UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDAS DE POLIANILINA COM LÁTEX DE BORRACHA NATURAL"

Eliza Sbrogio Martin
Orientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Ilha Solteira – SP

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

Martin, Eliza Sbrogio.
M379s Síntese e caracterização de blendas de polianilina com látex de borracha natural / Eliza Sbrogio Martin. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2008
66 f. : il., fots. color.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2008

Orientador: José Antônio Malmonge
Bibliografia: p. 58-66

1. Polímeros condutores. 2. Polimerização em emulsão. 3. Borracha.

unesp **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e Caracterização de Blendas de Polianilina com Látex de Borracha Natural

AUTORA: ELIZA SBROGIO MARTIN
ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. DARCY HIROE FUJII KANDA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. EVERALDO CARLOS VENANCIO
Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC

Data da realização: 14 de março de 2008.

Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Com todo carinho, dedico este trabalho aos meus pais Jair e Veraci. Obrigada por todo o amor e incentivo em mais essa etapa. Vocês são as pessoas que mesmo em silêncio e na distância me ajudam a vencer qualquer barreira. Amo muito vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por iluminar meu caminho e me proporcionar momentos tão felizes ao lado de pessoas especiais.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pela orientação, confiança, pelos conselhos e pelo seu grande carinho e amizade.

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pela amizade e por sua ajuda durante todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima e ao Prof. Dr. João Manuel Cordeiro pelas discussões.

Aos professores Walter Katsumi Sakamoto, Jean Richard Dasnoy Marinho, Marco Antonio Utrera Martines, Gustavo Rocha de Castro e a professora Darcy Hiroe Fujii Kanda pela amizade e ajuda nos momentos em que precisei.

Aos meus amigos Simone, Camila, Josiana, Poliani, Gilberto e Cícero pela amizade, pelos conselhos, pelas idéias e pelo companheirismo em todos os momentos.

Aos amigos Patrini e Willian pelos ensinamentos e pela ajuda no projeto.

A minha grande amiga Tathiane Viudes dos Santos e a professora Maria Ângela Morais por me ajudarem e me incentivarem a começar o mestrado.

Ao Fabiano por todo amor, compreensão e amizade. Por sempre estar ao meu lado e incentivar meus sonhos.

A minha irmã Juliani Sbrogio Martin e a minha sobrinha Isabella Martin Silveira pela alegria e pela amizade.

Aos técnicos Mário e Gilberto, pela ajuda e auxílio.

A todos os professores do Departamento de Física e Química.

Aos demais colegas da faculdade.

A CAPES pelo apoio financeiro.

"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina."

CORA CORALINA

RESUMO

Neste trabalho, blendas compostas por polianilina e borracha natural (*Hevea brasiliensis*) em diferentes composições, foram obtidas através da técnica de polimerização por emulsão da anilina na presença de látex de borracha natural, toluol, ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e do oxidante persulfato de amônio. Diferentes sínteses foram realizadas através da variação das relações DBSA/anilina, oxidante/anilina e BN/anilina. Os filmes foram obtidos através da prensagem do precipitado a 100°C por 5 minutos. As blendas foram caracterizadas através das técnicas de UV-Vis-NIR, FTIR, DSC, MEV, TGA e condutividade elétrica.

A condutividade elétrica e as propriedades mecânicas foram bastante influenciadas pelas variações dos componentes da síntese. Blendas com condutividade elétrica da ordem de 10^{-2} S/cm que é cerca de 12 ordens de grandeza maior do que a borracha pura foram obtidas. Os espectros de *UV-Vis-NIR* e de *FTIR* apresentaram bandas características da PANI, mostrando que há formação da polianilina nas blendas. A blenda possui uma transição vítrea em -61ºC, característica da transição vítrea da borracha, independente da composição da blenda, com uma morfologia globular, mostrando que há imiscibilidade entre os componentes. As blendas são termicamente mais estáveis do que o complexo formado por PANI-DBSA. Os resultados obtidos por MEV mostraram que o complexo PANI-DBSA apresentou uma estrutura globular, glóbulos que encontram-se mais uniformemente distribuídos para maiores razões de polianilina.

Verificou-se que as blendas apresentam maiores valores de tensão de ruptura comparados com a BN pura, mas apresentaram uma diminuição na elasticidade conforme o aumento de carga condutora. Para pouca quantidade de PANI-DBSA na blenda há um considerável aumento na tensão de ruptura com a blenda mantendo basicamente a mesma elasticidade.

ABSTRACT

In this work blends with different compositions were obtained from natural rubber (*Hevea brasiliensis*) (NR) and polyaniline (PANI) using the emulsion polymerization of aniline in the presence of NR latex, toluene, ammonium persulfate (APS) and dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA). Synthesis were done using different ratio of NR/ aniline, oxidant/aniline and DBSA/aniline. The samples in film form were obtained by pressing the precipitate at 100°C for 5 minutes. The blends were characterized by electrical conductivity, UV-Vis-NIR spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The electrical conductivity and mechanical proprieties were strongly influence by variation of synthesis components. Blends with electrical conductivity about 14 orders of magnitude higher than NR were obtained. The UV-Vis-NIR and FTIR spectra showed that PANI-DBSA was formed in the composites, thus making it responsible for their high conductivity. The blends glass transitions are around -61ºC, characteristic of the natural rubber transition, independent of PANI-DBSA content, with globular morphology, showing that two polymers are immiscible. The blends are thermically more stable than PANI-DBSA complex and also have higher Tensile strength at break than natural rubber. For low PANI-DBSA content in the blend there is a considerable increasing in the tensile strength at break with the blend keeping basically the same elasticity of natural rubber.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química e faixa de condutividade elétrica (S/cm) dos principais PICs comparados alguns materiais.....17

Figura 2 – Estados de oxidação mais importante da polianilina: (a) leucoesmeraldina, (b) esmeraldina e (c) pernigranilina.....20

Figura 3 – Dopagem da polianilina por protonação.....22

Figura 4 – (a) Espectros de absorção nas regiões UV-Vis-NIR: (a) da polianilina (EB) dissolvida em NMP e (b) da polianilina dissolvida em NMP dopada com TSA[29].....22

Figura 5 – Extração do látex pelo processo de sangria.....24

Figura 6 – Evolução do consumo mundial de borracha [37].....26

.

Figura 7 – Estrutura química da cadeia de cis-1,4-poli-isopreno.....28

Figura 8 – Estrutura molecular do ácido dodecilbenzenosulfônico.....30

Figura 9 – Fotografia do sistema de polimerização.....32

Figura 10 – Diagrama esquemático das sínteses das blendas PANI-DBSA/BN.....33

Figura 11 – Mudança de coloração no processo de síntese das blendas PANI-DBSA/BN: (a) meio reacional logo após a mistura dos reagentes, (b) polimerização com aproximadamente 6 horas de duração e (c) final da polimerização.....34

Figura 12 – Fotografia do precipitado das sínteses das blendas de PANI-DBSA/BN.....34

Figura 13 – Diagrama esquemático da síntese do complexo PANI-DBSA.....35

Figura 14 – Complexo PANI-DBSA obtido na polimerização da anilina [69].....36

Figura 15 – Prensa hidráulica utilizada para a obtenção dos filmes das blendas.....36

Figura 16 – Fotografias dos filmes das blendas de PANI-DBSA/BN após prensagem.....37

Figura 17 Ilustração do método de quatro pontas utilizado para medidas de condutividade elétrica.....37

Figura 18 – Arranjo experimental para o método de duas pontas (ou de dois terminais).....38

Figura 19 – Amostra metalizada.....39

Figura 20 – Corpos de prova, na forma de gravatas, para testes de tensão-deformação. Escala em centímetros.....41

Figura 21 – Espectros de UV-Vis-NIR da blenda PANI-DBSA dopada e desdopada.....44

Figura 22 – Espectro de UV-Vis-NIR relativo às blendas dopadas: (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4, (e) B5, (f) B6, (g) B7 e (h) B8.....45

Figura 23 – Espectro comparativo de UV-Vis-NIR relativo às blendas dopadas e submetidas ao tratamento com NH4OH: (a) B1, (b) B1D, (c) B8 e (d) B8D.....47

Figura 24 – Espectro de FTIR da PANI-DBSA.....48

Figura 25 – Espectros de FTIR: (a) BN, (b) B1, (c) B7 e (d) B8.....48

Figura 26 – Termograma de DSC: (a) B8, (b) BN pura, (c) B7e (d) B1.....50

Figura 27 – Micrografias das superfícies dos filmes de: (a) BN, (b) B1, (c) B1 atacada, (d) B7, (e) B7 atacada, (f) B8 e (g) B8 atacada.....52

Figura 28 – Curvas de TGA: BN, PANI-DBSA, B1, B7 e B8.....53

Figura 29 – Curvas de DTG: (a) BN, (b)PANI-DBSA, (c) B1, (d) B7 e (e) B8.....53

Figura 30 – Curvas de tensão-deformação para: (a) B8, (b) B1, (c) B7 e (d) BN pura.....54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição da borracha natural nos setores da economia [32].....24

Tabela 2 - Produção e consumo mundial e do Brasil de Borracha natural e sintética nos anos de 2005 e 2006 [35] 25

Tabela 3 - Composição típica do látex recém coletado [40].....27

Tabela 4 - Composição média de um látex estabilizado com amônia e centrifugado [40].....28

Tabela 5 - Classificação, condições de polimerização e valores de condutividade elétrica obtidos para as blendas PANI-DBSA/BN, para a PANI-DBSA e para o filme de látex.....42

Tabela 6 - Parâmetros de síntese e valores de condutividade elétrica as blendas PANI-DBSA/BN submetidas ao tratamento com NH4OH.....46

Tabela 7 - Principais bandas de absorção no infravermelho encontradas para: PANI-DBSA, BN, B1, B7 e B8.....49

LISTA DE ABREVEATURAS

APF	Ácidos Prtônicos Funcionalizados
BN	Borracha Natural
$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio
CSA	Ácido Cânforssulfônico
DBSA	Ácido Dodecilbezeno sulfônico
DSC	Calorimetria Exploratória de Varredura
EB	Base de Esmeraldina
ES	Sal de Esmeraldina
FTIR	*Fourier Transformed Infra Red*
HCl	Ácido Clorídrico
H_2O_2	Água Oxigenada
$HClO_4$	Ácido Perclórico
HPF_6	Ácido Hexafluorfosfórico
H_3PO_4	Ácido Fosfórico
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
$KClO_3$	Clorato de Potássio
$K_2Cr_2O_7$	Dicromato de Potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MnO_2	Dióxido de Manganês
NH_4OH	Hidróxido de Amônio
$(NH_4)_2S_2O_8$	Persulfato de Amônio
NMP	N-metilpirrolidona
PANI	Polianilina
PCIs	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PPS	Ácido Poli(estirenosulfônico)
PVS	Ácido Poli(vinil sulfônico)
TGA	Análise Termogravimétrica
TSA	Ácido Toluenosulfônico
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-visível-infravermelho Próximo

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 14
INTRODUÇÃO 14

CAPÍTULO 2 16
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1. POLÍMEROS CONDUTORES 16
2.1.1. Mecanismo de condução em polímeros 18
2.2. POLIANILINA 19
2.2.1. Métodos de síntese da polianilina 20
2.2.2. Condutividade elétrica e Dopagem da polianilina 21
2.3. BORRACHA NATURAL 23
2.3.1. Composição do látex de borracha natural 27
2.4. BLENDAS E COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS 28

CAPÍTULO 3 31
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 31
3.1. MATERIAIS 31
3.1.1. Reagentes 31
3.1.2. Preparação do Ácido Dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) 31
3.1.3. Borracha Natural 31
3.1.4. Purificação do látex 32
3.1.5. Preparação das blendas 32
3.1.6. Tratamento das blendas com Hidróxido de amônio 34
3.1.7. Síntese da PANI-DBSA 35
3.1.8. Preparação das Amostras 36
3.2. MÉTODOS 37
3.2.1. Medidas de Condutividade Elétrica 37
3.2.1.1. Método de Quatro Pontas 37
3.2.1.2. Método de Duas Pontas 38
3.2.2. Metalização das amostras 38
3.2.3. Espectroscopia na Região do Visível 39
3.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho 39
3.2.5. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC) 40
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura 40
3.2.7. Análise Termogravimétrica 40
3.2.8. Tensão-deformação 41

CAPÍTULO 4 42
RESULTADOS 42
4.1. PARÂMETROS DE SÍNTESE 42
4.2. MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES 43
4.3. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR 43
4.4. RESULTADOS ENCONTRADOS PARA AS BLENDAS SUBMETIDAS AO TRATAMENTO COM NH_4OH APÓS A SÍNTESE 45
4.4.1. Condutividade elétrica 45
4.4.2. Espectroscopia no UV-Vis-NIR 46
4.5. ESPESTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO 47

4.6. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA 50
4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... 50
4.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....52
4.9. TENSÃO-DEFORMAÇÃO.....54

CAPÍTULO 5.....56
CONCLUSÃO.....56

REFERÊNCIAS 57

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O aumento na demanda de materiais condutores de eletricidade com boas propriedades mecânicas tem despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa para o desenvolvimento de sistemas constituídos por partículas de polímeros condutores dispersas em matrizes poliméricas isolantes. A preparação de blendas e compósitos de polímeros condutores com polímeros convencionais é um método bastante promissor do ponto de vista tecnológico, pois permite a combinação da condutividade elétrica dos polímeros condutores e as boas propriedades mecânicas, térmicas e processabilidade dos polímeros convencionais. [1, 2, 3]

Os polímeros intrinsecamente condutores possuem grande potencial para aplicações tecnológicas, tais como: baterias recarregáveis, revestimentos, diodos emissores de luz, sensores, dissipadores eletrostáticos etc. [4, 5, 6]

Entre os polímeros intrinsecamente condutores a polianilina (PANI) e seus derivados têm sido extensivamente estudados devido principalmente as suas excelentes propriedades como estabilidade química em condições ambientais, ampla faixa de condutividade elétrica [7], baixo custo, facilidade de síntese [8], e também devido sua potencialidade em aplicações tecnológicas tais como: eletrodos para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz (LED), sensores, tintas condutoras, embalagens contra dissipação eletrostática [9], blindagem contra interferência eletromagnética, entre outras. Entretanto, existem algumas limitações que dificultam o uso da PANI em larga escala industrial como a baixa solubilidade em solventes orgânicos, pobres propriedades mecânicas e pobre estabilidade térmica [10]. A polianilina quando protonada com ácidos minerais como ácido clorídrico e ácido sulfúrico, é praticamente insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e se dispersa na matriz polimérica convencional como se fosse uma carga inorgânica, devido a total falta de compatibilidade.

