condutividade da base esmeraldina em função do pH da solução dopante ^[12].

A grande vantagem deste tipo de dopagem é o fato do processo ser reversível, podendo ser desprotonado em solução aquosa básica de NH_4OH 0,1M e novamente protonado sem ocorrer degradação do polímero.

2.9. COMPÓSITOS CONDUTORES

Blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais podem ser consideradas uma nova classe de materiais condutores que têm sido muito estudados nestes últimos anos. De fato, a possibilidade de combinar as propriedades elétricas dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas e boa processabilidade dos polímeros convencionais tem viabilizado uma larga escala de aplicações e aumentado o potencial tecnológico destes materiais.

Estas blendas podem ser obtidas por deposição eletroquímica, polimerização química "in situ", por solução (casting), mistura mecânica, etc. como serão discutidas abaixo

Blendas de PANI com a borracha etileno-co-propileno-co-monômero-dienico - EPDM ^[40] foram obtidas por mistura mecânica. A PANI foi sintetizada quimicamente em escala piloto e dopada por diferentes métodos com o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA). Estas blendas apresentaram boas propriedades

mecânicas e a condutividade máxima alcançada foi da ordem de 10^{-7} S/cm para 30% em massa de PANI-DBSA, independente do método de dopagem utilizado.

Blendas de POMA/PVDF (poli fluoreto de vinilideno) ^[41] dopadas com ácido tolueno sulfônico (TSA) e obtidas por casting em várias composições foram analisadas através de estudos morfológicos feitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de Raio-X.

Blendas de poliuretana (PU) com POMA dopada, foram obtidas por Gonçalves et al.^[42] por casting usando como solvente o N,N-dimetilformamida. Foram estudadas a condutividade elétrica, cristalinidade e morfologia destas blendas em função de suas composições. Esse estudo relatou um aumento na condutividade de 10^{-6} S/cm (5% em massa de POMA) para 10^{-3} S/cm (65% em massa de POMA).

Mantovani et al.^[43] prepararam blendas de PANI com a borracha termoplástica estireno-etileno/butadieno-estireno - SEBS por mistura das soluções de PANI-CSA/m-cresol e SEBS /xileno. Para a composição de 5,6% PANI-CSA na blenda, a condutividade alcançada foi de aproximadamente 5 S/cm.

Faez et al.^[44] estudaram as condições de preparo e as características elétricas, mecânicas, térmicas e morfológicas de blendas vulcanizadas de PANI-TSA com o poli(etileno-co-propileno-co-monômero-dienico) - EPDM por mistura mecânica. Os resultados mostraram que a concentração de PANI-TSA e o controle nas condições de preparo possibilitam a produção de materiais condutores vulcanizados com propriedades elastoméricas. A condutividade máxima alcançada foi da ordem de 10^{-6} S/cm.

Malmonge et al ^[45] prepararam blendas de PVDF/POMA dopada com TSA, usando como solvente o dimetilacetamida (DMA). Os resultados das análises térmicas mostraram uma diminuição na condutividade em função da perda de dopante, reações de degradação e mudanças estruturais e morfológicas das blendas após exposição a diferentes temperaturas por longo tempo.

Blendas poliméricas preparadas com o complexo PANI-DBSA ^[46] obtido por dispersão aquosa alcançaram valores de condutividade da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} S/cm para baixas composições (1-2% em massa) do complexo condutor.



Barra et al.^[47] estudaram o comportamento elétrico e a morfologia das blendas etileno acetato de vinila (EVA) em diferentes proporções de acetato de vinila com o complexo PANI-DBSA obtido por três métodos diferentes (redopagem, "in situ", emulsão). Os resultados mostraram melhor performance elétrica em blendas com PANI-DBSA obtido pelo processo de redopagem.

Propriedades físicas e químicas de blendas de colágeno tipo 1 e BN^[48] foram preparadas pela mistura de diferentes proporções dos componentes. Os resultados mostraram imiscibilidade das blendas a nível molecular e as transições térmicas obtidas foram apenas típicas dos polímeros puros.

Blendas de PANI/SBS(estireno-butadieno-estireno)^[49] preparadas por mistura das soluções de PANI-DBSA e SBS em tolueno alcançaram valores de condutividade elétrica da ordem de 10^{-1} S/cm para o conteúdo de PANI-DBSA acima de 20%.

Compósitos de policarbonato (PC) e PANI preparados por Yin et al.^[50] apresentaram condutividade superficial que variou aproximadamente 15 ordens de grandeza em função da proporção de PANI nas blendas.

Gospodinova et al.^[51] prepararam compósitos de PANI com poli(álcool vinílico) - PVAL e etileno-co-acetato de vinila - EVA por polimerização por dispersão em presença do DBSA. Os compósitos apresentaram alta condutividade com baixo conteúdo de PANI (10% em massa) e alta transparência.

Compósitos condutores de politiofeno (PTh) com borracha sintética (BS) e natural (BN) foram preparados por Yigit et al.^[52] por polimerização eletroquímica. Os compósitos resultantes mostraram diferentes propriedades quando comparadas com as do politiofeno, devido a reações entre a borracha e o PTh durante a polimerização.

Compósitos eletrocondutores de policloropreno (CR) com polianilina (PANI)^[53] foram preparados por inchamento de amostras vulcanizadas de CR em anilina seguida da imersão em solução aquosa de HCl contendo persulfato de amônio como oxidante. Os resultados mostraram diferenças nos valores de condutividade superficial e volumétrica, sendo estes respectivamente de 10^{-5} S/cm e 10^{-11} S/cm.



Xie et al.^[54] prepararam compósitos condutores de PANI-SBS (estireno-butadieno-estireno) obtidos pela polimerização da anilina em emulsão na presença da SBS e do DBSA atuando como surfactante e dopante da PANI. Estudaram as condições de preparo e a redopagem com m-cresol destes compósitos, mostrando que os métodos de processamento afetam a condutividade e as propriedades mecânicas dos compósitos contendo PANI-DBSA. A dopagem secundária aumentou 2 ordens de grandeza na condutividade destes compósitos.



CAPÍTULO 3

3.1. MATERIAIS

3.1.1. REAGENTES

Os reagentes e solventes usados neste trabalho foram das marcas MERCK, ALDRICH e SYNTH com grau para análise (PA). O ácido dodecilbenzenosulfônico: DBSA (ALDRICH) foi usado na forma ácida.

3.1.2. BORRACHA NATURAL

A borracha natural (BN) foi obtida do látex, extraído através do processo de sangria, de diferentes árvores de Mangabeira (*Hancornia speciosa*) com aproximadamente 3 metros de altura, localizada na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP).



Figura 10 - Árvore da Mangabeira e a extração do seu látex pelo método de sangria.

O látex foi estabilizado pela adição de amônia e armazenado a aproximadamente 5°C.

3.1.3. SÍNTESE QUÍMICA DA PANI E POMA

Os monômeros anilina ($C_6H_5NH_2$) e anisidina ($C_6H_4N-OCH_3$) foram destilados sob vácuo para eliminar resíduos de oxidação ou impurezas.

O método empregado para a síntese química da PANI e da POMA envolveu excesso de monômero em meio ácido a baixa temperatura. O procedimento adotado foi o seguinte: dissolveu-se 20 mL do monômero anilina (ou 28 mL de anisidina para a POMA) em 300 mL de solução de HCl 1,0M. Essa solução foi resfriada a 0°C. Em outro béquer dissolveu-se 11,5g do agente oxidante persulfato de amônio em 200 mL de HCl 1,0M e também resfriou-se a 0°C. Adicionou-se gota a gota a solução contendo o oxidante à solução do monômero, mantendo agitação constante à temperatura entre 0 e 2°C. Após 2 horas (ou 4 horas para POMA) de reação a solução foi filtrada e lavada com solução aquosa de HCl 1,0M (acetona para a POMA) até que o resíduo da lavagem se tornasse incolor. O precipitado obtido apresentou uma cor verde escura característica do polímero no estado condutor (sal de esmeraldina - ES). Esse pó foi submetido ao processo de desdopagem pela adição de uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1M por 16 horas sob constante agitação à temperatura ambiente. Em seguida, foram feitas a filtragem e lavagem com (NH_4OH) 0,1M (acetona para POMA). Nessa etapa o pó apresentou uma cor azul escura, característica do polímero no estado não dopado (base esmeraldina - EB). O pó foi então colocado para secar sob vácuo por 24 horas. A figura 11 apresenta um diagrama esquemático da síntese.



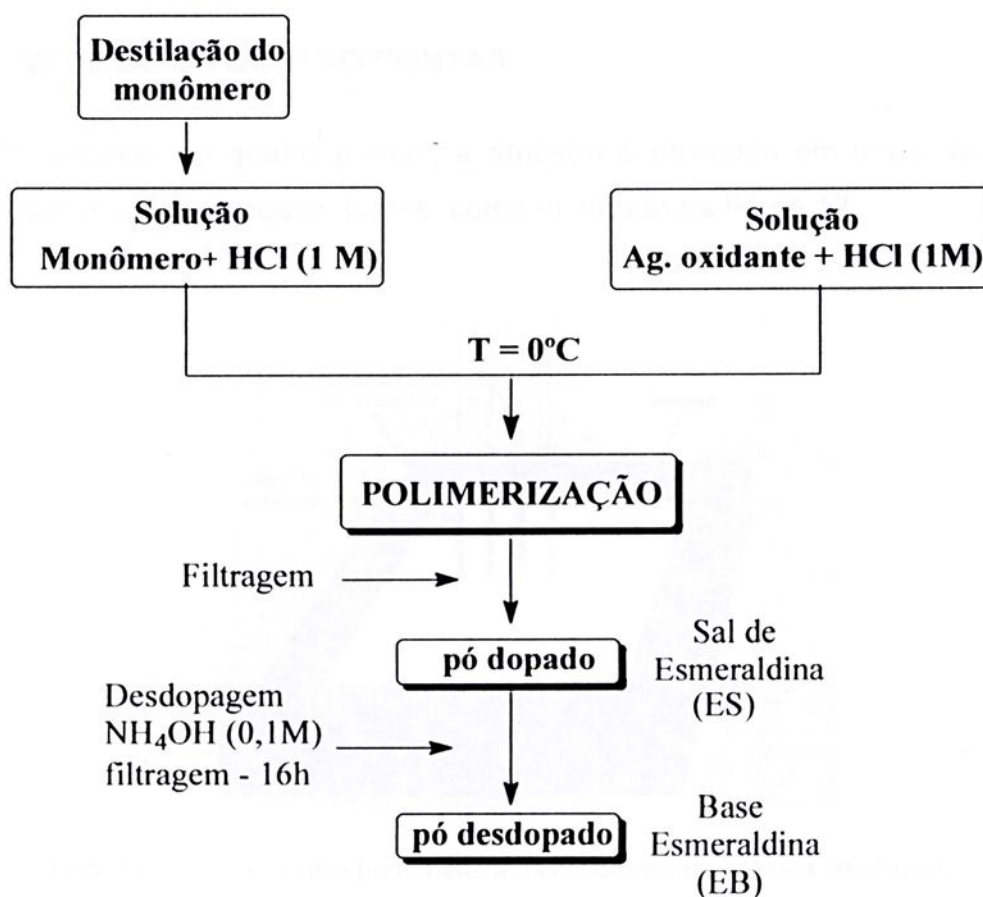


Figura 11 - Diagrama esquemático da síntese química da PANI e POMA.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de condutividade elétrica dos filmes das blendas e dos compósitos foram realizadas através do método de quatro e duas pontas, como serão descritos a seguir.