O desenvolvimento de técnicas de protonação (dopagem) utilizando ácidos protônicos funcionalizados (tais como o ácido dodecilbenzeno sulfônico, DBSA, e o ácido canforsulfônico - CSA) acarretou em um progresso significante nessa área, devido ao aumento na processabilidade e melhora na solubilidade em solventes convencionais [11]. Assim, a polimerização da PANI em presença de ácidos protônicos funcionalizados, tais como o DBSA (que atua como surfactante e agente de protonação) permite a formação de um

complexo de PANI-DBSA, com alta massa molar e maior solubilidade em solventes orgânicos.

A borracha natural (BN) é um polímero elastomérico que merece destaque para obtenção de compósitos e/ou blendas por ser oriunda de uma fonte renovável, e a qual, a produção e o consumo têm-se tornado cada vez maior devido ao número crescente de aplicações. A produção mundial de borracha natural em 2007 atingiu 10,3 milhões de toneladas e para 2008 projeta-se uma produção de 11,2 milhões de toneladas [(12)].

A borracha natural é um polímero linear composto de cadeias *cis*-1,4-poli-isopreno, de elevada massa molar [(13)], possuindo geralmente insaturações nas ligações dos carbonos 2 e 3 da unidade isoprênica [(14)]. Entre mais de 2500 espécies de plantas que produzem borracha natural [(15)], a *Hevea brasiliensis*, conhecida como seringueira, é sem dúvida a maior fornecedora de borracha natural devido a sua excelente qualidade, principalmente em termos de conteúdo de borracha e de produção. Quanto às propriedades elétricas, a borracha é um isolante elétrico, possuindo uma condutividade da ordem de 10^{-15}S/cm [(16)].

O objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de blendas de borracha natural obtida do látex da seringueira e polianilina, pela polimerização da anilina na presença do látex (por polimerização em emulsão).

No capítulo 2 são apresentados os fundamentos básicos sobre polímeros condutores, em destaque a PANI e a borracha natural, assim como uma revisão bibliográfica sobre blendas de polianilina com borracha natural.

No Capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais, bem como os métodos utilizados para a caracterização das blendas. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões, no capítulo 5 é apresentada a conclusão e finalizando, apresenta-se as referências citadas neste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS CONDUTORES

A habilidade dos polímeros convencionais em atuar como isolante elétrico é a base de diversas aplicações elétricas e eletrônicas. No entanto, são muitos também os casos em que a condutividade elétrica dos materiais poliméricos é requerida.

Com o crescimento das indústrias automotiva e eletrônica, materiais que aliassem boas propriedades mecânicas à condutividade elétrica passaram a ser necessários e a alternativa usada foi a adição de cargas condutoras (p.ex., negro de fumo, fibras metálicas ou de carbono) a uma matriz polimérica, formando os chamados "polímeros condutores extrínsecos" (extrínsecos pois a carga condutora é adicionada).

A maioria dos polímeros convencionais tem condutividade inferior a 10^{-13} S/cm (Figura 1), mas, quando a ele é adicionado uma carga condutora, ocorre uma distribuição de agregados estruturados que à partir de uma determinada concentração começam a formar trilhas condutoras.

A principal aplicação para os polímeros contendo cargas condutoras são em embalagens anti-estáticas utilizadas para a proteção contra interferência e radiação eletromagnética. A condutividade necessária para a dissipação da carga eletrostática é de 10^{-5} a 10^{-9} S/cm, e acima de 1 S/cm para blindagem contra interferência eletromagnética [17]. Entretanto, o grande inconveniente do uso de polímeros condutores extrínsecos, principalmente quando a carga é um metal, é que a quantidade de material necessária para que ocorra percolação tem que ser grande, o que acarreta no empobrecimento das propriedades mecânicas do polímero isolante utilizado, além de não ser possível obter diferentes valores de condutividade para o compósito. Recentemente, alguns trabalhos utilizando polímeros condutores extrínsecos têm demonstrado que a percolação tem sido consideravelmente reduzida quando se usa nanotubos de carbono [18, 19], mas ainda há limitação na obtenção de diferentes valores de condutividade.

Na década de 70 surgiu uma nova classe de materiais poliméricos condutores que apresentavam condutividade elétrica sem a adição de cargas e, por isto, foram chamados

polímeros condutores intrínsecos (PCIs). Essa descoberta foi devido a Shirakawa e colaboradores mostrarem ser possível aumentar a condutividade do poliacetileno na forma isolante ($\sigma = 10^{-14}$ S/cm) através da exposição deste a agentes químicos (como por exemplo, o iodo), tornando-o condutor elétrico com condutividade da ordem de 10^2 S/cm. Este trabalho é o marco inicial na pesquisa de materiais poliméricos com condutividade intrínseca e, desde então, o estudo desses materiais tem expandido intensamente. A Figura 1 ilustra a estrutura química dos principais PCIs, comparando sua condutividade elétrica com a de alguns materiais convencionais.

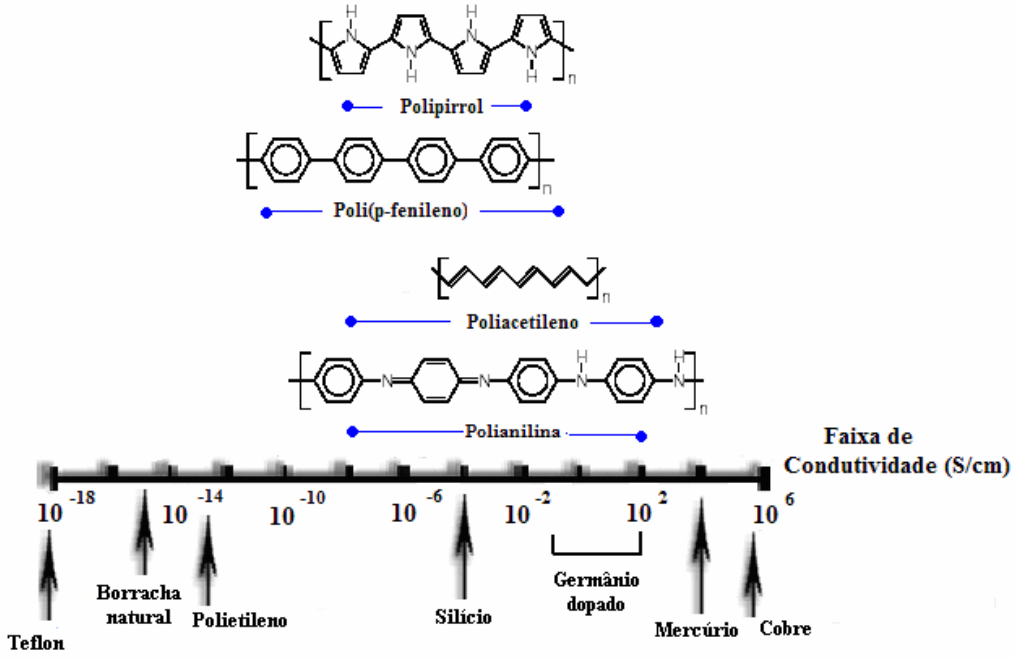


Figura 1 – Estrutura química e faixa de condutividade elétrica (S/cm) dos principais PCIs comparados a alguns materiais.

A difícil processabilidade e as pobres propriedades mecânicas são alguns inconvenientes na utilização de PCIs [20]. A fim de controlar essas limitações, blendas que unam a condutividade elétrica dos polímeros condutores às propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros convencionais (também conhecidos como isolantes) estão sendo obtidas e estudadas. Entretanto, é difícil obter blendas sem que as propriedades dos polímeros convencionais sejam afetadas.

2.1.1. Mecanismo de condução em polímeros

Os polímeros intrinsecamente condutores são formados por cadeias hidrocarbônicas, contendo duplas ligações C = C formando um sistema conjugado (elétrons π). Os polímeros condutores passam de isolantes a condutores através de processos de oxidação e redução do sistema π conjugado, o que resulta na formação de um íon radical polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. As reações de oxidação-redução são efetuadas por agentes de transferência de carga, ou agentes dopantes, os quais promovem uma transição eletrônica do estado isolante para o estado eletricamente condutor.

Inicialmente propôs-se que as propriedades elétricas desses materiais poderiam ser descritas pelo Modelo de Bandas, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Neste modelo, a oxidação ou redução da cadeia polimérica causaria a remoção de elétrons da banda de valência ou adição de elétrons na banda de condução. A diferença de energia entre as duas bandas é uma região proibida chamada *gap*.

Esse Modelo de Bandas foi abandonado com a descoberta que a condutividade dos PCIs não está associada a elétrons desemparelhados, mas sim a portadores de carga de spin zero [21].

Para explicar a condutividade do poliacetileno Su e cols. [22] propuseram que durante o processo de polimerização poderia haver a formação de defeitos estruturais na cadeia. Tais defeitos, os sólitons, são cargas deslocalizadas na cadeia que provocam a formação de níveis permitidos de energia dentro do *gap*. Assim, quando a cadeia polimérica é oxidada ou reduzida formam-se sólitons iônicos, mostrando que a condução eletrônica envolve somente bandas preenchidas no estado fundamental.

No caso da polianilina e outros polímeros cíclicos, as duas possíveis formas de ressonância (aromática e quinônica) não são energeticamente equivalentes, sendo chamados de não-degenerados. Em polímeros com estados fundamentais não-degenerados, o mecanismo de condução se dá via polarons e bipolarons (defeitos). Os polarons estão associados a: localização de uma carga na cadeia polimérica, a uma distorção na cadeia e a criação de estados eletrônicos localizados no *gap*, devido ao deslocamento energético acima da banda de valência e abaixo da banda de condução.

No caso da oxidação, há transferência de um elétron da cadeia polimérica para o estado polarônico mais próximo, havendo uma redistribuição dos elétrons π, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos.

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, pode-se ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polarônico ou é removido do estado polarônico existente. No último caso, ocorre a formação de um bipolaron. A formação de um bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade; entretanto, de forma diferente dos semicondutores. Os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas, e sim estados polarônicos – os polarons e bipolarons localizados no *gap*.

2.2. POLIANILINA

O produto da oxidação da anilina em condições ácidas é conhecido desde 1862, entretanto, o interesse na polianilina (PANI) surgiu somente após a descoberta, em 1977, da condutividade metálica do poliacetileno dopado com iodo [23].

Um aspecto que difere a PANI dos outros polímeros condutores é a presença de um átomo de nitrogênio entre os anéis fenis da cadeia. A presença desse átomo de nitrogênio confere a cadeia uma flexibilidade química que leva à existência de vários estados fundamentais que correspondem á diferentes estados de oxidação do polímero. Os diferentes estados de oxidação da PANI são designados pelos termos: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina. A Figura 2 ilustra os três estados de oxidação mais importantes da polianilina.

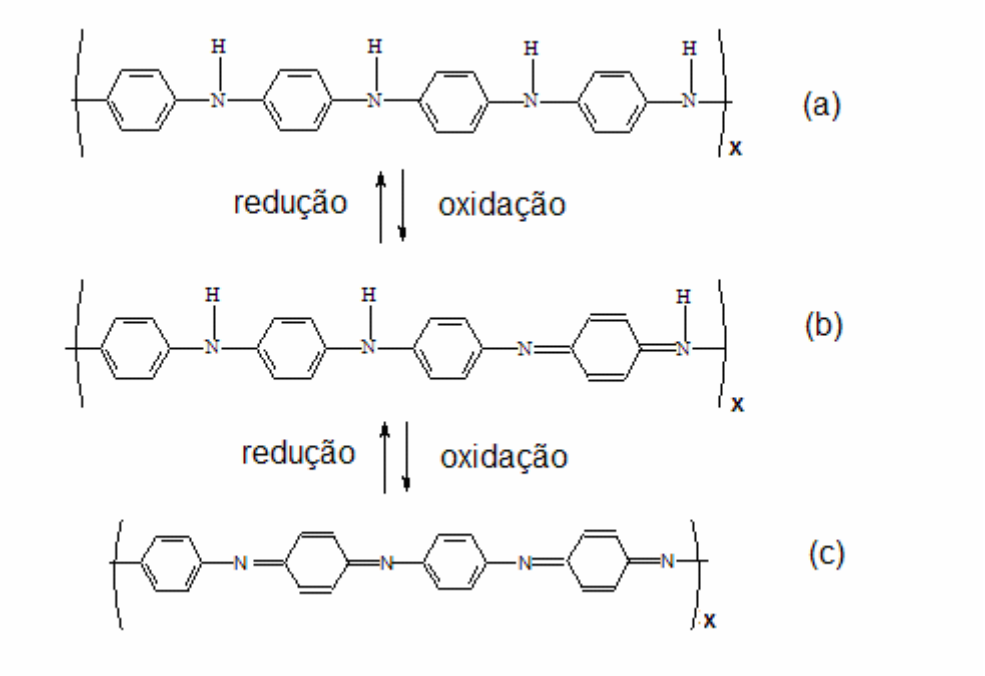


Figura 2 – Estados de oxidação mais importante da polianilina: (a) leucoesmeraldina, (b) esmeraldina e (c) pernigranilina [21].

A leucoesmeraldina é o estado em que o polímero apresenta-se completamente reduzido, contendo apenas nitrogênios amina (-N-); a esmeraldina, é a forma mais estável, contendo unidades repetitivas de amina-fenileno e amina-quinona e por fim, a pernigranilina é o estado em que a PANI apresenta-se totalmente oxidada, apresentando apenas nitrogênios do tipo imina (-N=).

Das cinco formas de oxidação descritas para a polianilina apenas a esmeraldina pode apresentar condutividade quando protonada (sal de esmeraldina).

2.2.1. Métodos de síntese da polianilina

As polianilinas são facilmente obtidas mediante reações de poliadição através da oxidação dos respectivos monômeros, para isto, dois são os métodos utilizados: síntese química e síntese eletroquímica.

A síntese química da polianilina pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ($(NH_4)_2S_2O_8$, MnO_2, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$ e $KClO_3$), e meios ácidos (inorgânicos: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HPF_6; poliácidos como, poli(vinil sulfônico) – PVS e poli(estirenosulfônico) – PPS e ácidos funcionalizados como, cânforssulfônico –CSA, dodecilbenzeno sulfônico – DBSA e p-tolueno sulfônico – TSA) sendo o sistema mais

comum o persulfato de amônio em solução aquosa e HCl com pH entre 0 e 2. A utilização de ácidos protônicos funcionalizados (DBSA[2, 24], TSA [25] e CSA [26]) na síntese da polianilina têm se tornando maior nos últimos anos devido ao fato desses ácidos formarem um complexo com a PANI (pelas interações eletrostáticas), promovendo ao mesmo tempo sua dopagem e aumentando seu grau de solubilidade em vários solventes orgânicos.

A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, ito condutor ou outros materiais. As vantagens da síntese eletroquímica são: a obtenção do polímero na forma de filmes finos, maior controle da reação de polimerização, não necessita de agente oxidante e catalisador e facilidade de caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas. No entanto, apresenta certas desvantagens como: dificuldade de remoção do polímero do eletrodo de trabalho, obtenção de menores quantidades em massa do polímero e o polímero geralmente possui baixa massa molar [27].

2.2.2. Condutividade elétrica e dopagem da polianilina

No caso da polianilina, não basta estar na forma oxidada para que haja condução, pois sua condução elétrica depende de duas variáveis [28]: o grau de oxidação e o grau de protonação das cadeias poliméricas. A protonação ou dopagem é um processo reversível que ocorre sem alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Consiste na adição de prótons à cadeia por um agente dopante, provocando o deslocamento de elétrons do sistema π.

A protonação da base esmeraldina (azul) em solução aquosa de HCl 1,0mol.dm^{-3} produz um aumento de 10 ordens de grandeza na condutividade, levando a formação do sal de esmeraldina (verde na forma dopada). A figura 3 ilustra o processo de dopagem da PANI por protonação, utilizando ácido clorídrico como dopante.

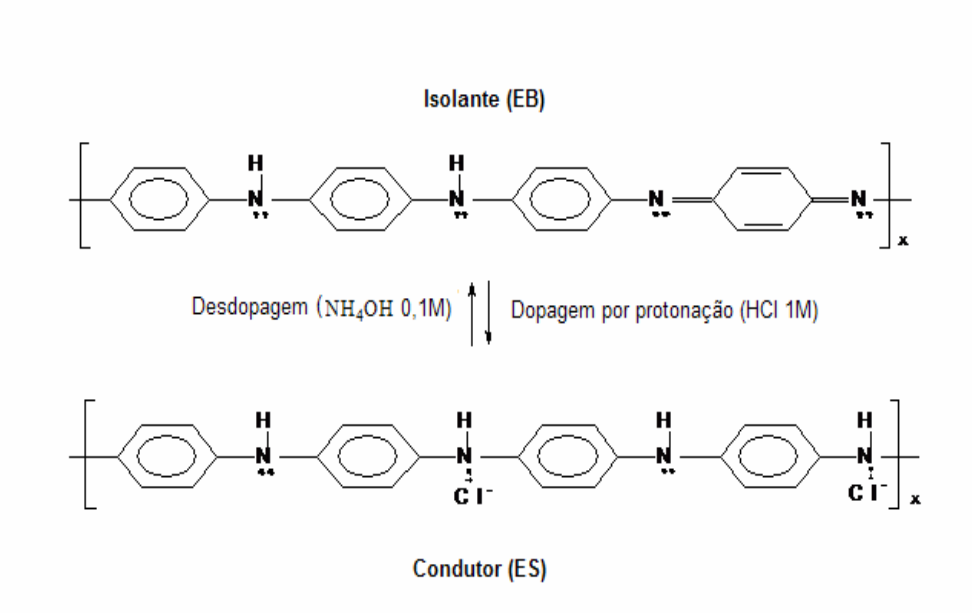


Figura 3 – Dopagem da polianilina por protonação.

A desprotonação da PANI, sal de esmeraldina, ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica.

A dopagem da PANI pode ser facilmente visualizada por meio da técnica de UV-Vis-NIR, como visto na Figura 4.

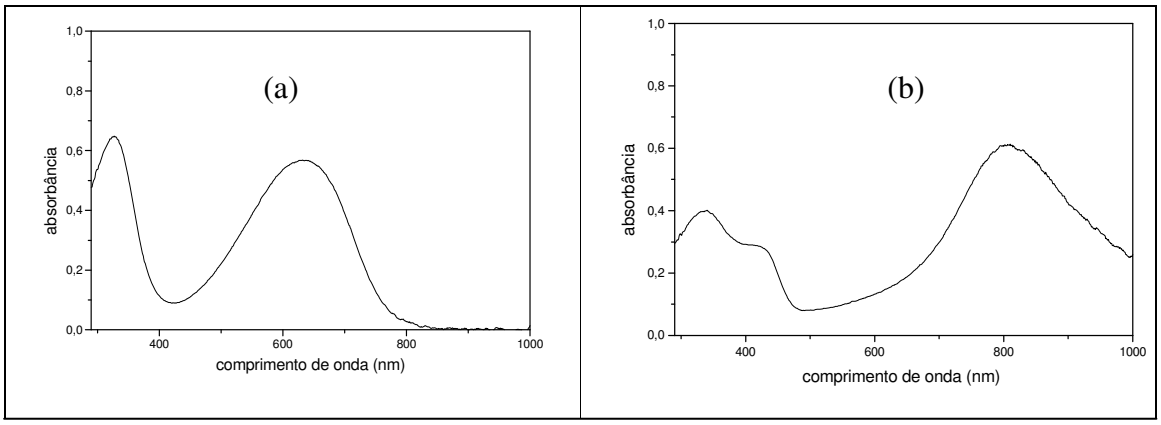


Figura 4 - Espectros de absorção nas regiões UV-Vis-NIR: (a) da polianilina (EB) dissolvida em NMP e (b) da polianilina (ES) dissolvida em NMP dopada com TSA [29].

Na (Figura 4.a) pode ser visualizado claramente as duas bandas característica da polianilina desdopada. A banda em 325nm (visualizada tanto na Figura 4.a como 4.b) é referente a transição π - π^* dos anéis benzenóides e a segunda em torno de 625nm está relacionada com a transferência de cargas do anéis benzenóides para os anéis quinóides[30]. Na

(Figura 4.b) as bandas em aproximadamente 800nm e 410nm referem-se as bandas polarônicas, formadas pela protonação da polianilina [31].

2.3. BORRACHA NATURAL

O chamado ciclo da borracha é parte influente da história econômica e social do Brasil, notadamente da região da Amazônia na qual, a partir da extração e comercialização da borracha, ocorreu grande expansão na colonização desta região do país, atraindo riqueza, causando transformação cultural e social.

A borracha natural (BN) já era conhecida dos índios antes do descobrimento da América. Em 1525, P. d'Anghieria relatou ter visto índios mexicanos jogarem com bolas elásticas, porém, a borracha só foi apresentada ao mundo por Charles de La Condaimine que enviou amostras do produto obtido na Amazônia Peruana para a França em 1736, publicando os resultados das pesquisas em 1745. O primeiro emprego da borracha foi como apagador. Priestley, na Inglaterra, difundiu-o e a borracha recebeu em inglês o nome de "India Rubber", que significa "Raspador da Índia". Em 1832 foi criada a fábrica de Rosburg que produzia artefatos a partir de BN como calçados impermeáveis. Entretanto, alguns defeitos apareciam nos produtos de acordo com o tempo como forte odor, pegajosidade (devido à exposição aos raios do sol) e enrijecimento sob a influência do frio.

Após tentar desenvolver por longo tempo um processo para o melhoramento das qualidades da borracha, em 1840 ao deixar cair um pouco de enxofre na mistura de borracha em seu laboratório Charles Goodyear acidentalmente descobriu o processo de "vulcanização". Os vulcanizados de borracha natural possuem propriedades com valores muito interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente boa resistência à tração combinada com uma boa elasticidade, boa resistência ao calor até 80-90°C, boa flexibilidade a baixas temperaturas até cerca de -55°C entre outras.

O emprego da borracha é muito amplo, pois as características e propriedades que os elastômeros reúnem fazem com que alcancem praticamente todos os setores da economia: automobilístico, calçadista, construção civil, plásticos, materiais hospitalares e outros também de grande importância no dia-dia da sociedade. Atualmente, aproximadamente 50 mil produtos são fabricados a partir de borracha. A Tabela 1 ilustra a distribuição da borracha em diferentes setores da economia.

Tabela 1 – Distribuição da borracha natural nos setores da economia [32].

Atividade	**Distribuição da BN**
Montadoras de automóveis/Sistemistas/Reposição	51%
Eletroeletrônicos/Eletrodomésticos	8%
Calçados	9%
Mineração e Siderurgia	8%
Saúde (Luvas cirúrgicas/procedimentos, preservativos, tubos cirúrgicos, bicos de mamadeira e afins)	3%
Entretenimento (apresentações de balões de encher, máscaras e brinquedos)	4%
Outras atividades usuárias (Petrolífera, Saneamento, Construção Civil e Indústrias em geral)	17%

A borracha natural é o produto sólido obtido pela coagulação de látices de determinados vegetais, sendo o principal a *Hevea brasiliensis*, planta conhecida popularmente como seringueira. Embora seja grande o número de espécies que por uma incisão na casca exsudam secreção de aspecto semelhante ao látex, somente algumas produzem quantidade e qualidade suficientes para exploração em bases econômicas.

O látex é obtido através da realização de cortes transversais na casca do caule, na direção de cima para baixo, com sulcos não muito profundos, conforme ilustra a Figura 5.



Figura 5 – Extração do látex pelo processo de sangria.

O polímero da borracha natural tem configuração química muito regular; composto por cadeias *cis*-1,4-poli-isopreno de alta massa molar. Quando a cadeia é *trans*-poli-isoprênica, o produto não é borrachoso, é altamente cristalino e muito mais duro [33].

A borracha sintética surgiu entre os anos de 1879-1882 quando Bouchardt realizou a polimerização do isopreno. O surgimento das borrachas sintéticas aconteceu devido à necessidade de se obter um produto mais barato e com suprimento mais seguro.

A borracha sintética é obtida a partir do petróleo, produzido em escala industrial pela indústria petroquímica e largamente utilizado, puro ou misturado, na produção de muitos artefatos, mas que não atende integralmente as necessidades de certas aplicações. Por serem as mais empregadas em pneus, as estireno-butadieno e as polibutadieno, são as de maior consumo entre as borrachas sintéticas.

O Brasil foi o maior produtor e exportador de borracha do mundo, mesmo porque a seringueira é originária da Amazônia. Essa posição foi ocupada até na década de 50 quando essa exploração era, na totalidade, do tipo extrativista. Atualmente, a borracha natural é produzida no país por meio do cultivo de plantas de alta produtividade, selecionadas e adaptadas também às regiões Sudeste e Centro-Oeste do país [34]. Infelizmente o Brasil não é mais auto-sustentável na produção de BN, sendo necessárias importações maciças dos países Asiáticos. No ano de 2006, a estimativa da produção brasileira de BN era de 110 mil toneladas [35], como mostra a Tabela 2, porém, a real produção foi de 100 mil toneladas. Essa queda na produção foi atribuída à deficiência hídrica e temperaturas altas nas principais regiões produtoras [36].

Tabela 2 - Produção e consumo mundial e do Brasil de Borracha natural e sintética nos anos de 2005 e 2006 [35].

Produção e consumo mundial e do Brasil de Borracha natural e sintética - 2005 - 2006 (em milhares de tonelada)				
Borracha Natural	**Mundo 2005**	**Brasil 2005**	**Mundo 2006***	**Brasil 2006***
Produção	8.920	105	9.630	110
Participação do Brasil na Produção Mundial (%)		1,2		1,2
Consumo	9.000	295	8.920	310
Participação do Brasil no Consumo Mundial (%)		3,3		3,5
Borracha Sintética	**Mundo 2005**	**Brasil 2005**	**Mundo 2006***	**Brasil 2006***
Produção	12.060	385	12.580	445
Participação do Brasil na Produção Mundial (%)		3,2		3,5
Consumo	11.900	395	12.470	400
Participação do Brasil no Consumo Mundial (%)		3,3		3,2

No ano de 2007, a produção de borracha sintética no Brasil foi de 453 mil toneladas e o consumo brasileiro foi de 425 mil toneladas e em 2008 deverá repetir o nível de consumo do ano findo [12].

Atualmente, o país tenta substituir, cada vez mais, materiais obtidos com borracha sintética por materiais obtidos a partir de borracha natural, isto, devido a borracha natural ser proveniente de uma fonte limpa, renovável e eficaz na contribuição para a diminuição do efeito estufa (assunto atualmente muito discutido em todo o mundo, sendo que, esta árvore pode fixar boas quantidades de gás carbônico), e também devido as limitadas fontes de petróleo, que fará elevar os preços da borracha sintética.