3.2.1.1. MÉTODO DE QUATRO PONTAS

No método de quatro pontas, a amostra é colocada em um sistema que possui quatro contatos eqüidistantes, como mostrado na figura 12.

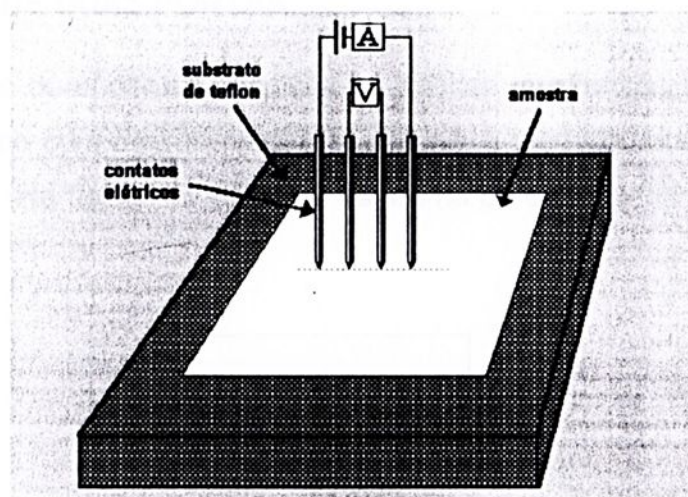


Figura 12 - Método de quatro pontas para medida da condutividade elétrica dos filmes.

Uma corrente elétrica da ordem de 10 nA a 1 mA, é aplicada entre os contatos das extremidades da amostra e a diferença de potencial gerada entre os contatos internos é medida. A condutividade elétrica σ é calculada pela equação^[55-56]:

$$\sigma = \frac{I}{VdCF} \quad (1)$$

onde I é a corrente elétrica aplicada, V é a diferença de potencial medida, d é a espessura da amostra e C uma constante calculada em função da largura, comprimento e espessura da amostra e da distância entre os contatos elétricos; F é outra constante que depende da espessura. Nas medidas realizadas neste trabalho pelo método de quatro pontas, a constante F foi igual a 1 e a constante C igual a $\pi / \ln 2$. Os equipamentos utilizados foram: uma fonte de tensão e corrente

programável da Keithley modelo 236, um eletrômetro da Keithley modelo 630 e um multímetro PROMAX PD – 697.

3.2.1.2. MÉTODO DE DUAS PONTAS

O método de duas pontas consiste em aplicar uma tensão sobre a amostra que está em contato com dois eletrodos metálicos, e medir a corrente que circula no circuito externo. Na figura 13 tem-se o esquema do circuito utilizado no método descrito.

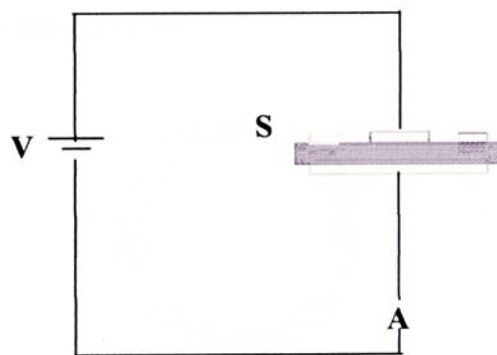


Figura 13 - Esquema de medida do método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro e S a amostra.

A condutividade elétrica σ é calculada pela equação:

$$\sigma = \frac{I}{A} \cdot \frac{L}{V} \quad (2)$$

I = corrente elétrica

A = área da amostra

L = espessura da amostra

V = diferença de potencial

3.2.2. METALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para as medidas de condutividade elétrica pelo método de duas pontas, as amostras foram metalizadas com ouro em ambas as faces, para evitar oxidação, por evaporação em vácuo de aproximadamente 10^5 Torr. A evaporadora utilizada foi fabricada pela Cooke vacuum products - modelo CVE 301 ESP. Em uma das faces da amostra a área metalizada em forma circular foi de aproximadamente 2 cm^2 . Na outra face, uma área circular centralizada de aproximadamente $0,28 \text{ cm}^2$ e o anel de guarda com $0,2 \text{ cm}$ de largura, ficando entre estas duas regiões metalizadas um "gap" de $0,2 \text{ cm}$ de largura sem metalizar. Na figura 14, tem-se o esquema representativo das amostras metalizadas. As dimensões utilizadas estão de acordo com a norma ASTM D 257.

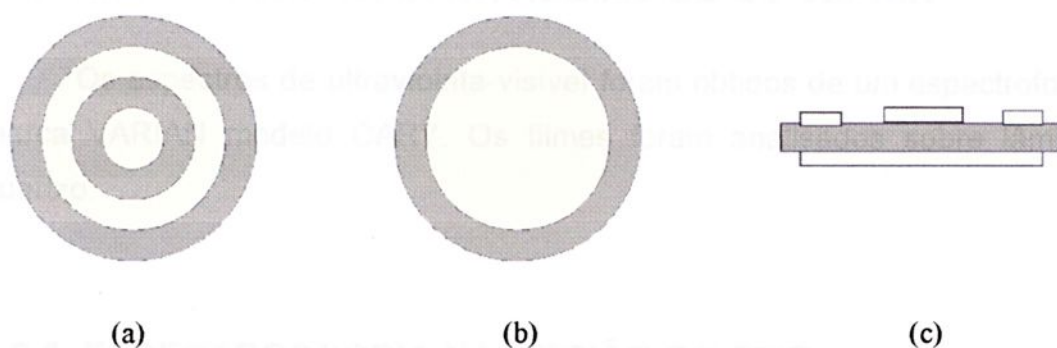


Figura 14 - Metalização das amostras: a) com anel de guarda, b) sem anel de guarda e c) perfil da amostra.

3.2.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Análises de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) foram realizadas em um sistema da TA Instruments modelo MDSC 2920 na faixa de temperatura de -100°C a 50°C com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

3.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos compósitos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. As análises foram realizadas nas seções fraturadas das amostras quebradas dentro de nitrogênio líquido. As micrografias das amostras foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo DSM 960, com feixe de elétron de 20KV. As amostras foram colocadas sobre suporte de alumínio e fixadas nas bordas com tinta prata. Sobre as amostras foi depositada uma fina camada de ouro (15 nm) usando um Sputter Coater (plasma argônio) da BALZERS modelo SCD 50.

3.2.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS-NIR

Os espectros de ultravioleta-visível foram obtidos de um espectrofotômetro marca VARIAN modelo CARY. Os filmes foram analisados sobre lâminas de quartzo.

3.2.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation. As amostras analisadas estavam na forma de filmes.



CAPÍTULO 4

4. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.

4.1. PURIFICAÇÃO DA BN

Uma solução a 20% de lauril sulfato de sódio foi misturado com o látex e então centrifugado a 12.500 rpm por 50 minutos a 10°C. A fase isoprenóide assim obtida foi novamente centrifugada. Posteriormente foi coagulada com acetona, lavada com água e, em seguida, seca em estufa com circulação de ar a 40°C. Após secagem, foi dissolvida em uma solução a 5% de clorofórmio.

4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Com o objetivo de verificar a presença de impurezas na borracha centrifugada, foi realizada medida de transmitância na região do infravermelho em filmes finos de borracha. Para tanto, uma solução de BN em CHCl_3 3% (m/v), foi derramada sobre uma lamina de vidro e deixado o solvente evaporar em condição ambiente. O filme assim obtido foi então destacado da lamina e fixado em um suporte apropriado para fazer a medida. O espectro está mostrado na figura 15, cuja as bandas estão listadas na tabela 2.



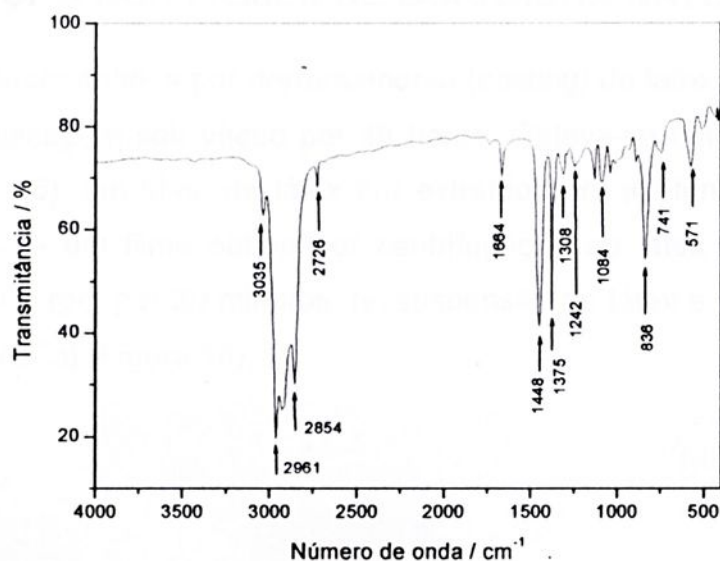


Figura 15 - Espectro de IV da BN pura da Mangabeira.

Tabela 2 - Bandas obtidas por FTIR da BN da Mangabeira

Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3035	Estiramento C-H de C=C
2961	Estiramento assimétrico de C-H de grupo CH ₃
2854	Estiramento simétrico de C-H de grupo CH ₃
1664	Estiramento C=C de dupla ligação substituída
1448	Deformação C-H de CH ₂ fora do plano
1376	Deformação C-H de CH ₃ fora do plano
836	Deformação C=C de dupla ligação substituída

As bandas atribuídas são características de unidades monoméricas do cis-1,4-poli-isopreno^[18,23]. Para o espectro de IV da BN da Mangabeira, o pico em 1450 cm⁻¹ revela a conformação cis.

4.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE BORRACHA NATURAL

Os filmes foram obtidos por derramamento (casting) do látex, em placas de petri seguido da secagem sob vácuo por 48 horas. Obteve-se um filme de látex cru (LC1) (Figura 16), um filme de látex cru extraído com acetona por imersão (LC2) (Figura 16), e um filme obtido por centrifugação do látex em centrífuga refrigerada a 12.500 rpm por 30 minutos, ressuspensão do látex e derramamento em placa de petri (LC3) (Figura 16).

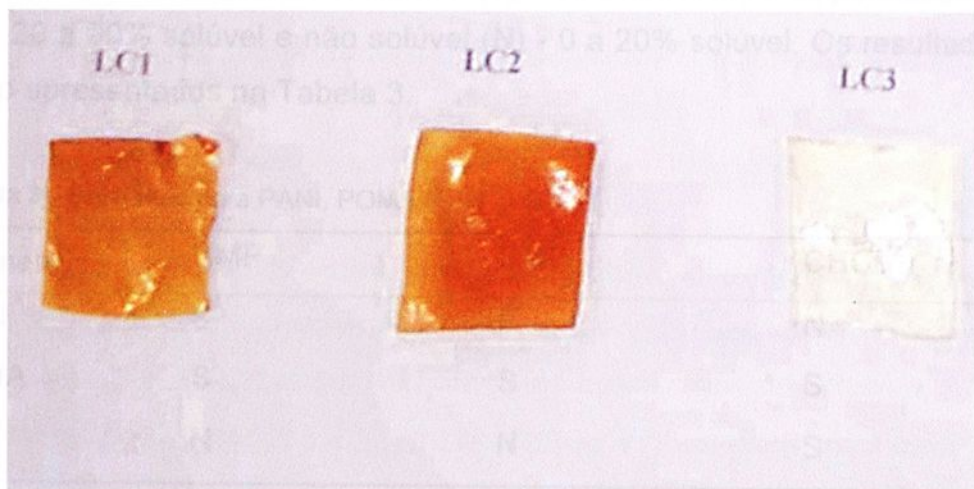


Figura 16 - Filmes obtidos com látex cru (LC1), extraído com acetona (LC2) e centrifugado (LC3).