Em relação a produção mundial de BN, observa-se um crescimento de forma substancial nos últimos sete anos, que fica ainda mais evidente a partir do ano de 2004. A Figura 6 apresenta a evolução do consumo mundial de borrachas no período de 2001 a 2006.

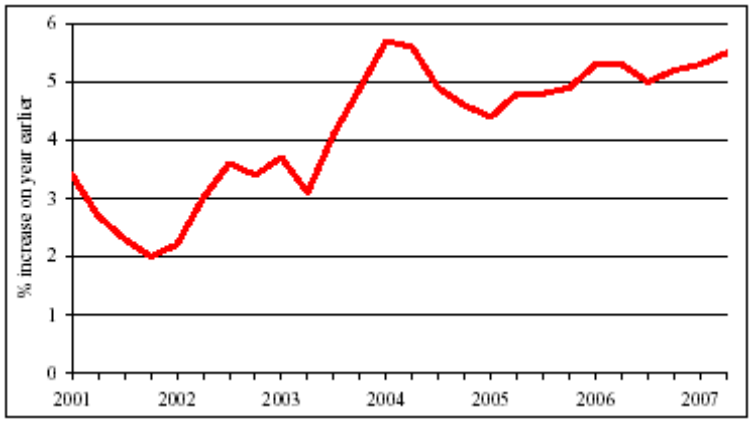


Figura 6 - Evolução do consumo mundial de borracha [37].

É importnte ressaltar que a borracha natural e a sintética possuem um comportamento de consumo independentes. No final da década de 90, havia um paralelismo bastante claro entre os volumes consumidos de borracha natural e sintética. No ano de 2002, entretanto, o consumo de borracha sintética dá sinais evidentes de esgotamento, e por fim, nos anos de 2006 e 2007 esse sinal de perda de competitividade da sintética diante da natural se faz ainda mais evidente tendo reduzido sua participação no mercado [32]. As razões para a perda de espaço da borracha sintética estão relacionadas aos ascendentes custos de produção, uma vez que o produto tem como matéria-prima petróleo, que se encontra em uma crescente escalada de preços nos últimos anos e também, pela indústria da borracha sintética vir sofrendo uma série de pressões negativas por meio da sociedade e dos órgãos ambientais por ser uma indústria que por meio de acidentes, está sujeita a prejudicar o meio ambiente.

2.3.1. Composição do látex de borracha natural

O látex da *Hevea brasiliensis* consta de um sistema polidisperso, no qual partículas negativamente carregadas de vários tipos estão suspensas em um soro. Três tipos de partículas predominam: partículas de borracha, os lutanóides e chamados complexos de *Frey-Wyssling*. Os lutanóides são constituídos por proteínas (solúveis e insolúveis), fosfolipídios e sais minerais [38], ligados ou circundados por membranas e são, em média, muito maiores em tamanho do que as partículas de borracha. Os complexos de *Frey-Wyssling* são constituídos de carotenóides e lipídios, que conferem à borracha uma coloração mais ou menos amarelada [38]. Os lutanóides e complexos de *Frey-Wyssling* dissolvem quando o látex recém coletado é estabilizado com amônia, de tal forma que temos presente no látex amoniacal um sistema de duas fases, uma constituída por partículas de borracha, e outra constituída pelo soro [39]. A adição de amônia ao látex tem a finalidade de aumentar sua estabilidade e inibir o crescimento microbial, permitindo que ele não coagule. A composição média do látex de BN recém-coletado é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição típica do látex recém coletado [40].

Constituinte	**Proporção/ % em massa no látex**
Borracha	25-45
Carboidratos	1-2
Proteínas	1-1,8
Aminoácidos, aminas etc.	0,4
Inorgânicos	0,4-0,6
Água	49-71

No látex recém-coletado a fração contendo as partículas de borracha contém em média 96% em massa de borracha, 1% em massa de proteínas e 3% em massa de lipídios [39]. As partículas de borracha contêm centenas de moléculas de hidrocarbonetos que são envolvidas por um filme protéico-fosfolipídico que lhe confere carga negativa promovendo a estabilidade coloidal das partículas.

Através de experimentos de RMN de próton e de carbono, o grupo de pesquisas do professor Yasuyuki Tanaka [41] demonstram que a cadeia polimérica da borracha tem a seguinte estrutura:

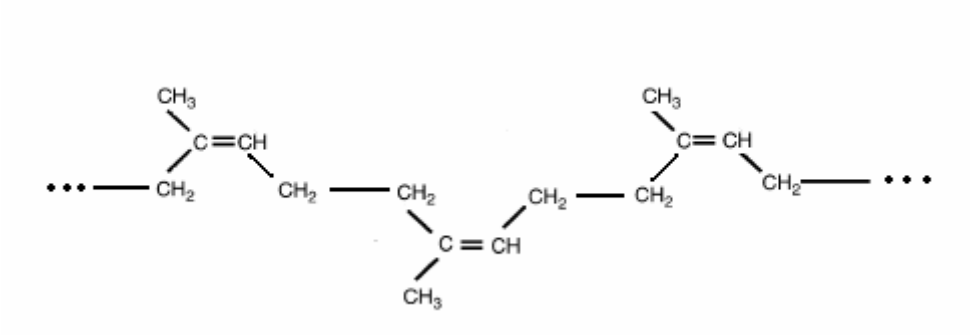


Figura 7 – Estrutura química da cadeia de cis-1,4-poli-isopreno.

Quando o látex é estabilizado com amônia e centrifugado, há uma nítida diferença na composição do látex como apresentado na Tabela 4. Comparando esta, com a Tabela 3, percebe-se que há uma nítida diferença na composição, a qual acontece devido à separação das fases que contem as partículas de borracha e a fase do soro e lutanóides.

Tabela 4 – Composição média de um látex estabilizado com amônia e centrifugado [40].

Constituinte	Proporção/ % em massa no látex
Borracha	59,7
Carboidratos	0,2
Lipídios	2,0
Aminoácidos, aminas etc.	0,4
Inorgânicos	0,4
Amônia	0,7
Água	36,0

2.4. BLENDAS E COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS

Há algumas décadas a utilização comercial dos PCIs encontrava-se limitada devido às dificuldades de processamento, aos inadequados valores de propriedades mecânicas dos produtos obtidos e à insolubilidade desses polímeros na maioria dos solventes disponíveis. Entretanto, nos últimos anos, um caminho promissor para minimizar algumas dessas limitações [8] é a preparação de misturas envolvendo elastômeros e PCIs [42, 43, 44] obtidos por diferentes técnicas, como: formação de filmes convencionais por solução pela evaporação do solvente (*casting*) [5, 45], polimerização do polímero condutor na matriz, sendo que este pode ser preparado química [46, 47] ou eletroquimicamente [44, 48], por mistura mecânica usando uma

câmara de mistura [49], pela técnica de automontagem [50] etc. Dentro deste contexto, a preparação de blendas e/ou compósitos de polianilina com matrizes elastoméricas [2, 49, 51, 52, 53, 54] mostra ser uma boa alternativa para suprir as pobres propriedades mecânicas da polianilina [55]; já sua pobre solubilidade (menos que 3% em solventes orgânicos) é um outro inconveniente que vem sendo minimizado nos últimos anos pela polimerização da anilina em emulsão, realizada na presença de ácidos protônicos funcionalizados (APF), tais como, ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA).

Em pesquisas realizadas no portal periódicos da CAPES [56] e na Wiley InterScience [57] foram encontrados apenas três trabalhos que englobam a obtenção de blendas à partir de polianilina e borracha natural, são eles:

- CAMILLO, E.C. et al. [58], sintetizou blendas de borracha natural com polianilina. As blendas foram obtidas na forma de filmes por "*casting*", utilizando a proporção de 20% (em volume) de polianilina e 80% de borracha natural, partindo de três diferentes rotas de síntese. Na primeira, PANI-EB (base esmeraldina) foi dissolvida em N-metilpirrolidona (NMP) sendo misturada posteriormente no látex de borracha natural; na segunda, PANI-EB foi dissolvida em m-cresol e a BN em xilol; e a terceira, filmes de BN pré-fabricados foram imersos em uma solução na qual a PANI-EB foi sintetizada quimicamente com o uso de HCl 1M. As medidas de condutividade elétrica mostraram um decréscimo conforme a técnica utilizada: 1ª > 2ª >3ª > BN. As blendas também foram caracterizadas pelas técnicas de DSC, TGA, Raman e por testes de tensão-deformação. Essas técnicas mostraram que a polianilina e a BN estão em fases distintas, não havendo compatibilidade entre os componentes.

- JOB, A.E. et al. [59], prepararam blendas por "*casting*" misturando látex de BN e PANI-EB na proporção de 80:20 respectivamente, posteriormente foi aplicado uma descarga corona nas blendas. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman que mostrou possibilidades de interações químicas entre PANI e BN, porém os mecanismos dessas interações ainda são desconhecidos.

- Sukitpaneenit, P. Er al.[60], obtiveram fibras de borracha natural a partir da mistura do látex contendo um surfactante a base de sódio com a PANI-EB em forma de pó dissolvida em NMP. As fibras em torno de 100μm de diâmetro apresentaram elasticidade e a condutividade atingida foi da ordem de 10^{-3}S/cm. O compósito só foi obtido com a PANI desdopada sendo que as fibras foram imersas em solução ácida de HCl para tornarem condutora.

Uma outra técnica de polimerização e dopagem da anilina que vem sendo muito encontrada na literatura é a polimerização química por emulsão [4, 61, 62, 63, 64, 65]. A

polimerização em emulsão é caracterizada por um sistema que apresenta fases com diferentes polaridades, sendo uma fase contínua, a qual se encontra em maior quantidade, e uma fase dispersa. Essas fases também podem receber o nome de fase aquosa e fase orgânica, conforme suas características. O uso de APF tem como finalidade promover uma compatibilidade entre os reagentes presentes. Esse fenômeno se deve ao fato do DBSA apresentar em sua estrutura molecular uma extremidade polar e uma extremidade apolar concomitantemente (Figura 8).

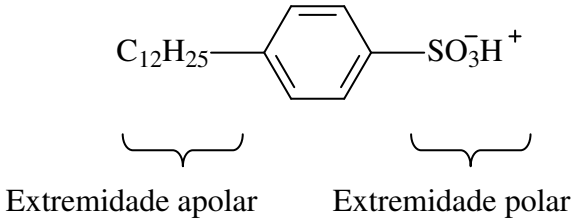


Figura 8 – Estrutura molecular do ácido dodecilbenzenosulfônico.

Deste modo, no processo de polimerização em emulsão, os monômeros encontram-se dispersos na fase contínua, geralmente água, e são polimerizados pelos radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador hidrossolúvel.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Reagentes

O monômero anilina adquirido da Sigma foi utilizado somente após sua destilação sob pressão reduzida. Os reagentes: $(NH_4)_2S_2O_8$ (Merck P.A.), HCl (Synth P.A.), NH_4OH (Merck P.A.), toluol(Dinâmica P.A.) e o ácido dodecilbenzeno sulfônico - DBSA (obtido comercialmente na forma de sal sódico $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ - Aldrich P.A.) foram utilizados sem purificação prévia.

3.1.2. Preparação do Ácido Dodecilbenzeno sulfônico (DBSA)

O DBSA foi preparado no laboratório por meio da técnica de troca iônica. Para tal procedimento utilizou-se uma resina catiônica Amberlite IR – 120 da Synth, a qual é responsável pela troca dos íons Na^+ pelos íons H^+. Primeiramente a resina catiônica foi tratada com solução de HCl 1M perante agitação contínua por 24 horas. Após as 24 horas, a solução foi retirada por derramamento e a resina catiônica foi lavada com água destilada. Posteriormente a resina foi colocada em presença do sal DBSA ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$) dissolvido previamente em água. Essa solução permaneceu com agitação constante por mais 24 horas. Ao término desse tempo, por filtração simples, obteve-se o DBSA com pH 1,5.

3.1.3. Borracha Natural

A borracha natural (BN) utilizada nesse trabalho foi obtida de diferentes árvores de Seringueira *(Hevea brasiliensis)* clone RRIM – 600 localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP) pelo processo de sangria. O látex colhido foi então estabilizado pela adição de amônia e armazenado em geladeira a aproximadamente 5°C.

3.1.4. Purificação do látex

O látex utilizado em todas as sínteses realizadas no presente trabalho logo após ser colhido foi estabilizado com uma solução aquosa de hidróxido de amônio e centrifugado a 12.500 rpm por 20 minutos a 4°C. No processo de centrifugação separa-se a fração contendo as partículas de borracha (fase que fica na parte superior do recipiente, na forma de um creme bastante espesso), do soro e lutóides que constituem uma fase aquosa localizada na parte inferior do recipiente.

Após a centrifugação, as fases foram separadas por derramamento, o látex foi então disperso em água a 40% (m/v) e estocado em geladeira até sua utilização.

3.1.5. Preparação das blendas

As blendas foram obtidas por polimerização em emulsão [4, 61, 65]. A polimerização da anilina foi realizada em um béquer de 1000ml na presença de látex de BN, toluol, ácido dodecilbenzeno sulfônico e do oxidante persulfato de amônio dissolvido em água. A polimerização foi mantida sob agitação mecânica constante à temperatura entre 0 e 2°C, para isto, um sistema constituído por um agitador mecânico e um recipiente de alumínio com gelo foi montado dentro de uma geladeira como ilustra a Figura 9.



Figura 9 – Fotografia do sistema de polimerização.

O procedimento utilizado para a preparação das blendas de PANI-DBSA/BN encontra-se ilustrado na Figura 10.