Os filmes obtidos por diferentes métodos apresentaram baixa condutividade elétrica medidos pelo método de duas pontas. Para o filme LC1 a condutividade medida foi da ordem de 10^{-14} S/cm, para o LC2 da ordem de 10^{-13} S/cm e para o LC3 da ordem de 10^{-16} S/cm.

O filme LC3 apresentou uma condutividade de duas ordens de grandeza inferior à obtida com os filmes LC1 e LC2. Isto se deve a influência de metabólitos de baixo peso molecular nas propriedades deste material, pois o látex cru mantém todos os metabólitos de baixo peso molecular, resinas e proteínas em seu interior, ficando o filme com uma coloração parda, enquanto na centrifugação todos estes compostos são eliminados, obtendo-se um filme incolor. A imersão do filme cru em acetona produziu uma visível queda nas propriedades mecânicas, mas praticamente não alterou a condutividade elétrica.

4.3. PREPARAÇÃO DAS BLENDA

Foram feitos estudos preliminares visando investigar as melhores condições de solubilidade dos polímeros (PANI, POMA e BN) em alguns solventes a soluções de 0,1%.

Colocou-se uma pequena quantidade de solvente em um béquer, seguida da adição do polímero sob agitação à temperatura ambiente. Foram considerados três padrões de solubilidade: solúvel (S) - 90 a 100% solúvel; parcialmente solúvel (P) - 20 a 90% solúvel e não solúvel (N) - 0 a 20% solúvel. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Solventes para PANI, POMA e BN

Polímero	NMP	DMF	CHCl ₃
PANI	S	P	N
POMA	S	S	S
BN	N	N	S

Pelos dados apresentados na tabela 3 podemos ver que a BN só se solubiliza em solventes orgânicos de baixa constante dielétrica, o que não acontece com a PANI. Em NMP tanto a PANI como a POMA se solubilizaram, já em DMF a PANI se solubilizou parcialmente, enquanto a POMA se solubilizou completamente.

4.3.1. BLENDA DE BN COM POMA

Uma das primeiras tentativas em se obter blendas de BN e PANI foi variando a concentração de borracha em clorofórmio. Esta tentativa foi feita com o objetivo de encontrar uma relação entre os solventes descritos na tabela 3 de tal modo que não ocorresse agregado na mistura. A dificuldade encontrada é que a concentração máxima da PANI em NMP conseguida foi de 2%. Assim a

quantidade de solvente envolvida na solução final tornava-se muito grande em relação à massa total de polímero. Devido às dificuldades, optou-se por usar a POMA como polímero condutor.

O procedimento adotado para a obtenção das blendas de BN e POMA foi o seguinte: primeiramente, à temperatura ambiente, dissolveu-se a BN em CHCl_3 a uma concentração a 5% e a POMA em CHCl_3 a 10%. A POMA dissolvida em CHCl_3 foi então dopada com CSA, na proporção de 0,5 mol de ácido para cada 1 mol da unidade repetitiva da POMA, pois esta possui 2 nitrogênios imina na estrutura, os quais são protonados. A solução BN/ CHCl_3 foi adicionada à solução de POMA/ CHCl_3 dopada, sob agitação, em diferentes quantidades para obter-se as composições desejadas das blendas (5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 50%) de POMA em massa.

Os filmes de blendas dopadas e não dopadas foram obtidos por derramamento das soluções em lâminas de vidro previamente colocadas em dessecadoras e deixadas por 48 horas para evaporação do solvente. A espessura dos filmes foi da ordem de 280 μm . Na figura 17 é apresentado o esquema usado para obter as blendas.

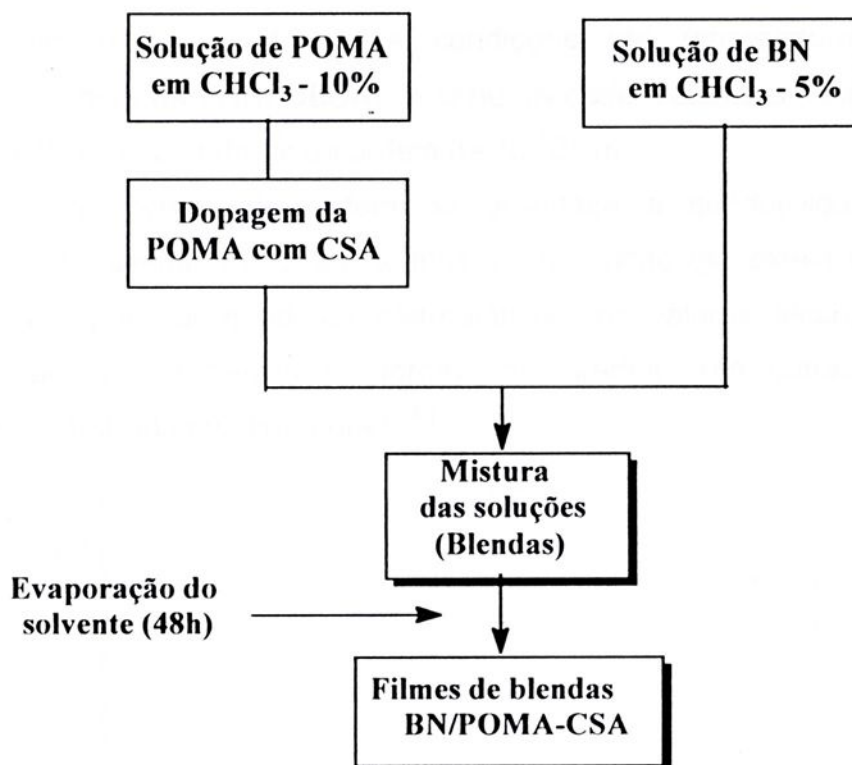


Figura 17 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos filmes de blendas.

4.3.2. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os valores da condutividade elétrica medidos pelo método de duas pontas, em função da composição das blendas dopadas com CSA e do filme puro centrifugado (LC3) são apresentados no gráfico da figura 18. Verifica-se que a condutividade aumenta com o conteúdo de POMA na blenda atingindo 8 ordens de grandeza superior em relação ao filme puro para a blenda 80/20. Para blendas com composição acima de 30% de polímero condutor as amostras perderam significativamente suas propriedades elásticas e resistência mecânica.

Faez et.al ^[44] obtiveram blendas de EPDM com PANI dopada com TSA, através da mistura mecânica do EPDM com PANI-TSA e estabilizadores. A condutividade máxima alcançada foi da ordem de 10^{-6} S/cm. Em outros trabalhos ^[3,40] Faez et.al obtiveram também blendas de EPDM com PANI-DBSA, preparadas

por mistura mecânica em diferentes condições (de temperatura, agente vulcanizante, dopagem da PANI-DBSA). A condutividade máxima alcançada para 20% de PANI-DBSA na blenda foi da ordem de 10^{-7} S/cm.

Embora, em termos de ordem de grandeza a condutividade tenha aumentado consideravelmente, e em termos de aplicação ela esteja dentro do intervalo utilizado para dissipadores eletrostáticos, os valores alcançados da condutividade ainda são baixos se forem comparados com outras blends elastoméricas encontradas na literatura [4,43].

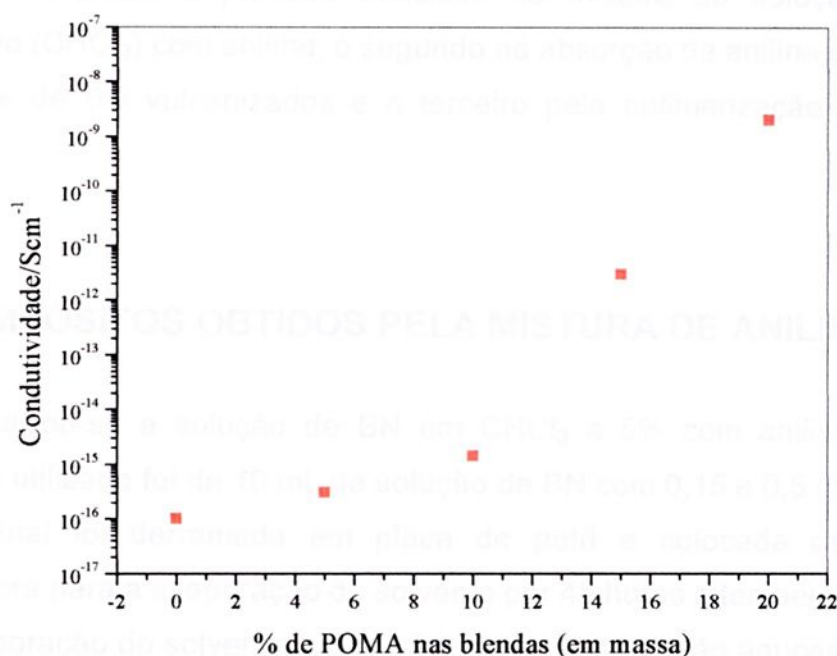


Figura 18 - Condutividade elétrica das blends de BN/POMA dopadas com CSA.

A partir desses resultados, passou-se então a estudar um novo caminho para obtenção de um filme elastomérico com condutividade mais alta, como será descrito no capítulo 5.

CAPÍTULO 5

5. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE BN COM PANI

Os compósitos com borracha natural (BN) e PANI foram obtidos por três métodos diferentes: o primeiro consistiu na mistura da solução de BN em clorofórmio (CHCl_3) com anilina, o segundo na absorção da anilina por inchamento dos filmes de BN vulcanizados e o terceiro pela polimerização da anilina por emulsão.

5.1. COMPÓSITOS OBTIDOS PELA MISTURA DE ANILINA

Misturou-se a solução de BN em CHCl_3 a 5% com anilina destilada. A proporção utilizada foi de 10 mL de solução de BN com 0,15 e 0,5 mL de anilina. A solução final foi derramada em placa de petri e colocada dentro de uma dessecadora para a evaporação do solvente por 48 horas à temperatura ambiente. Após evaporação do solvente, o filme foi imerso em solução aquosa de HCl 1,0 M contendo o oxidante persulfato de amônio em uma concentração de 0,06 M para a polimerização da anilina. Variou-se o tempo de polimerização. A figura 19 apresenta o esquema representativo da preparação dos compósitos.