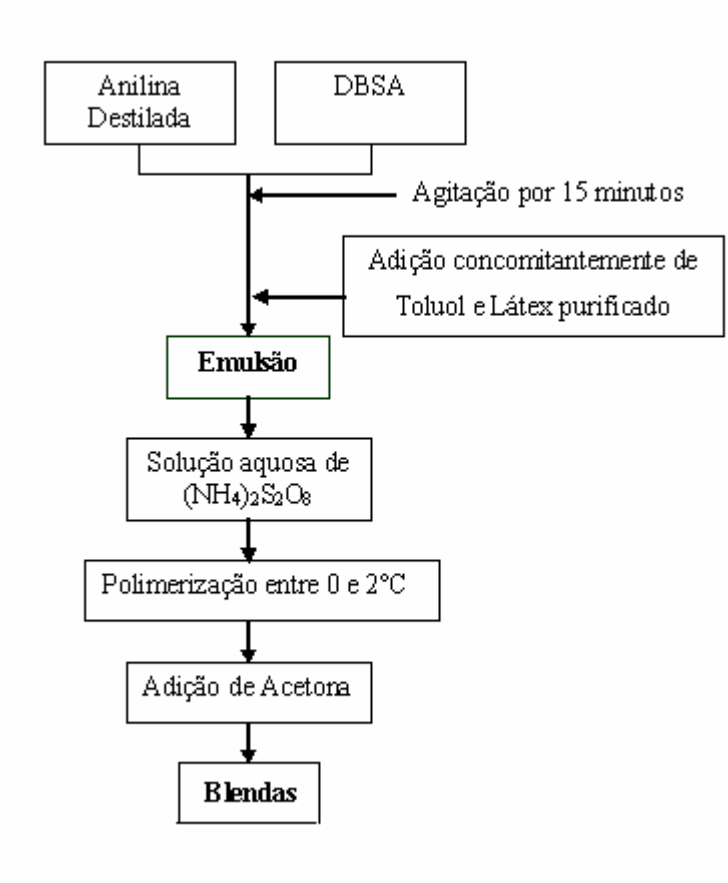


Figura 10 – Diagrama esquemático das sínteses das blendas PANI-DBSA/BN.

A temperatura do meio reacional foi mantida entre 0-2°C pois, em temperaturas baixas obtém-se polímeros com massas molares maiores e conseqüentemente mais condutores [66].

Finalizado o tempo de polimerização, que sofreu variação conforme a síntese realizada, a emulsão foi desestabilizada pela adição de acetona. O precipitado foi filtrado, em uma peneira de plástico, lavado várias vezes com acetona e seco em estufa a 60°C por 24 horas. A Figura 11 ilustra a mudança de coloração do meio reacional. Observa-se que para todas as sínteses a coloração branca da solução no início da reação foi mudando até atingir a cor verde, indicando assim o final da polimerização da anilina.



(a) (b) (c)

Figura 11 – Mudança de coloração no processo de síntese das blendas PANI-DBSA/BN: (a) meio reacional logo após a mistura dos reagentes, (b) polimerização com aproximadamente 6 horas de duração e (c) final da polimerização.



Figura 12 – Fotografia do precipitado das sínteses das blendas de PANI-DBSA/BN.

Diferentes condições como pH do látex, concentração do látex, relação água toluol, BN/anilina, persulfato de amônio/anilina, DBSA/anilina foram testadas para a obtenção de blendas de PANI-DBSA/BN. Alguns desses resultados estão apresentados nessa dissertação.

3.1.6. Tratamento das blendas com Hidróxido de amônio

Blendas de PANI-DBSA/BN anteriormente obtidas foram tratadas com solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH - $1mol.dm^{-3}$) a fim de analisar o processo de desdopagem das mesmas. Assim, logo após o processo de lavagem do precipitado da emulsão por acetona, este, foi imerso na solução aquosa de NH_4OH, sem agitação, por um período de tempo de 24 horas. Após esse tempo, a blenda foi retirada da solução, lavada com água destilada e imersa em uma nova solução de NH_4OH. Foram realizadas três lavagens. Após

esse processo as blendas foram secas em estufa a 60°C por 48 horas para a evaporação da água.

3.1.7. Síntese da PANI-DBSA

Para a polimerização por emulsão da anilina[67, 68] foram adicionados 4,7 ml (0,051 mol) de anilina e 250 ml de tolueno em 350 ml de solução aquosa de DBSA (0,075M) previamente preparada. A temperatura foi baixada e mantida entre 0-2ºC e em seguida, uma solução aquosa contendo 4,6g do oxidante persulfato de amônio, foi vagarosamente adicionada à emulsão. Ao final da polimerização, que levou 24 horas, adicionou-se metanol para precipitar o complexo PANI-DBSA obtido. O precipitado em forma de pó de cor verde escuro foi filtrado em funil de Büchner, lavado com metanol e deixado sob vácuo dinâmico à temperatura ambiente por 30 horas. A Figura 13 ilustra um diagrama esquemático da síntese.

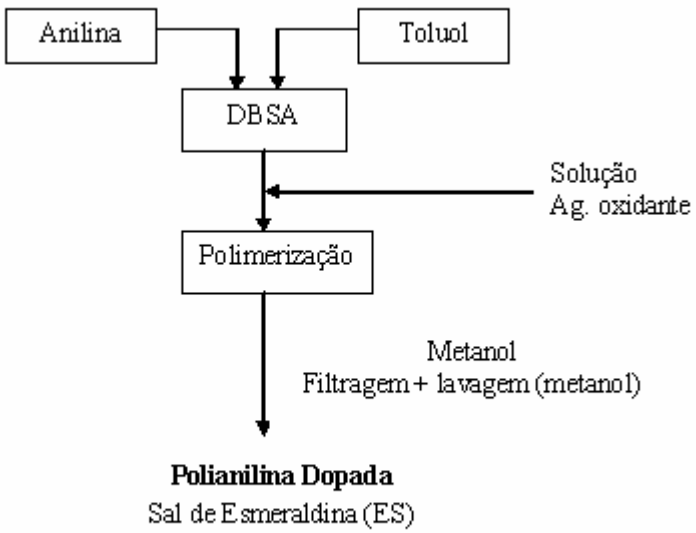


Figura 13 – Diagrama esquemático da síntese do complexo PANI-DBSA.

A polianilina assim obtida (PANI-DBSA) apresenta-se na forma de pó no estado dopado (sal de esmeraldina) e sua estrutura química pode ser representada como:

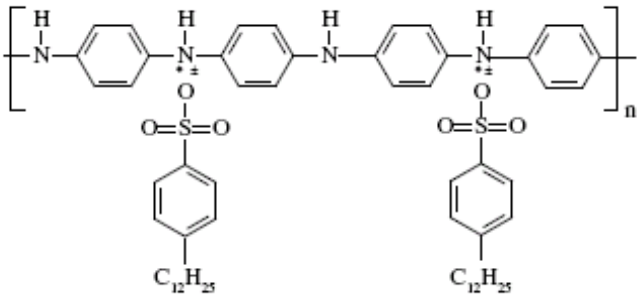


Figura 14 – Complexo PANI-DBSA obtido na polimerização da anilina [69].

3.1.8. Preparação das Amostras

Os filmes das blendas de PANI-DBSA/BN foram preparados em uma prensa hidráulica, MA – 098 (Figura 15) mediante prensagem do precipitado, entre filmes de Kapton à temperatura de 110ºC por 5 minutos a uma pressão de aproximadamente 19.10^6 Pa.



Figura 15 – Prensa hidráulica utilizada para a obtenção dos filmes das blendas.

Os filmes da BN pura foram obtidos por "*casting*". Para isso, o látex purificado de BN foi derramado sobre barras de teflon que, posteriormente foram colocadas em estufa a 60°C por 24 horas para obtenção dos filmes.



Figura 16 – Fotografias dos filmes das blendas de PANI-DBSA/BN após prensagem.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas nas amostras sob a forma de filmes, por meio dos métodos de duas e quatro pontas, os quais são descritos a seguir.

3.2.1.1. Método de Quatro Pontas

No método de quatro pontas, a amostra é mantida sob leve pressão em um sistema constituído de quatro pontas dispostas em linha como mostra a Figura 17.

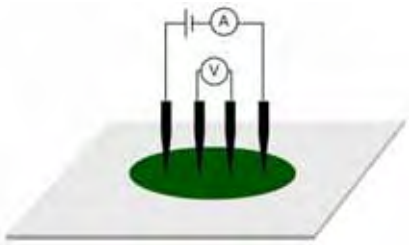


Figura 17 – Ilustração do método de quatro pontas utilizado para medidas de condutividade elétrica.

Nessa medida, uma corrente elétrica na faixa de 10nA a 1mA é aplicada entre os terminais externos e a voltagem é medida entre os terminais internos. Deste modo, a condutividade elétrica é calculada pela equação 1 [70]:

$$\sigma = \frac{0{,}22}{d} \cdot \frac{I}{V}$$

sendo 0,22 a constante relacionada ao dimensionamento da amostra, I a corrente elétrica aplicada, V a diferença de potencial medida e d a espessura da amostra. Os equipamentos utilizados foram: uma fonte de tensão e corrente programável da Keithley modelo 236 e um multímetro PROMAX PD – 697.

3.2.1.2. Método de Duas Pontas

O método de duas pontas, também chamado de método de dois terminais consiste em aplicar uma tensão *V* sobre a amostra e medir a corrente que circula no circuito externo, como ilustra a Figura 18.

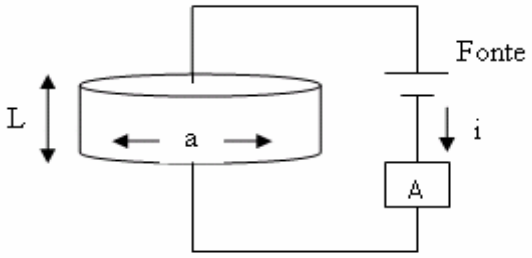


Figura 18 – Arranjo experimental para o método de duas pontas (ou de dois terminais).

A condutividade elétrica (σ) é calculada substituindo os valores medidos de *V*, *i* e *A* diretamente na equação 2.

$$\sigma = \frac{L}{V} \cdot \frac{i}{a}$$

Onde:

L = espessura da amostra
i = corrente elétrica que circula no circuito
V = diferença de potencial
a = área da amostra metalizada

3.2.2. Metalização das amostras

Para a realização das medidas de condutividade elétrica pelo método de duas pontas, as amostras foram metalizadas com ouro em ambas as faces, por evaporação em vácuo de aproximadamente 10^{-5} Torr. A evaporadora utilizada foi fabricada pela Cooke vacum

products – modelo CVE 301 ESP. Em ambas as faces foi metalizada uma área circular centralizada de aproximadamente 0,55cm^2 (Figura 19).



Figura 19 – Amostra metalizada.

3.2.3. Espectroscopia na Região do Visível

Os espectros na região UV-Vis-NIR para as blendas de PANI-DBSA/BN e para a PANI-DBSA nas formas dopada e não dopada, foram obtidos através de um espectrofotômetro marca VARIAN modelo CARY na faixa de 1100 a 300 nm. As medidas foram feitas em filmes depositados em lâminas de quartzo para as blendas. Para isso, dissolveu-se as blendas em toluol a uma concentração de 3,0% (m/v) e uma pequena quantidades desta solução foi derramada sobre lâminas de quartzo. Após evaporação do solvente em temperatura ambiente a medida foi realizada. Medidas também foram feitas após a imersão das lâminas de quartzo, contendo o filme das blendas, em solução de hidróxido de amônio (NH_4OH, 1M) por 24 horas. Nesse processo, o filme anteriormente verde (blenda dopada) passou a apresentar coloração azul, indicando que a PANI foi desdopada.

O espectro da PANI-DBSA foi obtido em solução. Para isto, a PANI-DBSA foi dissolvida em clorofórmio, e a solução colocada em uma cubeta de quartzo para a obtenção do espectro. O espectro da PANI desdopada foi obtido dissolvendo a PANI-DBSA em NMP e a esta solução foi adicionado NH_4OH (0,1M). A solução final foi então transferida para uma cubeta de quartzo para realização da medida.

3.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation com faixa de análise de 4000 a 400 cm^{-1}. Neste caso, as blendas dopadas e as tratadas com NH_4OH foram dissolvidas em toluol e derramadas na superfície de pastilhas de KBr previamente preparadas. As pastilhas foram então colocadas em um

dessecador sob vácuo dinâmico até atingir massa constante. Para a PANI-DBSA, a medida foi realizada na amostra em forma de pó. Para tal, pastilhas foram feitas misturando a PANI-DBSA na forma de pó com o KBr na proporção 200/1.

Para a borracha as medidas foram feitas em filmes, para tanto, o látex previamente centrifugado e estabilizado com amônia foi derramado em uma placa de petri e levado à estufa a 60ºC por 24 horas. O filme obtido foi destacado da placa e fixado em um suporte apropriado para realização das medidas.

3.2.5. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram feitas em um sistema da TA Instrument modelo MDSC 2920 na faixa de temperatura de –100ºC a 50ºC com uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo DSM 960, com feixe de elétron de 20 keV. As amostras foram fixadas sobre suporte de alumínio com cola superbond e as bordas pintadas com tinta prata para obter um bom contato elétrico. Sobre esses filmes foi depositada uma fina camada de ouro (15nm), usando um Sputter Coaster (plasma de argônio) marca BALZERS modelo SDC 50.

Foram analisadas blendas dopadas e "atacadas". O ataque foi feito deixando a blenda por 48 horas imersa no solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) e depois deixada por 3 horas a 60ºC em estufa para evaporação do solvente. A borracha é insolúvel em NMP, mas a PANI dopada é parcialmente solúvel.

3.2.7. Análise Termogravimétrica

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da marca NETZSCH STA 409C no intervalo de 25ºC a 600ºC, com uma taxa de aquecimento de 10^{o}C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

3.2.8. Tensão-deformação

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em um equipamento EMIC DL 3000. Estes ensaios foram feitos à temperatura ambiente a uma velocidade de deformação de 500 mm/min, com uma cela de carga de 500N e uma distância inicial entre as garras de 20mm. Para as medidas, as amostras foram cortadas na forma de gravatas (Figura 20) de acordo com o especificado nas normas ASTM D882-95a. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada amostra.



Figura 20 – Corpos de prova, na forma de gravatas, para testes de tensão-deformação. Escala em centímetros.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1. PARÂMETROS DE SÍNTESE

Blendas de PANI-DBSA/BN foram sintetizadas por polimerização em emulsão conforme descrito no item 3.1.5, sendo obtidas mediante variações nas seguintes relações: BN/anilina = 1,5; 3,0 e 4,0, $(NH_4)_2S_2O_8$/anilina = 0,5; 1,0 e 2,0 e DBSA/anilina = 1,0; 2,0 e 3,0. Na Tabela 5 tem-se as nomenclaturas definidas.

Tabela 5 – Classificação, condições de polimerização e valores de condutividade elétrica obtidos para as blendas PANI-DBSA/BN, para a PANI-DBSA e para o filme de látex.

Amostras	**BN/anilina (% em massa)**	**$(NH_4)_2S_2O_8$/ anilina (razão molar)**	**DBSA/anilina (razão molar)**	**Condutividade (S/cm)**
B1	3	1	1	$2{,}8.10^{-2}$
B2	3	1	2	$3{,}2.10^{-5}$
B3	3	1	3	$2{,}3.10^{-5}$
B4	3	2	3	$3{,}4.10^{-4}$
B5	3	0,5	1	$4{,}2.10^{-7}$
B6	3	2	1	$4{,}9.10^{-2}$
B7	4	1	1	$5{,}4.10^{-6}$
B8	1,5	1	1	$3{,}2.10^{-2}$
PANI-DBSA	-	-	-	1,6
Filme de Látex	-	-	-	10^{-14}

4.2. MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES

A condutividade elétrica medida pelo método de duas e quatro pontas para a PANI-DBSA, para as blendas formadas por PANI-DBSA/BN e para o filme de látex encontram-se na Tabela 5.

Verifica-se um aumento da condutividade elétrica das blendas à medida que a razão BN/anilina diminui, alcançando um valor da ordem de 10^{-2} S/cm para a razão 1,5. Este valor é cerca de 12 ordens de grandeza maior do que o da borracha pura e duas ordens de grandeza inferior ao da PANI-DBSA. Há também um aumento na condutividade quando aumenta-se a razão de agente oxidante/anilina. Entretanto, concentrações maiores de agente oxidante provocam a degradação da BN na síntese.

Em relação à variação da razão DBSA/anilina, observa-se que a condutividade diminui com o aumento da razão molar DBSA/anilina. Yang [64] e Ruckenstein [71] observaram um decréscimo da condutividade, para as blendas de PANI-PS e PANI-PMMA, com DBSA em excesso, como encontrado neste trabalho. Han [10] relatou que em quantidades excessivas de DBSA os cátions anilina se tornam deficientes, ficando "protegidos" da aproximação de outros radicais anilina, prejudicando assim, a interação entre eles.

4.3. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR

A espectroscopia na região do UV-Vis-NIR tem sido amplamente utilizada para a caracterização da polianilina. Esta técnica permite determinar o estado de oxidação do polímero e a eficiência do dopante no processo de dopagem.

A absorção de energia luminosa por compostos orgânicos, na região do visível e ultravioleta, envolve a promoção de elétrons dos orbitais de baixa energia para orbitais de energia mais elevada. Estes estados de maior energia são descritos como orbitais moleculares que estão vazios no estado fundamental ou não-excitado, e são normalmente chamados de orbitais não-ligantes. Os orbitais anti-ligantes associados às ligações σ (simples) e π (dupla) são, respectivamente os orbitais σ^* e π^*) [72]. Os derivados do benzeno, como o toluol, absorvem na região entre 180nm e 282nm (transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ aromático) [73] não interferindo na região de interesse no estudo com polianilinas.

Os espectros na região do UV-Vis-NIR para a blenda PANI-DBSA nas formas dopada e desdopada encontra-se ilustrada na Figura 21.

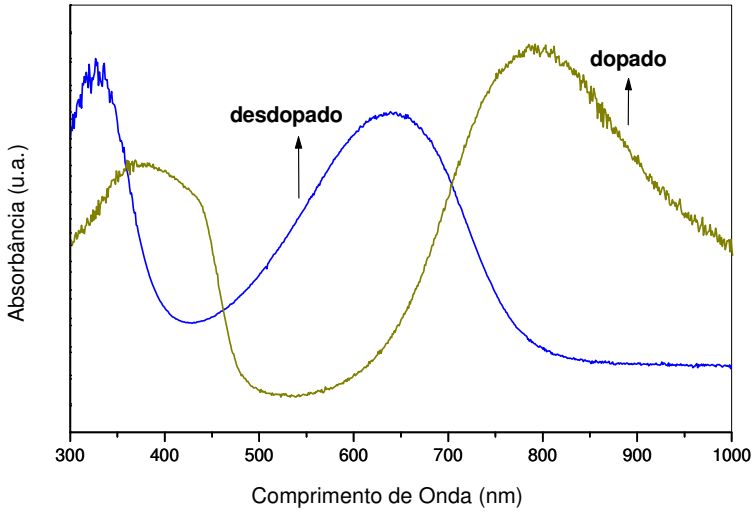


Figura 21 – Espectros de UV-Vis-NIR da blenda PANI-DBSA dopada e desdopada.

No espectro obtido para a blenda PANI-DBSA dopada é possível observar três bandas de absorção, a primeira em 340 nm referente à transição π→π* dos anéis benzenóides, a segunda em 430 nm e a terceira em 820 nm, são atribuídas à presença de bandas polarônicas formadas pela protonação dos grupos imina, bandas características da formação de PANI-DBSA no estado dopado [20, 65]. Para a PANI-DBSA desdopada duas bandas de absorção são observadas, uma em 325 nm atribuída à transição π→π* dos anéis benzenóides e a segunda em 634nm atribuída à transição do éxciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os quinóides [20].

Os espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR para as blendas B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 e B8 dopadas encontram-se ilustrados na Figura 22.

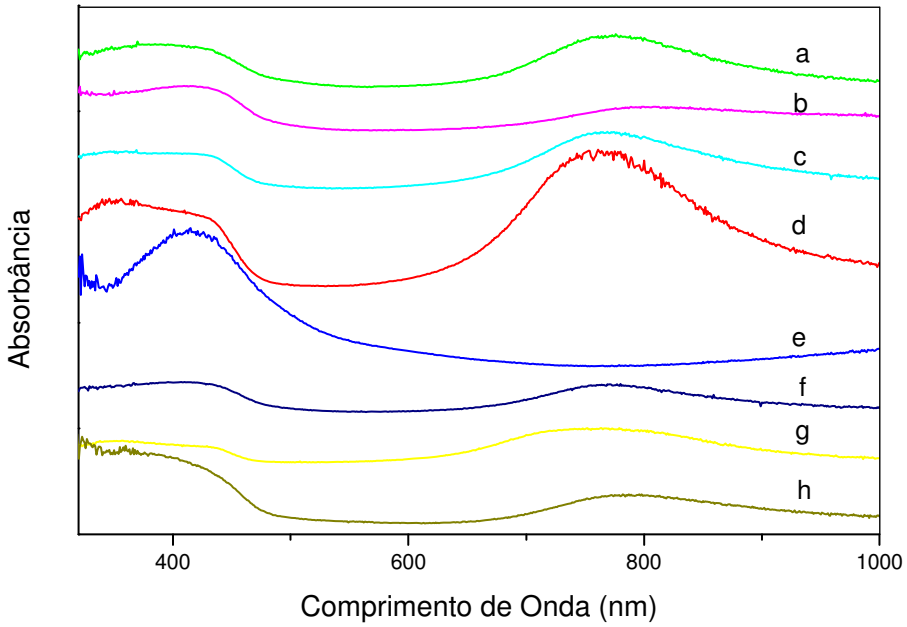


Figura 22 – Espectro de UV-Vis-NIR relativo às blendas dopadas: (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4, (e) B5, (f) B6, (g) B7 e (h) B8.

É possível observar na Figura 22 que a polimerização da anilina não ocorre quando há deficiência de oxidante, B5, a qual apresenta apenas uma banda de absorção em 438 nm, indicando insuficiente polimerização [10, 74]. As blendas B1, B2, B3, B4, B6, B7 e B8 apresentaram bandas características da polianilina em 438 nm e acima de 700 nm, referentes à formação dos polarons, e em 350 nm referente a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis benzenóides [10]. A superposição das bandas em 350 nm e 438 nm, e a intensidade da banda em 700 nm pode estar relacionado à conformação das cadeias e a eficiência da dopagem [10, 24].

Esses resultados mostram que a PANI está presente nas blendas, e é a responsável pelo alto valor de condutividade das blendas.

4.4. RESULTADOS ENCONTRADOS PARA AS BLENDAS SUBMETIDAS AO TRATAMENTO COM NH_4OH APÓS A SÍNTESE

4.4.1. Condutividade elétrica

As blendas B1, B7 e B8 foram submetidas ao tratamento com solução aquosa de NH_4OH logo após terem sido sintetizadas como descrito no item 3.1.6. Essas receberam a

denominação de B1D, B7D e B8D respectivamente. Os parâmetros de síntese, e a condutividade elétrica das blendas submetidas ao tratamento estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de síntese e valores de condutividade elétrica as blendas PANI-DBSA/BN submetidas ao tratamento com NH_4OH.

Amostras	**BN/anilina (% em massa)**	**$(NH_4)_2S_2O_8$/ anilina (razão molar)**	**DBSA/anilina (razão molar)**	**Condutividade (S/cm)**
B1D	3	1	1	$8{,}2.10^{-3}$
B7D	4	1	1	$2{,}7.10^{-6}$
B8D	1,5	1	1	$2{,}2.10^{-4}$

Menores valores de condutividade elétrica foram encontrados para B1D, B7D e B8D comparados com as blenda B1 ($2{,}8.10^{-2}$ S/cm), B7 ($5{,}4.10^{-6}$ S/cm) e B8 ($3{,}2.10^{-2}$ S/cm). Entretanto, esses valores mostram que as blendas não desdoparam completamente, já que a PANI em seu estado não condutor apresenta um nível de condutividade da ordem de 10^{-10}S/cm [75].

Nesses resultados, pode-se visualizar uma relação entre a quantidade de PANI e diminuição da condutividade elétrica pelo tratamento com solução de NH_4OH. Observa-se que quanto maior a concentração de PANI na blenda, maior é o grau de desdopagem, sendo este maior para a B8D, seguido da B7D e por fim a que sofreu menor desdopagem foi a B1D. Quanto maior a quantidade de borracha mais difícil torna-se a difusão dos íons para o interior da blenda, tornando mais difícil a desdopagem.

4.4.2. Espectroscopia no UV-Vis-NIR

Os espetros de UV-Vis-NIR encontrados para as blendas submetidas ao tratamento com NH_4OH após terem sido sintetizadas encontram-se na Figura 23.

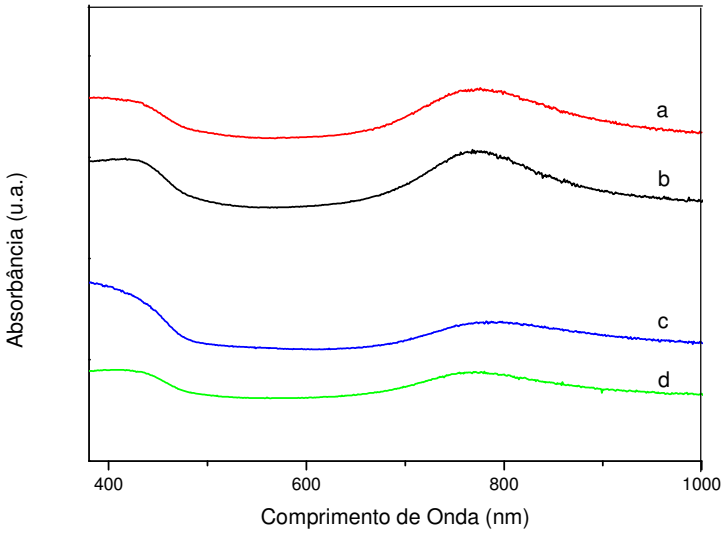


Figura 23 - Espectro comparativo de UV-Vis-NIR relativo às blendas dopadas e submetidas ao tratamento com NH_4OH: (a) B1, (b) B1D, (c) B8 e (d) B8D.

Comparando os espectros das blendas B1 e B8 dopadas com os espectros das blendas B1D e B8D, é possível perceber que há um pequeno deslocamento nas bandas de absorção encontradas. Esse deslocamento é mais visível nas curvas c e d (B8D), sendo conseqüência da maior quantidade de PANI, e do maior grau de desdopagem que a B1D. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos para as medidas de condutividade elétrica das blendas B1D e B8D.

4.5. ESPESTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A Figura 24 e a Figura 25 ilustram os espectros de infravermelho (FTIR) realizados para a PANI-DBSA e para a BN, B1, B7 e B8 respectivamente. As atribuições das principais bandas encontram-se na Tabela 7.