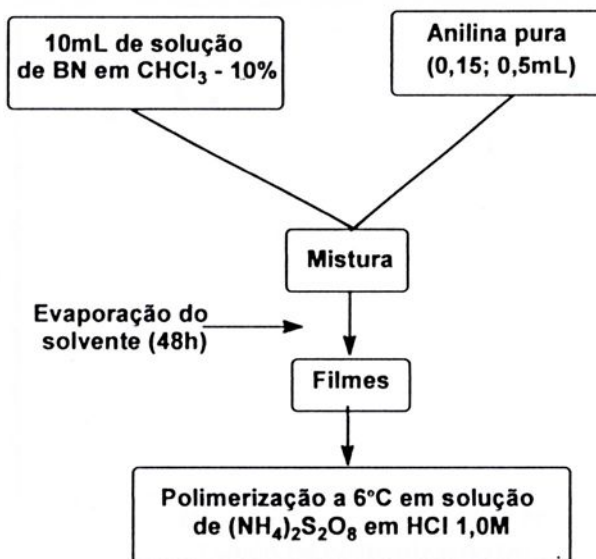


Figura 19 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos compósitos.

Na figura 20, tem-se a condutividade em função do tempo de polimerização para o compósito obtido com 0,5 mL de anilina. A condutividade foi medida pelo método de duas pontas. Observa-se um aumento considerável da condutividade nas primeiras 20 horas de polimerização, atingindo a ordem de 10^{-5} S/cm. Este valor é cerca de 10 ordens de grandeza maior em relação ao filme de BN pura. Para um tempo de polimerização acima de 80 horas, um pequeno decréscimo na condutividade é observado que pode ser atribuído a degradação da borracha. Para os compósitos obtidos com 0,15 mL de anilina a condutividade alcançada foi da ordem de 10^{-9} S/cm.

Embora estes compósitos tenham apresentado boa condutividade elétrica, eles apresentaram pobre propriedade mecânica (observada manualmente) principalmente para os compósitos formados a partir de 0,5 mL de anilina, os quais obtiveram um valor de condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm.

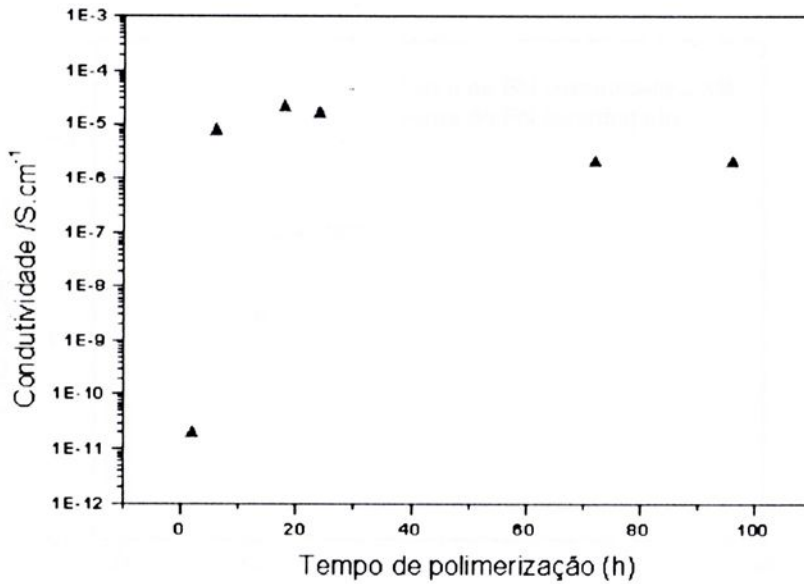


Figura 20 - Condutividade elétrica dos compósitos polimerizados quimicamente.

5.2. VULCANIZAÇÃO

Com objetivo de obter compósitos a partir da absorção de anilina pela BN, vulcanizou-se a borracha para melhoria de suas propriedades mecânicas. A vulcanização foi feita pela adição de 3% de enxofre em relação à massa de borracha em solução a 5% em CHCl_3 . Após a evaporação do solvente, as amostras foram colocadas entre filmes de kapton na forma sanduíche e prensadas a uma temperatura de 180°C a uma pressão de 2 MPa por 20 minutos.

Na figura 21, tem-se os termogramas de DSC dos filme da borracha natural centrifugada e da vulcanizada com 3% de enxofre. Um deslocamento na temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 11°C para mais alta temperatura é observado para o filme vulcanizado. Este resultado confirma a ocorrência da vulcanização da borracha. O pico que ocorre em aproximadamente 0°C é decorrente de ruído do aparelho.

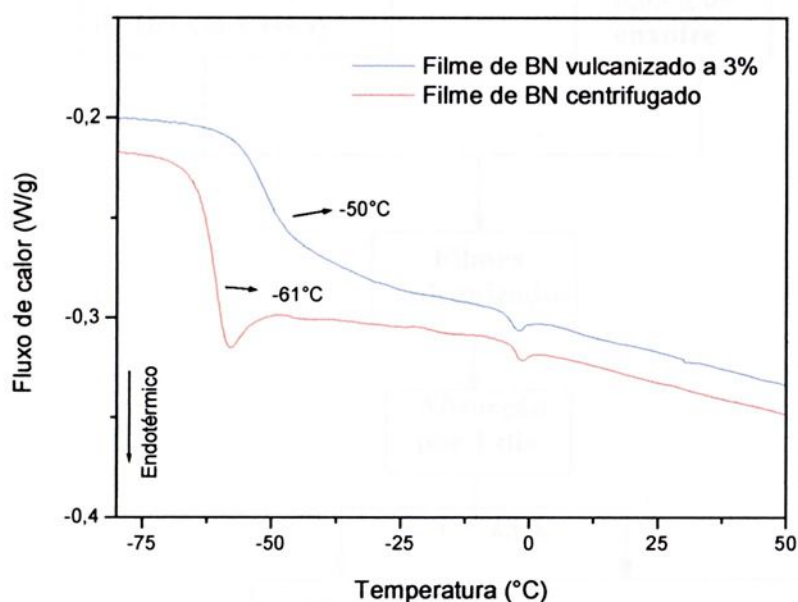


Figura 21 - Termogramas de DSC para um filme de borracha natural sem vulcanizar e vulcanizado com enxofre a 3% em massa.

5.3. COMPÓSITOS OBTIDOS PELA ABSORÇÃO DE ANILINA

Os filmes de BN vulcanizados com 3% de enxofre foram imersos em anilina pura e em soluções de CHCl_3 e anilina na razão (%v/v) de 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente, ambos para a absorção da anilina. Os filmes inchados foram então imersos em solução de 0,06 M de persulfato de amônio com HCl 1,0 M e deixados a uma temperatura de 6°C para polimerização. O tempo de absorção da anilina foi de 1 dia. O esquema da preparação dos compósitos está representado na figura 22.

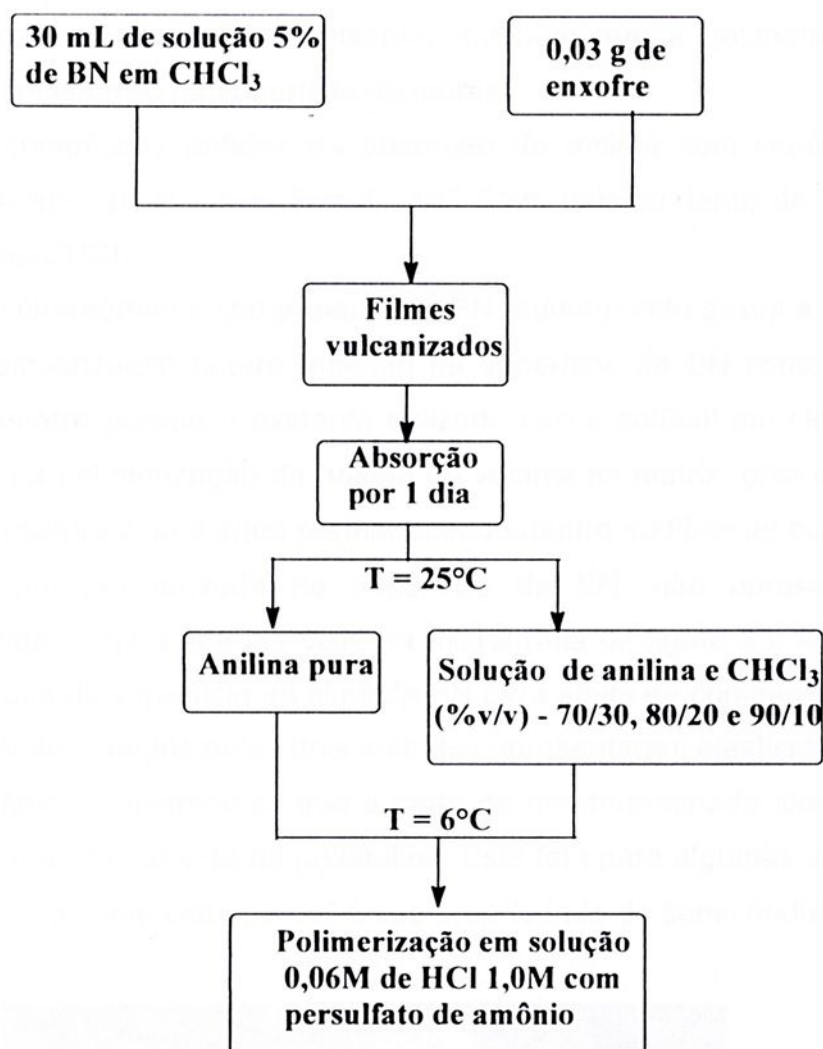


Figura 22 - Processo de obtenção dos compósitos vulcanizados.

A quantidade de anilina absorvida pelo filme foi de aproximadamente 16%, observada pela pesagem da amostra antes e após absorção. Para as amostras inchadas com anilina e clorofórmio, não foi possível determinar a quantidade absorvida, pois os filmes ficavam difíceis de serem manuseados dificultando a retirada do excesso de solução da superfície do filme. Para os compósitos obtidos da absorção de anilina pura observou-se que a polimerização da anilina ocorre na superfície, como mostra a micrografia da figura 23 tirada de perfil. Nesse caso o maior valor de condutividade alcançada foi de 4×10^{-5} S/cm para 2 horas de polimerização. Resultado semelhante foi obtido por Pinho et al.^[53] usando

policloropreno como matriz. Pinho observou também que a polimerização da polianilina também ocorreu na superfície da matriz.

Para os compósitos obtidos da absorção da anilina com clorofórmio, a condutividade alcançada foi da ordem de 10^{-4} S/cm independente da % v/v da solução de anilina/ CHCl_3 .

Embora o clorofórmio inche a matriz de BN, aumentando assim a absorção de anilina, a polimerização ocorre também na superfície da BN como ilustra a figura 24. Isso ocorre porque o oxidante utilizado não é solúvel em clorofórmio, impedindo assim a polimerização da anilina no volume da matriz, uma vez que o clorofórmio não mistura com a água permanecendo dentro do filme de borracha.

A polianilina polimerizada na superfície da BN, não apresenta uma morfologia definida, como pode ser visto na micrografia da figura 25. A figura 26 ilustra a micrografia da superfície do filme de BN para efeito de comparação.

Os compósitos obtidos pelos dois métodos apresentaram elasticidade e boa resistência mecânica. Observou-se que a partir de um determinado alongamento houve uma "ruptura" da camada da polianilina. Este fato para algumas aplicações é indesejável, pois o compósito "perde" a sua propriedade de semicondutor.

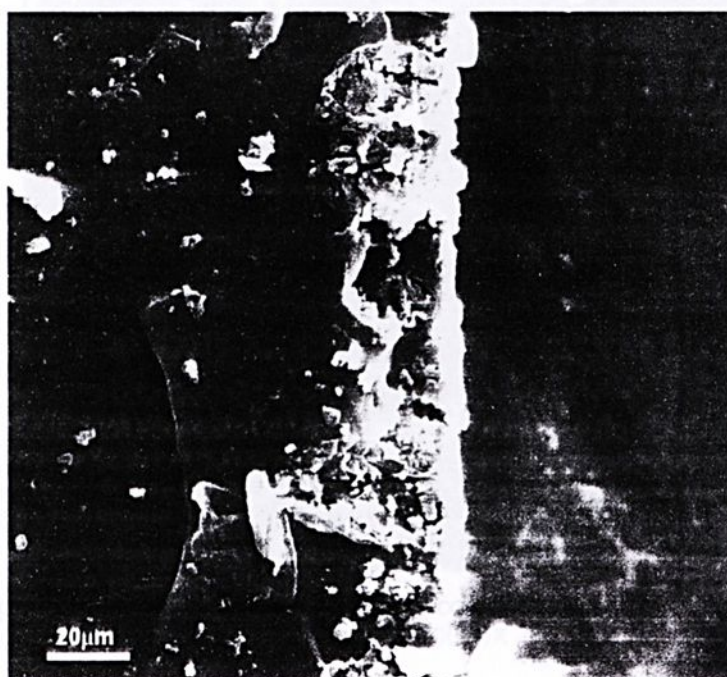


Figura 23 - Micrografia obtida por MEV do compósito com absorção em anilina pura.

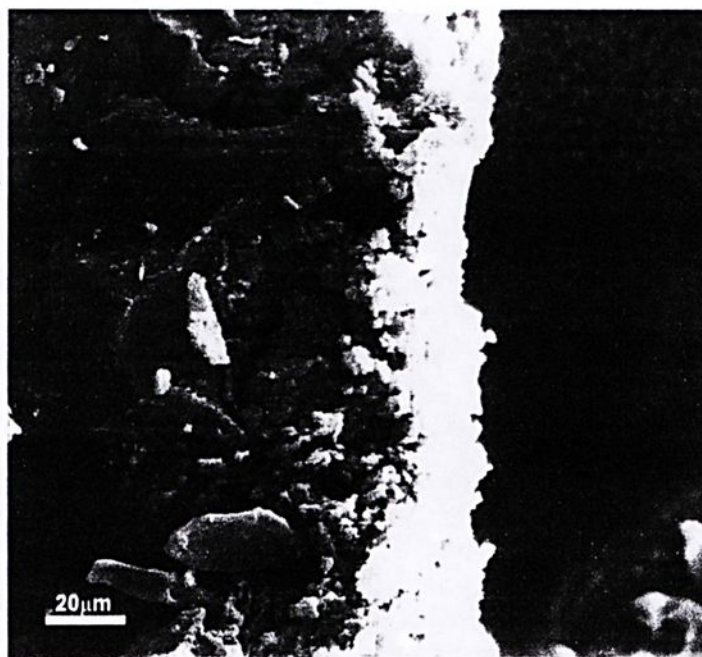


Figura 24 - Micrografia de perfil obtida por MEV do compósito com absorção em anilina e clorofórmio (%v/v) - 70/30.

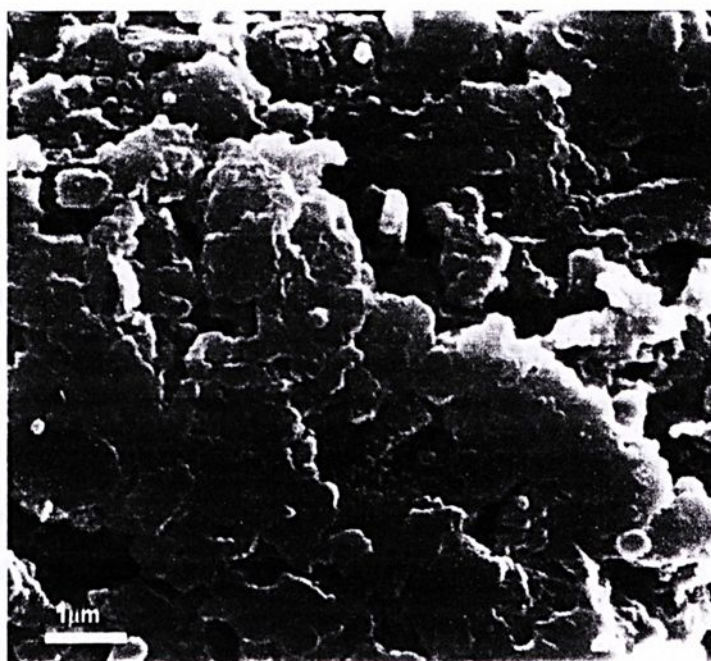


Figura 25 - Micrografia superficial obtida por MEV do compósito com absorção em anilina e clorofórmio (%v/v) - 70/30. Aumento de 10000X

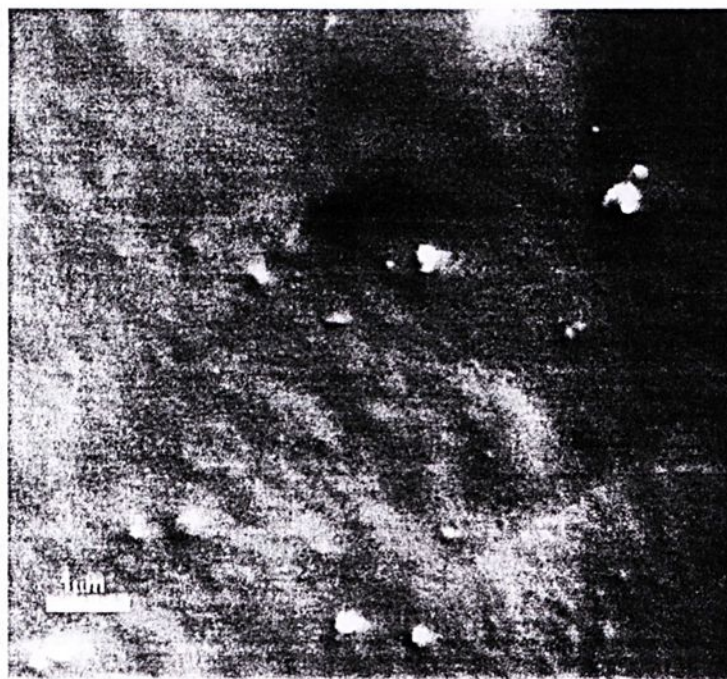


Figura 26 - Micrografia superficial obtida por MEV da borracha natural . Aumento de 10000X

5.4. POLIMERIZAÇÃO POR EMULSÃO

A BN foi dissolvida em clorofórmio sob agitação mecânica e misturada à anilina destilada. Em seguida uma solução de DBSA em água foi adicionada formando uma emulsão branca leitosa à temperatura entre 0 e 2°C. A polimerização iniciou-se após uma hora pela adição da solução do oxidante, persulfato de amônio, gota a gota. A polimerização foi mantida sob agitação mecânica à temperatura de 0°C por 24 horas. Finalizado o tempo de polimerização, a emulsão foi desestabilizada pela adição de acetona. O precipitado foi filtrado, lavado com acetona e seco a vácuo por 24 horas.

As condições de polimerização foram:

- % em peso: BN/anilina = 3
- razão molar: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /anilina = 1 , DBSA/anilina = 3
- razão (v/v): CHCl_3 /água = 4

5.4.1. FILMES DOS COMPÓSITOS OBTIDOS POR EMULSÃO

Os filmes foram obtidos por dois métodos. O primeiro foi através da prensagem do precipitado colocando-o entre filmes de Kapton à temperatura de 90°C por 10 minutos a 2 MPA. O segundo, foi através da dissolução do precipitado em solução de CHCl_3 a 2% e colocados à temperatura ambiente para evaporação do solvente. Para os compósitos a serem vulcanizados adicionou-se enxofre antes da evaporação do solvente. A quantidade de enxofre utilizada foi de 3% em massa em relação à quantidade de precipitado.

5.4.1.1. ESPECTROSCOPIA NO UV-vis-NIR

Na figura 27 tem-se o espectro de absorção na região UV-visível-NIR do compósito PANI-DBSA/BN, depositado em lâmina de quartzo. Três bandas de absorção em 325, 430 e 780 nm, características da PANI dopada foram observadas. A primeira é atribuída a transição $\pi.\pi^*$ dos anéis benzenoídes. A segunda e a terceira banda são atribuídas à presença da banda de polarons formada pela protonação [57-60]. O fato de se obter um espectro típico da Pani dopada mostra que a polianilina no compósito está no estado esmeraldina e é a responsável pelo alto valor da condutividade, como descrito no próximo item.

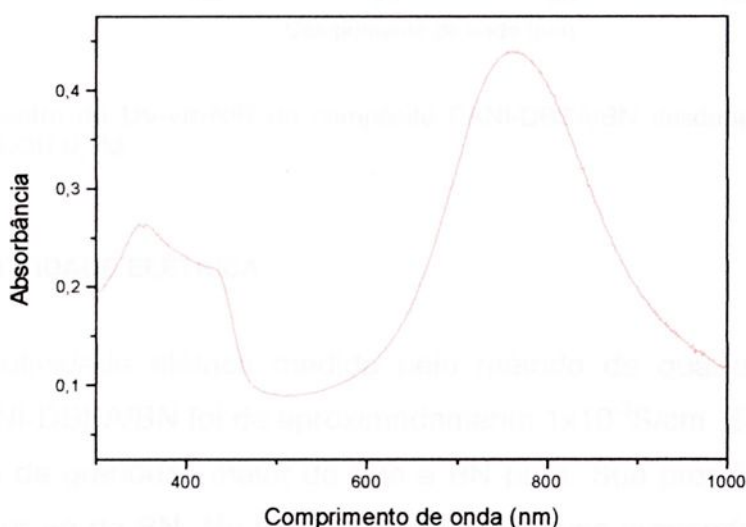


Figura 27 - Espectro de UV-vis-NIR do compósito PANI-DBSA/BN obtido por emulsão.

Na figura 28, tem-se o espectro de um filme depositado sobre lâmina de quartzo e deixado em solução de NH_4OH 0,1M por 72 horas. O filme transparente de cor verde passou a apresentar a cor azul indicando que a Pani foi desdopada. O espectro do filme nessa condição apresentou duas bandas de absorção, uma em 325 nm atribuída a transição $\pi.\pi^*$ dos anéis benzenóides e a segunda em 634 nm atribuída a transição do exciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os quinóides [61]. Este resultado mostra que o compósito perde sua condutividade quando na presença de uma base.

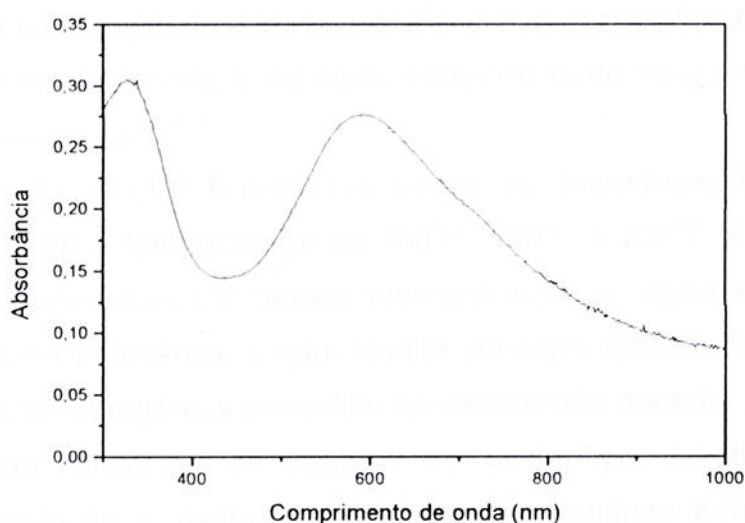


Figura 28 - Espectro de UV-vis-NIR do compósito PANI-DBSA/BN desdopado em solução de NH_4OH 0,1M.