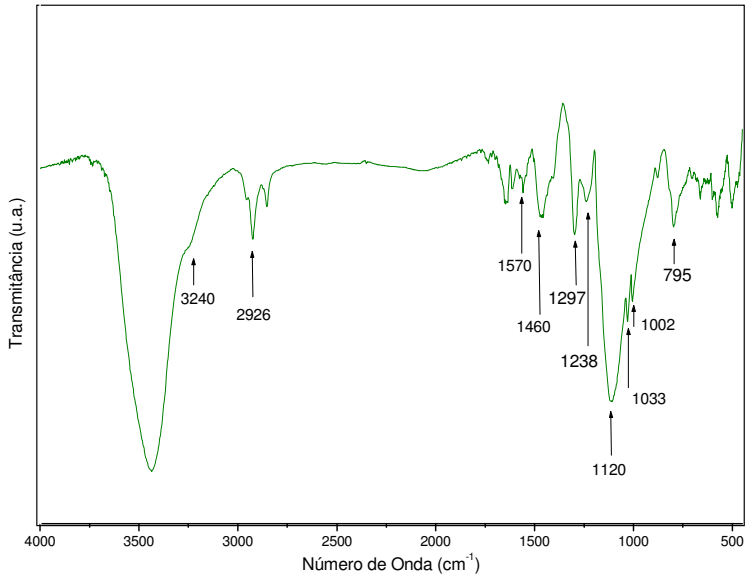


Figura 24 – Espectro de FTIR da PANI-DBSA.

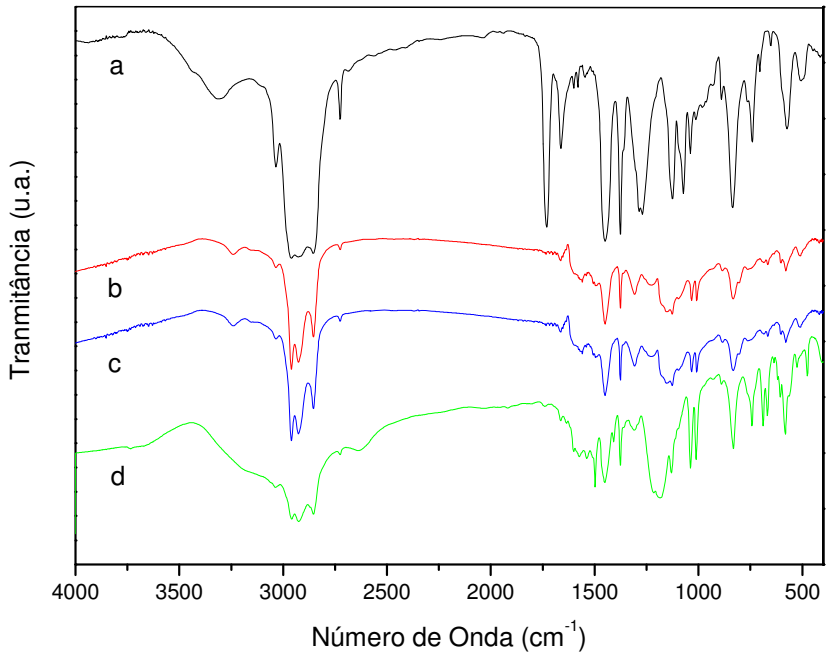


Figura 25 – Espectros de FTIR: (a) BN, (b) B1, (c) B7 e (d) B8.

Tabela 7 – Principais bandas de absorção no infravermelho encontradas para: PANI-DBSA, BN, B1, B7 e B8.

Atribuições	**PANI-DBSA** **Número de Onda (cm^{-1})**	**BN** **Número de Onda (cm^{-1})**	**BLENDAS** **Número de Onda (cm^{-1})**
Estiramento C=C dos anéis benzenóides e quinóides, respectivamente.	1460 e 1570	-	1450 e 1574
Estiramento assimétrico C-N dos anéis benzenóides.	1238	-	1230
Deformação C-H da estrutura (N=Q=N, Q=N^{+}H-B, e B-N^{+}H-B formados durante a protonação	1130	-	1130
Estiramento C-H_2 alifático (DBSA)	2926	-	2920
Deformação N-H	1297	-	1300
Estiramento S=O e SO_3 do DBSA	1002, 1033	-	1003, 1035
Estiramento =CH	-	3031	3031
Estiramento C-H do CH_3	-	2960	2960
Estiramento C-H do CH_2	-	2922	2922
Estiramento C=C	-	1663	1663
Deformação CH do CH_2	-	1450	1450
Deformação CH do CH_3	-	1371	1371
Deformação C-H	-	1125	1125
Wagging C=CH	-	830	830

Na Figura 25 é possível visualizar que as principais bandas de absorção características da PANI-DBSA [10, 51, 64, 76] e da BN [40, 77] estão presentes nas blendas e que não há um significante deslocamento nas posições das bandas relativas a grupos contendo hidrogênio, indicando assim a não existência de ligações de hidrogênio.

4.6. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA

A Figura 26 apresenta os resultados das análises de DSC para o filme de BN, para as blendas B1 e B7 dopadas e para a blenda B8. Verifica-se que todas as curvas apresentam uma transição em torno de -61^{o}C, correspondente à temperatura de transição vítrea (Tg) da BN. Observa-se também que a presença e a variação no conteúdo de PANI nas blendas (Figura 26, curvas a, c, d) não alterou a posição desta transição, mostrando que a PANI-DBSA forma uma fase distinta na blenda.

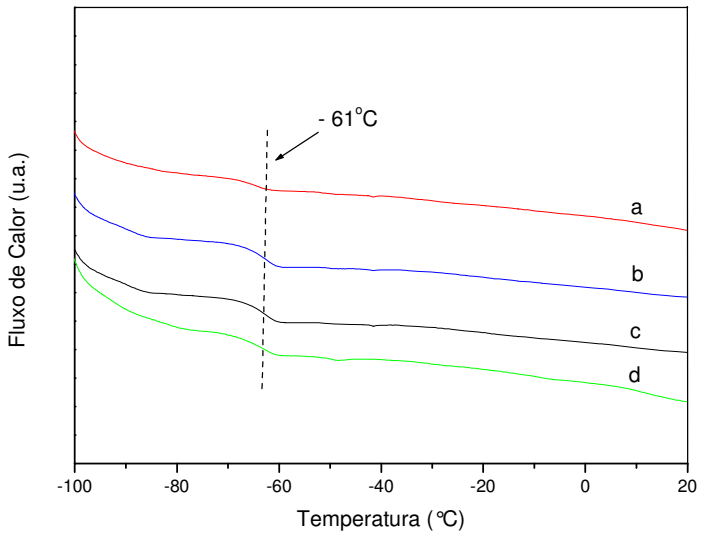
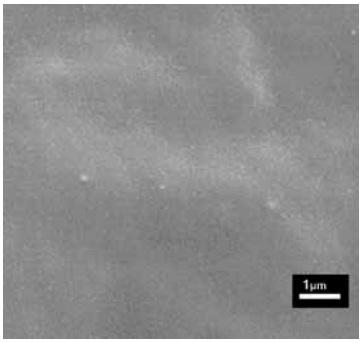


Figura 26 – Termograma de DSC: (a) B8, (b) BN pura, (c) B7e (d) B1.

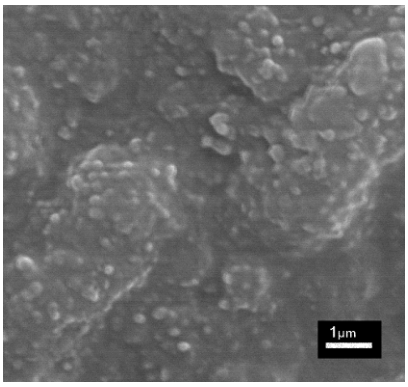
4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 27 ilustra as micrografias do filme de borracha pura e das blendas B1, B7 e B8 dopadas e "atacadas". O ataque foi feito com o solvente NMP, que é solvente apenas para a PANI. Observa-se que as blendas B1, B7 e B8 (Figura 27.b, 27.d e 27.f) apresentam aglomerados constituídos de diferentes tamanhos. A blenda B8, na qual a quantidade de anilina foi maior, apresentou glóbulos de maior tamanho. Esse fato também foi observado na preparação de blendas de estireno-butadieno-estireno (SBS)/PANI-DBSA [78], nas quais altas concentrações de PANI resultavam no aumento do diâmetro das partículas e na formação de maiores aglomerados de PANI-DBSA com maior grau de percolação e mais uniformemente distribuídos.

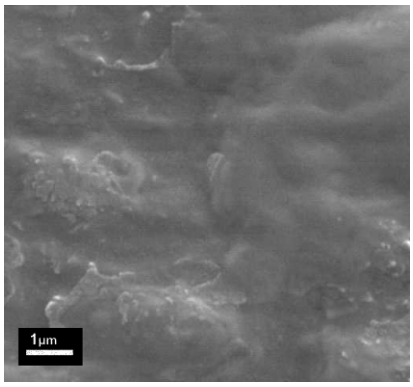
Nas amostras atacadas (Figura 27.c, 27.e e 27.g) observa-se um “alisamento”, aparentando uma diminuição na quantidade desses glóbulos. O aumento da condutividade da blenda se da pela “rede” criada pela PANI-DBSA na matrix de borracha.



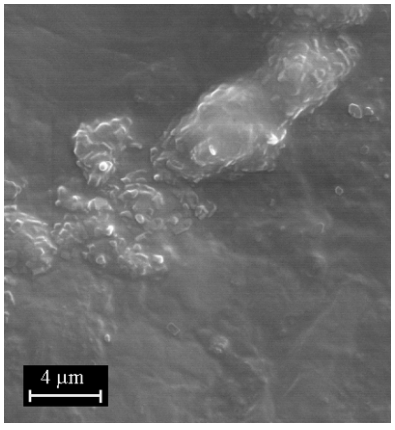
(a)



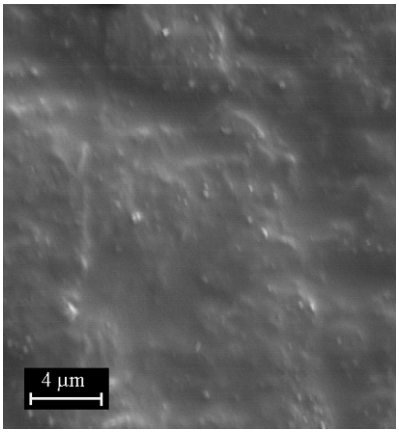
(b)



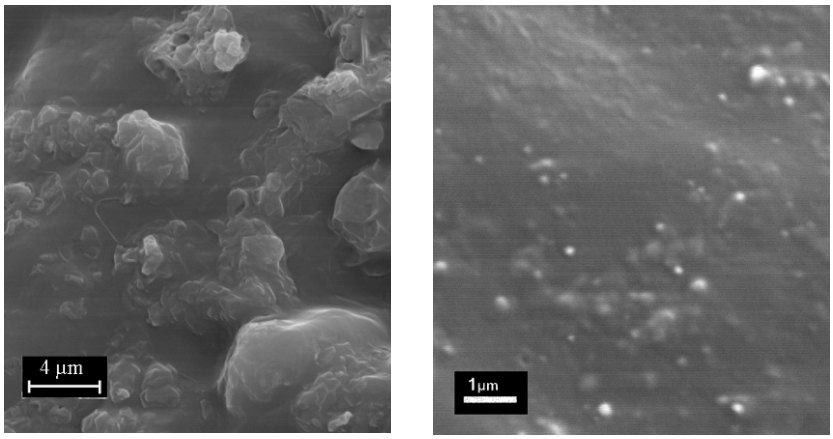
(c)



(d)



(e)



(f) (g)

Figura 27 – Micrografias das superfícies dos filmes de: (a) BN, (b) B1, (c) B1 atacada, (d) B7, (e) B7 atacada, (f) B8 e (g) B8 atacada.

4.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na análise das curvas termogravimétricas (Figura 28 e 29) podemos observar diferentes perdas de massa dependendo da composição da blenda. A BN pura apresentou duas etapas de perda de massa no intervalo de 30 a 280°C. A primeira teve um máximo por volta de 96°C e a segunda por volta de 240°C, sendo atribuídas à eliminação de água e compostos voláteis [79, 80, 81], respectivamente. Uma intensa perda de massa foi observada à partir de 310°C com um máximo em torno de 350°C, referente a degradação estrutural do polímero.

Para a PANI-DBSA observa-se que há três etapas de perda de massa. A primeira tendo um máximo por volta de 75°C, atribuída à volatização das moléculas de água e de outros compostos voláteis [5], a segunda, com um máximo por volta de 270°C, corresponde à perda do excesso de DBSA [82], e a terceira, com um máximo em 378°C sendo atribuída à degradação do complexo PANI-DBSA [83].

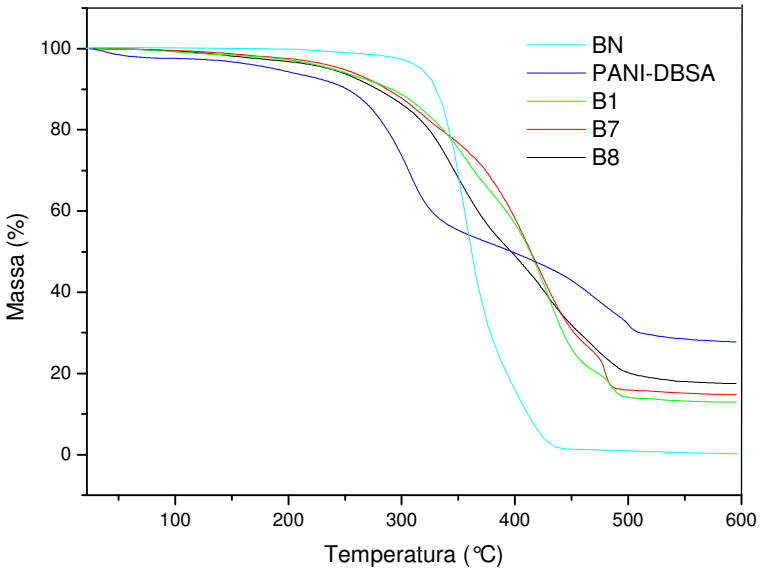


Figura 28 – Curvas de TGA: BN, PANI-DBSA, B1, B7 e B8.