5.4.1.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica medida pelo método de quatro pontas para o compósito PANI-DBSA/BN foi de aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. Este valor é cerca de 10^{13} ordens de grandeza maior do que a BN pura. Sua propriedade elástica é bastante inferior ao da BN. No intuito de melhorar suas propriedades mecânicas, filmes contendo enxofre foram obtidos como descrito no item 5.4.1 e submetidos a tratamento térmico em uma estufa. Foi estudada a influência do enxofre na

condutividade elétrica do compósito. Para isto, filmes puros e com 3% de enxofre, ambos de mesma espessura, foram colocados na estufa à temperatura de 125°C e a condutividade medida em função do tempo de tratamento. As amostras eram retiradas da estufa, deixadas por 10 minutos à temperatura ambiente para resfriamento e depois a condutividade elétrica medida pelo método de 4 pontas. Em seguida, as amostras eram retornadas à estufa para continuar o tempo de tratamento. A temperatura escolhida para tratamento foi 10°C acima da temperatura de fusão do enxofre. Como mostra a figura 29, em ambos os casos é observado um decréscimo na condutividade em função do tempo de tratamento. Nenhuma diferença significativa entre o comportamento da amostra com e sem enxofre foi observada, indicando que a presença do enxofre não tem influência significativa na condutividade elétrica. Geralmente, o decréscimo na condutividade pode ser atribuído à eliminação de água, evaporação de solvente ^[4,44] e provável degradação do compósito^[62].

Xuehong Lu et al^[62] fizeram um estudo de degradação térmica da PANI dopada com DBSA a temperaturas de 160°C, 180°C e 200°C. Eles atribuíram o decréscimo da condutividade devido principalmente a segregação de dopante oriunda da cadeia polimérica, o qual resulta em separação de fase e assim uma grande porção de nitrogênios imina fica no estado não dopado. Ligação cruzada (proveniente da conversão de dopante em ácido livre devido ao tratamento térmico), degradação e evaporação do dopante também foram considerados fatores que contribuem na diminuição da condutividade. Xuehong também verificou que o processo de diminuição da condutividade da PANI-DBSA a 80°C e 100°C, em função de dias de tratamento térmico (máximo 12 dias) é similar ao de alta temperatura (160°C, 180°C e 200°C) em função de horas de tratamento (máximo 2 horas). Esse mesmo mecanismo de degradação, observado por Xuehong, pode ser estendido para o compósito, uma vez que a polianilina no compósito está protonada com DBSA e forma uma fase, como será descrito no próximo item. Acredita-se que a evaporação de água possa ter contribuição no decréscimo da condutividade como mencionado na literatura ^[63-64], quanto ao



solvente, esta contribuição é descartada, uma vez que o clorofórmio é bastante volátil.

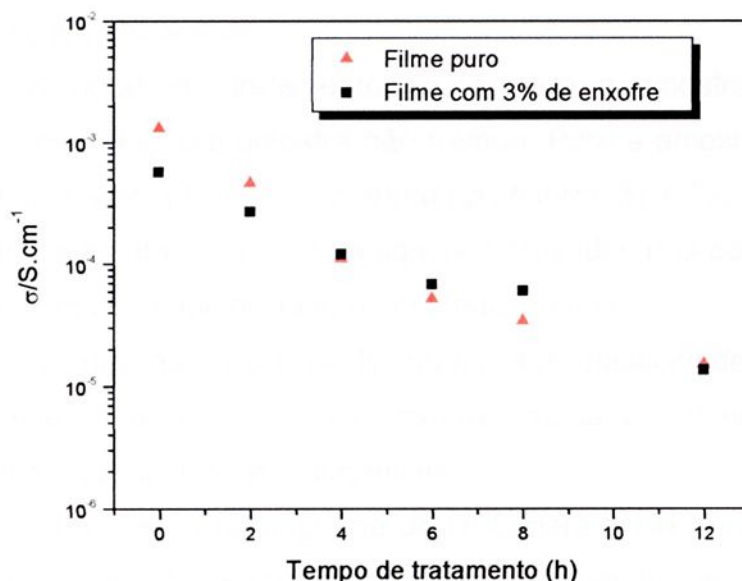


Figura 29 - Influência do tempo de tratamento na condutividade do compósito puro e com enxofre.

5.4.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA E MEV

Para verificar se estava ocorrendo degradação das amostras em virtude do tratamento térmico a 125°C, analisou-se o comportamento da transição vítrea em filmes de BN pura, compósitos puros e com 3% de enxofre. Para a BN pura submetida a tratamento térmico sob as mesmas condições nenhuma mudança na temperatura de transição vítrea (T_g) foi observada como mostra a figura 30. Este resultado indica que não está ocorrendo degradação da borracha, pelo menos perceptível pela técnica de DSC. Para o compósito com e sem enxofre, observou-se um deslocamento para mais alta temperatura à medida que o tempo de tratamento aumenta. Este resultado indica que degradações estão ocorrendo tendo como consequência a diminuição da condutividade e alteração das propriedades mecânicas dos compósitos. Para verificar a ocorrência de ligações cruzadas, os compósitos submetidos ao tratamento térmico foram imersos em

clorofórmio sob agitação constante para analisar sua solubilidade. Verificou-se que após 24 horas, apenas a amostra sem enxofre tratada por 2 horas estava parcialmente dissolvida. As demais não solubilizaram. Este resultado confirma a formação de ligações cruzadas.

Para duas horas de tratamento, a T_g para a amostra sem enxofre, deslocou-se 1°C em relação à amostra não tratada. Para a amostra com enxofre, este deslocamento foi de 3°C como mostrado nas figuras 31 e 32. Este fato ocorre porque o enxofre aumenta o número de ligações cruzadas nos compósitos, como foi verificado pelo teste de solubilidade mencionado acima.

Observou-se que as amostras diminuam sua elasticidade em função do tempo de tratamento. A amostra com enxofre tratada por 2 horas, foi a que apresentou melhores propriedades mecânicas.

Na figura 33 tem-se o termograma de DSC para a BN pura e para o filme obtido por prensagem. Observa-se que não há variação na temperatura de transição vítrea, indicando a existência de duas fases no compósito. Este fato é confirmado através da micrografia obtida por MEV, como mostra a figura 34. Observam-se glóbulos de tamanhos aleatórios, dispersos de forma homogênea, provavelmente formados pela PANI no compósito.

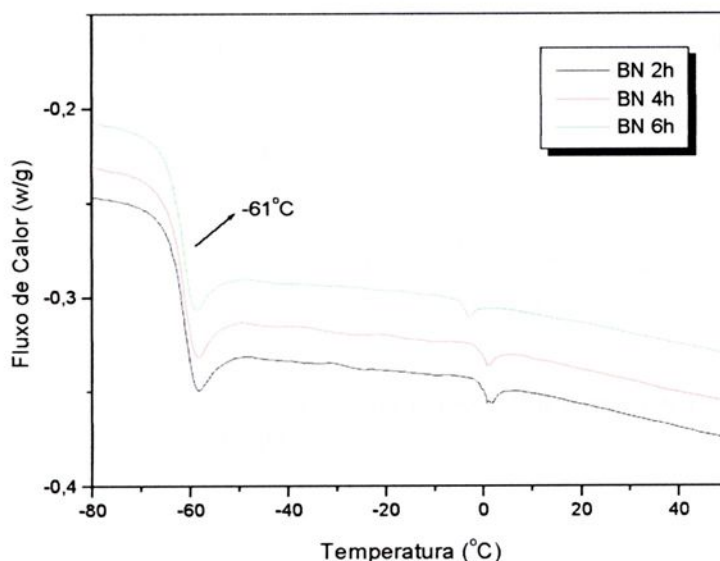


Figura 30 – Curvas de DSC para a BN pura em função do tratamento térmico.

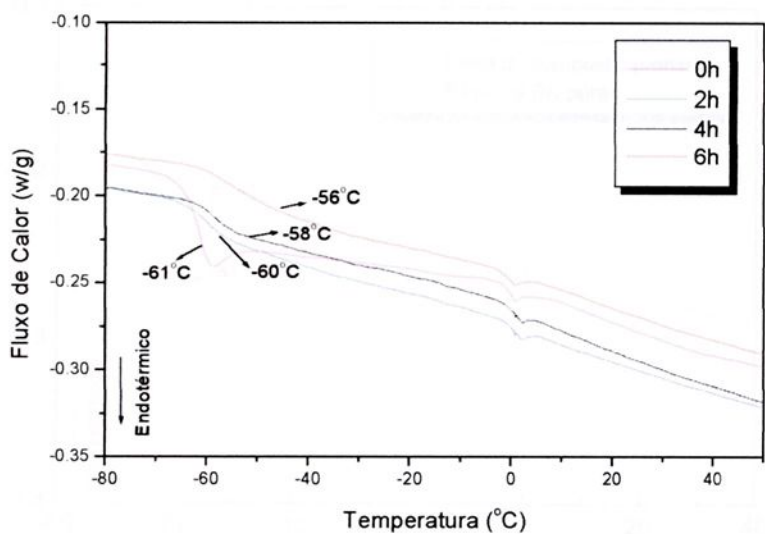


Figura 31 – Curvas de DSC para o compósito PANI-DBSA/BN em função do tratamento térmico.

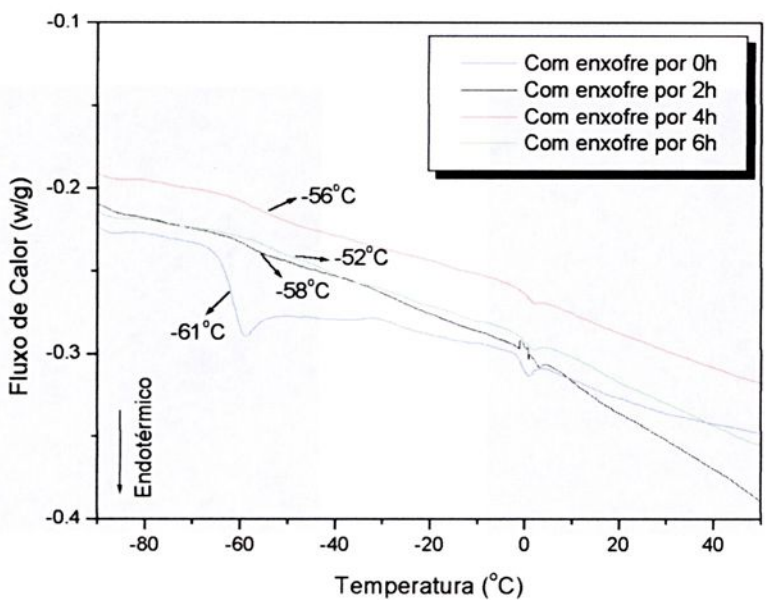


Figura 32 – Curvas de DSC para o compósito PANI-DBSA/BN com 3% de enxofre em função do tratamento térmico.

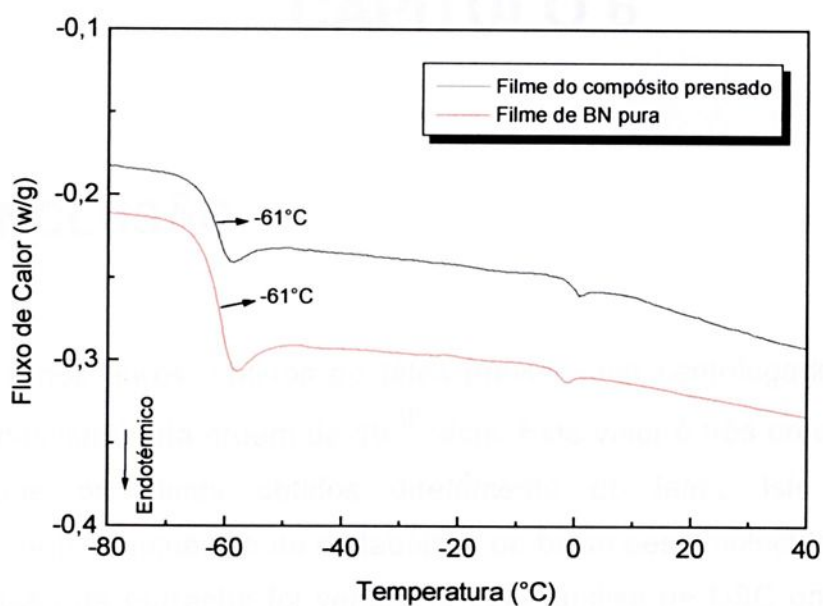
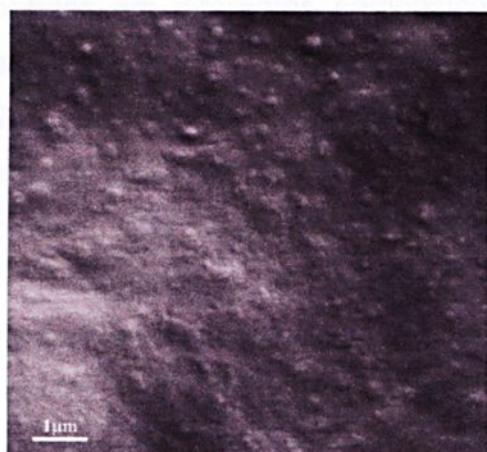
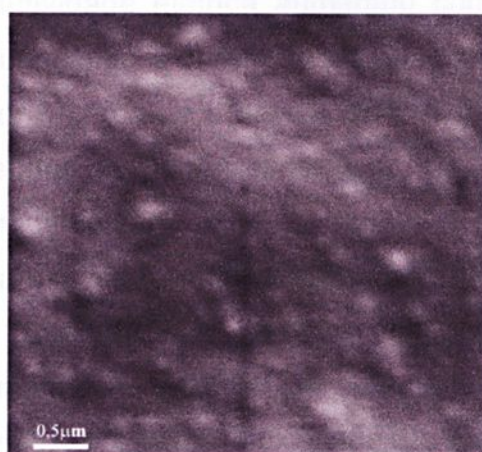


Figura 33 – Curvas de DSC para a BN pura e o filme do composto PANI-DBSA/BN obtido por prensagem.



(a)



(b)

Figura 34 - Micrografia obtida por MEV do composto PANI-DBSA/BN. Aumento de 10000X (a) e 20000X (b)

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÃO

Os filmes puros, obtidos do látex previamente centrifugado, apresentaram uma condutividade da ordem de 10^{-16} S/cm. Este valor é três ordens de grandeza menor que os filmes obtidos diretamente do látex. Isto ocorre devido principalmente à influência de metabólitos de baixo peso molecular no látex cru. A vulcanização da borracha foi verificada pela análise de DSC onde constatou-se um deslocamento da T_g de 11°C para temperatura mais alta em relação à BN pura.

Blendas de Borracha Natural (BN) com POMA dopada com CSA foram obtidas em diferentes composições. A condutividade elétrica aumentou com o aumento do conteúdo de POMA na blenda alcançando a ordem de 10^{-8} S/cm para 20% em peso de POMA na blenda. Este valor é cerca de 8 ordens de grandeza em relação ao filme de BN pura. Para conteúdos de POMA superior a 30%, as blendas apresentaram pobres propriedades mecânicas.

Compósitos de BN com polianilina foram obtidos polimerizando a anilina misturada com a borracha em solução (método 1) e também absorvida previamente pela matriz (método 2). A polimerização ocorreu na superfície da borracha para os compósitos obtidos pelo método 2 como foi constatado pelas micrografias de MEV. A condutividade elétrica superficial alcançada foi da ordem de 10^{-4} S/cm, com propriedades mecânicas muito superiores às obtidas pelo método 1. A condutividade elétrica volumétrica para os compósitos obtidos pelo método 2 também foi da ordem de 10^{-4} S/cm.



Compósitos condutores também foram obtidos por polimerização em emulsão da polianilina na presença da BN e do DBSA. O espectro na região UV-vis-NIR apresentou as mesmas bandas características da PANI dopada. A condutividade medida foi da ordem de 10^{-3} S/cm. Este valor é cerca de treze vezes maior que o valor da condutividade para a borracha pura. As medidas de MEV e DSC mostraram a existência de duas fases no compósito com morfologia globular. Verificou-se que o tratamento térmico a alta temperatura (125°C) degrada o compósito provocando um deslocamento da temperatura de transição vítrea (T_g) para mais alta temperatura e uma diminuição considerável na condutividade elétrica. O deslocamento da temperatura T_g foi associado à formação de ligação cruzada na borracha.

Revista Brasileira de Física, v. 23, p.293, 1998.

[1] FALZ, R., ROBINSON, R.H., DE PAOL, M.A. A conductive elastomer based on IPAA and polyaniline. *J. Electroanal. Chem. Anal. Appl. Polym. Sci.*, v. 70, p.2073-2082, 2002.

[2] MATHIAS, L.H., MATHIAS, L.F., MATHIAS, C.L., MACDIARMID, A.G. Trends in polyaniline and copolymers with conventional polymers. *Polymer Science*, v. 3, p.19-116, 1995.

[3] JONVALIER, R.F.L., STANLEY, G.S., WASTON, D., LARRA, S.O. Nitro-*polyaniline* composites por polimerização "in situ". caracterização elétrica. *Polímeros e Derivados*. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros/44 International Macromolecular Colloquium, Curitiba, RS, Brasil, 1 ao 20 de 2001, em CD-ROM.

[4] GANDOPH, H.A., P. DE, A. Conducting and IR based on polyaniline and crosslinked with dry ethanol. *Synth. Met.*, v. 132, p.21-28, 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, E.F., FEITOSA, J.P.A., RICARDO N.M.P.S., Microestrutura, massa molar e comportamento térmico da borracha natural (BN) da Mangabeira (*Hancornia speciosa*). Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, Novembro de 2001, em CD-ROM.
- [2] VIEIRA NETO, R.D., *Revista Brasileira de Fruticultura*, nº 20, p.265, 1998.
- [3] FAEZ, R., SCHUSTER, R.H., DE PAOLI, M.A., A conductive elastomer based on EPDM and polyaniline. II: Effect of the crosslinking method. *Eur. Polym. J.*, v.38, p.2459-2463, 2002.
- [4] MATTOSO, L.H., MALMONGE, L.F., MANTOVANI, G.L., MACDIARMID, A.G., Blends of polyaniline and derivatives with conventional polymers. *Polymer Science*. v.3, p.99-115, 1998.
- [5] GONZÁLEZ, M.E.L.; SOARES, B.G.; KHASTGIR, D.; BARRA, G.O.; Mistura PANI.DBSA/SBS obtida por polimerização "in situ", caracterização elétrica, dielétrica e dinâmico-mecânica. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, Novembro de 2001, em CD-ROM.
- [6] GANGOPADHYAY, R.; DE, A.; Conducting semi-IPN based on polyaniline and crosslinked poly(vinyl alcohol). *Synth. Met.*, v.132, p.21-28, 2002.

- [7] CHIANG, L.Y.; WANG, L.Y.; KUO, C.S.; LIN, J.G.; HUANG, C.Y.; Synthesis of novel conducting elastomers as polyaniline- interpenetrated networks of fullerenol-polyurethanes. **Synth. Met.**, v.84, p.721-724, 1997.
- [8] LASKA, J., ZAK, K., PRON, A., Conducting blends of polyaniline with conventional polymers. **Synth. Met.**, v.84, p.117-118, 1997.
- [9] SANTOS, M.A., **Desenvolvimento de compósitos condutores elétricos de borracha natural com composto condutivo**. São Carlos, 1999. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - DEMA, Universidade Federal de São Carlos.
- [10] DAVIES, S.J., RYAN, T.G., WILDE, C.J., BEYER, G., Processable forms of conductive polyaniline. **Synth. Met.**, v.69, p.209-210, 1995.
- [11] BARRA, G.M.O., LEYVA, M.E., SOARES, B.G., Estudo da condutividade elétrica de polianilina dopada com ácido dodecil benzeno sulfônico preparada por diferentes rotas sintéticas. Anais do **6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium**, Gramado, RS, Novembro de 2001, em CD-ROM.
- [12] MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v.19, nº 4, p.388-399, 1996.
- [13] GAZOTTI, W.A.JR.; FAEZ, R.; DE PAOLI, M.A.; Thermal and mechanical behaviour of a conductive elastomeric blend based on a soluble polyaniline derivative. **Eur. Polym. J.**, v. 35, p.35-40, 1999.
- [14] TAKA, T.; LAAKSO, J.; LEVON, K.; Conductivity and structure of DBSA-protonated polyaniline. **Solid State Communications.**, v.92, p.393-396, 1994.



- [15] WANG, Y.; RUBNER, M.F.; An investigation of the conductivity stability of acid-doped polyanilines. **Synthetic Metals**, v.47, p.255-266, 1992.
- [16] USBERCO, E., SALVADOR, E., **Química Orgânica 3**, 2º edição, Saraiva, 1996.
- [17] BILLMEYER, F.W.JR., **Ciência de los Polímeros**, 2º edição, Reverte, 1975.
- [18] MARINHO, J.R.D., **Microestrutura de cis-poli-isoprenos de lattices naturais**. Rio de Janeiro, 1992. (Tese de Doutorado) IMA - Instituto de Macromoléculas.
- [19] TANAKA, Y.; **Terpenoids**. Methods in Plant Biochemistry. New York: B.V. Charlwood, D.V. Banthorpe Ed, v.7, p.519, 1991.
- [20] TANAKA, Y., Recent Advances in Structural Characterization of Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**. v.64, nº3, p.325-385, 1991.
- [21] TANAKA, Y., Structure and biosynthesis mechanism of natural polyisoprene. **Prog. Polum. Sci.** v.14, p.339-371, 1989.
- [22] www.petroflex.com.br/perfil_borracha.htm
- [23] OLIVEIRA, S.B., **Caracterização de elastômeros naturais provenientes de plantas do cerrado: Tiborna(*Himatanthus obovatus*) e Mangabeira(*Hancornia speciosa*)** Goiânia, 2001. Tese (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Góias.
- [24] www.borrachanatural.agr.br
- [25] www.apabor.org.br



- [26] KANG, H., KIM, Y.S., CHUNG, G.C., Characterization of natural rubber biosynthesis in *Ficus benghalensis*. **Plant. Physiol. Biochem.** v.38, p.979-987, 2000.
- [27] ENG, A.H., TANAKA, Y., Structure of Natural Rubber. **Trends in Polym. Sci.**, v.3, p.493-513, 1993.
- [28] MARINHO, J.R.D., TANAKA, Y., Structural characterisation of wild rubbers: Protein and Ester content. **J. Rubb. Res.** v.3, nº4, p.193-199, 2000.
- [29] MARINHO, J.R.D., Produção de borracha pela Mangabeira: efeito do clima. **Cultura Agronômica**, v.8, nº1, p.143-153, 1999.
- [30] CALLISTER, W.D.JR., **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5ª edição, LTC, 2002.
- [31] ANAND, J., PALANIAPPAN, S., SATHYANARAYANA, D.N., Conducting Polyaniline Blends and Composites. **Prog. Polym. Sci.**, v.23, p.993-1018, 1998.
- [32] MATTOSO, L.H., Plásticos que conduzem eletricidade: ficção ou realidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.6-10, 1996.
- [33] MACDIARMID, A.G., "Synthetic Metal": A Novel Role for Organic Polymers. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.40, p.2581-2590, 2001.
- [34] RUCKENSTEIN, E., SUN, Y., Polyaniline-containing electrical conductive composite prepared by two inverted emulsion pathways. **Synthetic Metals**, v.74, p.107-113, 1995.



- [35] MACDIARMID, A.G., Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. **Chem. Soc. J.**, v.88, p.317-332, 1989.
- [36] JEON, B.H., KIM, S., CHOI, M.H., CHUNG, I.J., Synthesis and characterization of polyaniline-polycarbonate composites prepared by an emulsion polymerization. **Synthetic Metals**, v.104, p.95-100, 1999.
- [37] OSTERHOLM, J.E., CAO, Y., KLAVETTER, F., SMITH, P., Emulsion polymerization of aniline. **Polymer**, v.35, n° 13, p.2902-2906, 1994.
- [38] RAO, P.S., SUBRAHMANYA, S., SATHYANARAYANA, D.N., Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline. **Synthetic Metals**, v.128, p.311-316, 2002.
- [39] MACDIARMID, A.G., Conducting Polymers: Science and Technology. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo, SP, Outubro de 1993.
- [40] FAEZ, R., DE PAOLI, M.A., A conductive rubber based on EPDM and polyaniline. I. Doping method effect. **Eur. Polym. J.**, v.37, p.1139-1143, 2001.
- [41] MATTOSO, L.H., MALMONGE, L.F., Morphology variation as a function of composition for blends of PVDF and a polyaniline derivative. **Polymer**, v.40, p.513-518, 1999.
- [42] GONÇALVES, D., WADDON, A., KARASZ, F.E., AKCELRUD, L., Conducting blends of soluble polyurethane and poly(o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v.74, p.197-199, 1995.
- [43] MANTOVANI, G.L., MACDIARMID, A.G., MATTOSO, L.H., Secondary doping in elastomeric polyaniline blends. **Synthetic Metals**, v.84, p.73-74, 1997.



- [44] FAEZ, R., GAZOTTI, W.A., DE PAOLI, M.A., An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing. **Polymer**, v.40, p.5497-5503, 1999.
- [45] MALMONGE, L.F., MATTOSO, L.H., Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline). **Polymer**, v.41, p.8387-8391, 2000.
- [46] HABA, Y., SEGAL, E., NARKIS, M., TITELMAN, G.I., SIEGMANN, A., Polyaniline-DBSA/ polymer blends prepared via aqueous dispersions. **Synthetic Metals**. v.110, p.189-193, 2000.
- [47] BARRA, G.M.O., LEYVA, M.E., SOARES, B.G., SENS, M., Solution-cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers. **Synthetic Metals**. v.9271, p.1-7, 2002.
- [48] CRUZ, A.G.B., FEITOSA, J.P.A., RICARDO, N.M.P.S., SOMBRA, A.S.B., GOES, J.C., Propriedades físicas e químicas de blendas de colágeno tipo 1 e borracha natural. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, Novembro de 2001, em CD-ROM.
- [49] LEYVA, M.E., BARRA, G.M.O., SOARES, B.G., Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution. **Synthetic Metals**. v.123, p.443-449, 2001.
- [50] YIN, X.H., YOSHINO, K., HASHIZUME, K., ISA, I., Preparation and electrical properties of conducting polyaniline-polycarbonate composite films. **Appl. Phys. J.** v.36, p.537-3540, 1997.
- [51] GOSPODINOVA, N., MOKREVA, P., TSANOV, T., TERLEMEZYAN, L., A new route to polyaniline composites. **Polymer**, v.38, p.743-746, 1997.

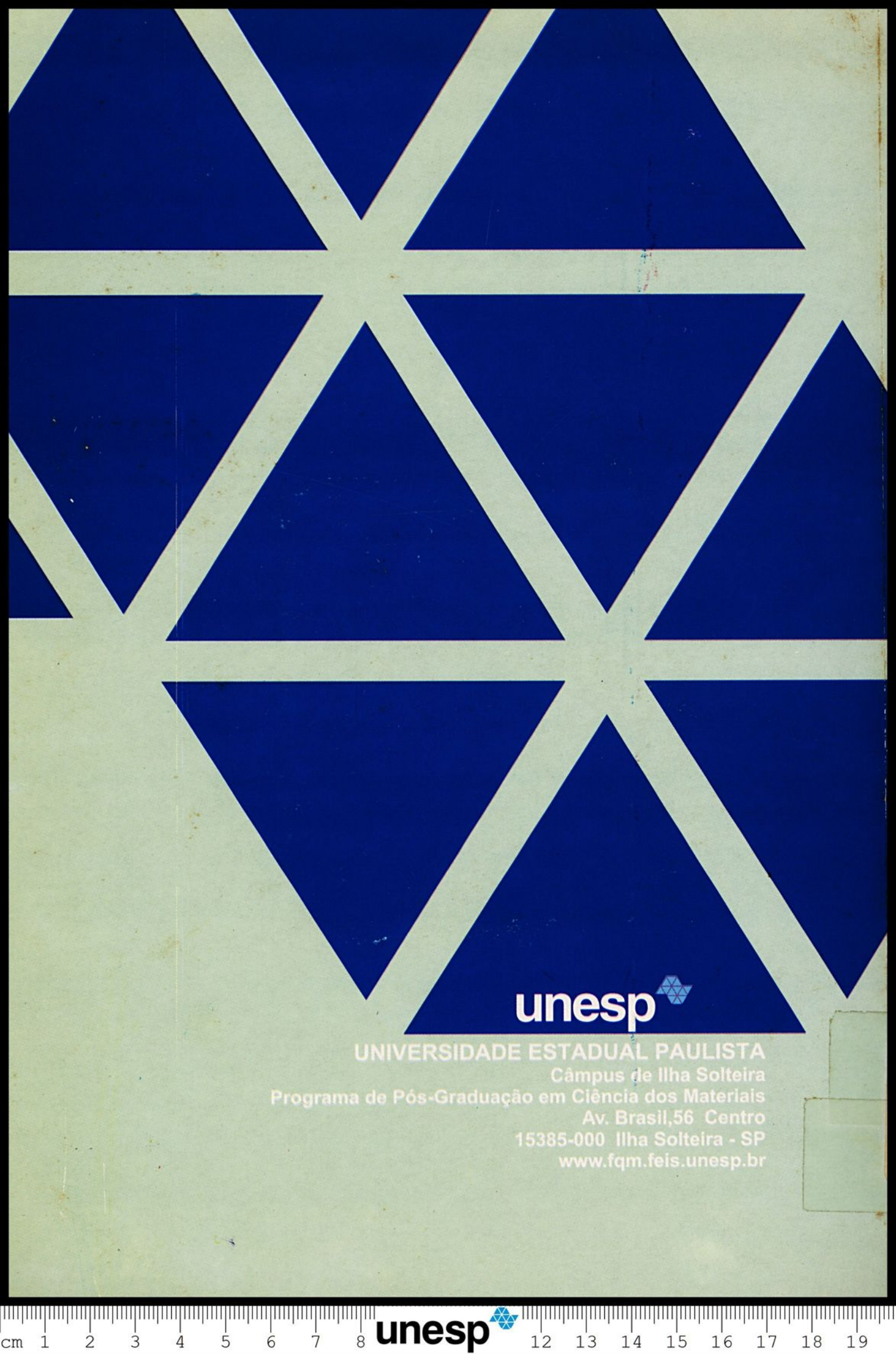


- [52] YIGIT, S., HACALOGLU, J., AKBULUT, U., TOPPARE, L., Conducting polymer composites of polythiophene with natural and synthetic rubbers. **Synthetic Metals**. v.79, p.11-16, 1996.
- [53] PINHO, M.S., DEZOTTI, M., GORELOVA, M.M., SOARES, B.G., Electroconducting composites based on polyaniline and monomer-swollen polychloroprene. **J. App. Poly. Sci.** v.71, p.2329-2334, 1999.
- [54] XIE, H.Q., M, Y.M., G, J.S., Conductive polyaniline-SBS composites from in situ emulsion polymerization. **Polymer**, v.40, p.261-265, 1998.
- [55] MALMONGE, J.A.; **Preparação, caracterização e estudo do mecanismo de transporte de cargas em blendas do copolímero (PVDF-TrFE) com Poli(o-metoxianilina)**. São Carlos, 1997. (Tese de Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Carlos.
- [56] SMITS, F.M.; Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **The Bell System Technical Journal**, New York, 1958.
- [57] KURAMOTO, N., GENIÉS, E.M., Micellar chemical polymerization of aniline. **Synthetic Metals**. v.68, p.191-194, 1995.
- [58] HABA, Y., SEGAL, E., NARKIS, M., TITELMAN, G.I., SIEGMANN, A., Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion. **Synthetic Metals**. v.106, p.59-66, 1999.
- [59] KURAMOTO, N., TOMITA, A., Chemical Oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline salt in chloroform. **Synthetic Metals**. v.88, p.147-151, 1997.



- [60] KURAMOTO, N., TOMITA, A., Aqueous polyaniline suspensions: chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene-sulfonic acid aniline salt. **Polymer**, v.38, p.3055-5058, 1997.
- [61] MASTERS, J.G., SUN, Y., MACDIARMID, A.G., Polyaniline: allowed oxidation states. **Synthetic Metals**. v.41-43, p.715-718, 1991.
- [62] LU, X., NG, H.Y., XU, J., HE, C., Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. **Synthetic Metals**. v.128, p.167-178, 2002.
- [63] ANGELOPOULOS, M.; RAY, A.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; Polyaniline – processability from aqueous-solutions and effect of water-vapor on conductivity. **Synthetic Metals**. v.21, p.21-30, 1997.
- [64] JAVADI, H.H.S.; ZUO, F.; ANGELOPOULOS, M.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; Frequency-dependent conductivity of esmeraldine – absence of protonic conductivity. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. v.160, p.225-233, 1988.





unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Av. Brasil, 56 Centro

15385-000 Ilha Solteira - SP

www.fqm.feis.unesp.br