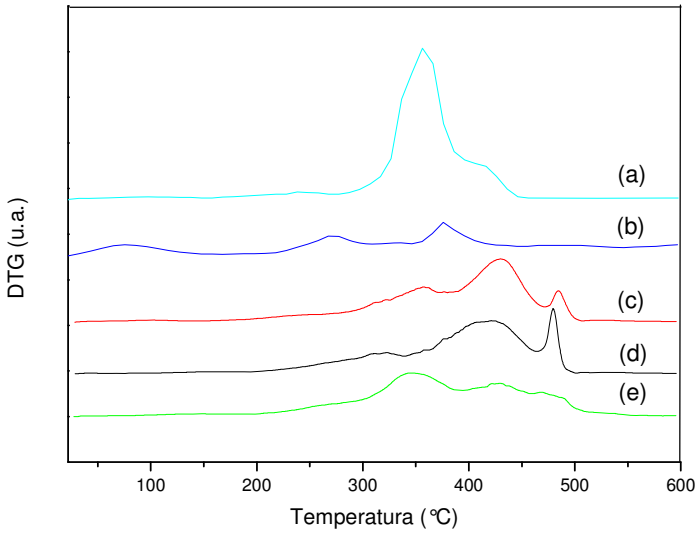


Figura 29 - Curvas de DTG: (a) BN, (b)PANI-DBSA, (c) B1, (d) B7 e (e) B8.

Para as blendas verifica-se quatro perdas de massa no intervalo de 30 a 480°C. A primeira, no intervalo de 30 a 150°C, atribuída à volatização de moléculas de água e de outros compostos voláteis. A segunda, em aproximadamente 350°C, referente à degradação da BN. A terceira perda de massa, em aproximadamente 410°C, atribuída à evaporação do DBSA e à degradação da PANI [83, 84, 85]. Por fim, a quarta perda de massa, por volta de 480°C, pode estar relacionada a formação de ligações cruzadas [2].

Os resultados obtidos mostram que as blendas são termicamente mais estáveis do que o complexo formado por PANI-DBSA.

4.9. TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Para avaliar as propriedades mecânicas das blendas obtidas, foram realizados ensaios de tração em filmes de borracha natural e nas blendas PANI-DBSA/BN sintetizadas (Figura 30).

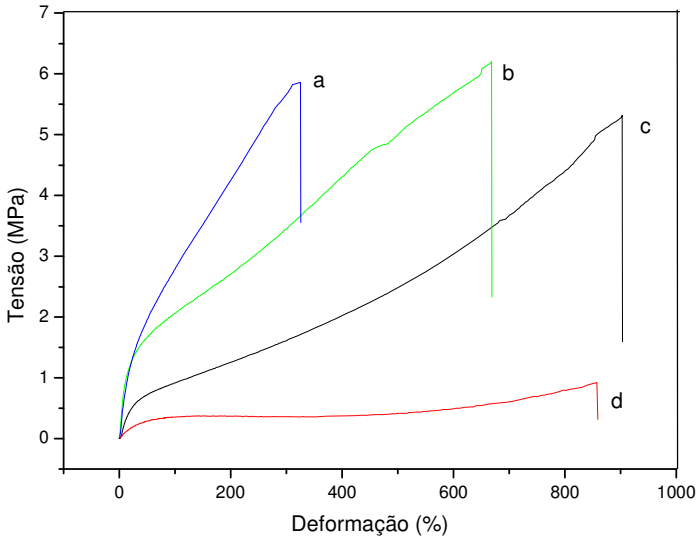


Figura 30 - Curvas de tensão-deformação para: (a) B8, (b) B1, (c) B7 e (d) BN pura.

Observa-se que há um considerável aumento na tensão de ruptura em relação a borracha pura, para uma baixa quantidade de polianilina na blenda(curva d), mantendo praticamente a mesma deformação na ruptura. Similar resultado foi observado por Soares et al.[(2)] para blendas elastoméricas de acrilo nitrila (NBR) com PANI-DBSA obtidas por polimerização *in situ* da polianilina. Soares sugere que o cátion anilina pode atacar a dupla ligação da borracha (durante a polimerização) formando ligações cruzadas resultando num aumento da tensão de ruptura. Acredita-se que o aumento na tensão de ruptura das blendas aqui em questão também seja devido a formação de ligação cruzada. Com o aumento do conteúdo de Pani, a tensão de ruptura atinge um máximo e depois tende a diminuir e a deformação na ruptura também diminui. Observa-se que as blendas compostas por PANI-DBSA/BN apresentam maiores valores de tensão de ruptura comparados com a BN pura. Esses resultados demonstram que a PANI atua como um reforço para a matriz de BN

melhorando suas propriedades mecânicas como a tensão na ruptura mantendo ainda sua capacidade de deformação

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Blendas condutoras foram obtidas por meio da técnica de polimerização por emulsão do monômero anilina em presença de látex de borracha natural, toluol, ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e do oxidante persulfato de amônio, variando as razões: DBSA/anilina, oxidante/anilina e BN/anilina.

A condutividade elétrica e as propriedades mecânicas são bastante influenciadas pelas variações dos componentes da síntese. Blendas com condutividade elétrica da ordem de 10^{-2} foram obtidas. Os espectros de UV-Vis-NIR e FTIR apresentaram as mesmas bandas características da PANI dopada, mostrando que houve formação da polianilina nas blendas, sendo ela a responsável pelo alto valor de condutividade. As blendas apresentaram uma temperatura de transição vítrea (Tg) em -61ºC, mesmo valor encontrado para BN pura, independente de sua composição, com uma morfologia globular, mostrando que há imiscibilidade entre os componentes. Nas análises termogravimétricas foi possível observar perdas de massa no intervalo de 30-480°C, mostrando que as blendas são termicamente mais estáveis do que o complexo formado por PANI-DBSA.

Verificou-se que as blendas compostas por PANI-DBSA/BN apresentam maiores valores de tensão de ruptura comparados com a BN pura, e apresentaram uma diminuição na elasticidade conforme o aumento de cargas condutoras. Para pouca quantidade de PANI-DBSA na blenda há um considerável aumento na tensão de ruptura com a blenda mantendo basicamente a mesma elasticidade.

REFERÊNCIAS

1 . DE-PAOLI, M.A. et al. *Handbook of organic conductive molecules and polymers.* New York: Wiley, 1997. v.2, p.773.

2 . SOARES, B.G. et al. The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.156, n.2-4, p.91-98, 2006.

3 . SANTOS, M.A. et al. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. ***Polímeros***, Lausanne, Switzerland, v.11, n.1, p.1-15, 2001.

4 . JEON, B.H. et al. Synthesis and characterization of polyaniline-polycarbonate composites prepared by an emulsion polymerization. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.104, n.2, p.95-100, 1999.

5 . SCHMIDT, V. et al. Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting. ***Polymer Degradation and Stability***, Oxford, England, v.83, n.3, p.519-527, 2004.

6 . RUCKENSTEIN, E.; SUN, Y. Polyaniline-containing electrical conductive composite prepared by two inverted emulsion pathways. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.74, n.2, p.107-113, 1995.

7 . CHIANG, J.C.; MACDIARMID, A.G. Polyaniline – protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.13, n.1-3, p.193-205, 1986.

8 . NALWA, H.S. *Handbook of oganic conductive molecules and polymer.* New York: Wiley, 1997. v.2, p.415.

9 . GHOSH, P.; CHAKRABARTI, A. Conducting carbon black filled EPDM vulcanizates: assessment of dependence of physical and mechanical properties and conducting character on variation of filler loading. ***European Polymer Journal***, Oxford, England, v.36, n.5, p.1043-1052, 2000.

10 . HAN, G.M. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. ***Synthetic Metals,*** Lausanne, Switzerland, v.126, n.1, p.53-60, 2002.

11 . CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A.J. Counterion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. ***Synthetic Metals,*** Lausanne, Switzerland, v.48, n.1, p.91-97, 1992.

12. GONZALEZ, L. Borracha em destaque. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2008, Disponível em: http://www.gonzalezjornal.com.br. Acesso em: 02 fev. 2008.

13 . TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. ***Rubber Chemistry Technology***, Akron, Japan, v.64, n.3, p.325-385, 1991.

14. CORNISH, K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species. ***Phytochemistry***, Oxford, England, v.57, n.7, p.1123-1134, 2001.

15. CORNISH, K. Viral impermeability of hypoallergenic, low protein, guayule latex filmes. ***Journal of Biomedical Materials Research***, Oxford, England, v.47, n.4, p.434-437, 1999.

16. DAS, N.C., et al. Electromagnetic interference shielding effetiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites. ***Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***, Oxford, England, v.31, n.10, p.1069-1081, 2000.

17. IKKALA, O.T. et al. Counterion induce processibility of polyaniline: Conducting melt processible polymer blends. ***Synthetic Metals,*** Lausanne, Switzerland, v.69, n.1-3, p.97-100, 1995.

18. YU, J.R. et al. Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology. ***Carbon,*** Oxford, England, v.45, n.15, p.2897-2903, 2007.

19. HERNANDEZ, Y. R. et al. Comparison of carbon nanotubes and nanodisks as percolative fillers in electrically conductive composites. ***Scripta Materialia,*** Oxford, England, v.58, n.1, p.69-72, 2008.

20. MOULTON, S.E. et al. Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions. ***Current Applied Physics***, Amsterdam, Netherlands, v.4, n.4, p.402-406, 2004.

21. . FAEZ, R. *Blendas de EPDM e polianilina preparadas por mistura mecânica: obtenção de um elastômero condutor*. Campinas, 1999. Dissertação (Doutorado)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

22. SU, W.P.; SCHIEFFER, J.R.; HEEGER, A.J. Solitons in polyacetylene. ***Physical Review Letters***, Philadelphia, USA, v.42, n.25, p.1698-1701,1979.

23. SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, (CH)X. ***J. Chem. Soc.,*** Cambridge, England, n.16, p.578-580, 1977.

24. HABA, Y. et al. Polymerization of in the presence of DBSA in aqueous dispersion. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.106, n.1, p.59-66, 1999.

25 . KRINICHNYI, V.I. et al. EPR study of polyaniline highly doped by *p*-toluenesulfonic acid. ***Polymer***, Oxford, England, v.47, n.21, p.7460-7468, 2006.

26. ZHANG, X. et al. Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization. ***Synthetic Metals,*** Lausanne, Switzerland, v.145, n.1, p.23-29, 2004.

27. LEE, K. et al. Metallic transport in polyaniline. ***Nature Publishing Group***, London, England, v.441, n.7089, p.65-68, 2006.

28 . SANDÍ, G.; VANÝEK, P. Impedance and voltammetric studies of electrogenerated polyaniline conducting films. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.64, n.1, p.1-8, 1994.

29. CAMPOLI, C.S. *Preparação e caracterização de blendas de polianilina com poliuretano.* 2001. Ilha Solteira, 2001. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2001.

30 . MACDIARMID, A .G. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2, 1993. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros,** São Paulo, 1993. p.544-553.

31. ALBUQUERQUE, J.E., et al., A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals,** Lausanne, Switzerland, v.113, n.1-2, p.19-22, 2000.

32 . BORRACHA natural brasileira. São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: www.borrachanatural.agr.br. Acessado em: 04 dez. 2007.

33 . NOR, H.M.; EBDON, J.R. Telechelic liquid natural rubber: A Review. ***Polymer***, Oxford, England, v.23, n.2, p.143-177, 1998.

34 . MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, pecuária e abastecimento: informações sobre o setor agroindustrial da borracha. São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: http://www.BN\EmbrapaSolos.htm. Acessado em: 14 out. 2007.

35. INTERNATIONAL rubber study group: sinborsul. São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: http://www.Global21/InformesSetoriais.br. Acessado em: 06 ag. 2007.

36 . MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, pecuária e abastecimento. Ata de reunião, 2008. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br. Acessado em: 14 dez. 2008.

37. GAMEIRO, A. H.; PEROZZI, M.B. *Perspectivas para o Brasil no cenário internacional da borracha natural.* São Paulo, São Paulo, 2007, part.1. Disponível em: http://www.apabor.org.br/zip/perspectivas_parte_1.pdf.. Acessado em : 14 fev. 2008.

38 . BLACKLEY, D.C. Polymer lattices. Chapman & Hall, Glasgow, v2, 1997.

39. CYR, D.R. Natural rubber. In: ENCYCLOPEDIA of Chemical Technology, Kirk-Othmer, v.20, p.468-491, 1991.

40 . RIPPEL, M.M. *Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural,* Campinas 2005. Dissertação (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

41 . TANAKA, Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study. ***Rubber Chem.Technol.***, Akron, USA, v.74, n.3, p. 355-375, 2001.

42. LEE, E.S. et al. *In situ* formed processable polypyrrole nanoparticle/amphiphilic elastomer composites and their properties. ***Polymer International***, Sussex, England, v.53, n.4, p.400-405, 2004.

43. SREEJA, R. et al. Electro-optic materials from co-polymeric elastomer–acrylonitrile butadiene rubber (NBR). ***Polymer***, Oxford, England, v.47, n.2, p.617-623, 2006.

44. YIGIT, S. et al. Conducting polymer composites of polythiophene with natural and synthetic rubbers. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.79, n.1, p.11-16, 1996.

45. ZHENG, W. et al. Agregation and molecular conformation of doped polyaniline in chloroform solution. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.84, n.1-3, p.109-111, 1997.

46 . ZOPPI, R.; DE PAOLI, M.A. Chemical preparation of conductive elastomeric blends: Polypyrrole/EPDM. ***Polymer***, Oxford, England, v.37, n.10, p.1999-2009, 1996.

47. SOARES, B.G. et al. Dieletric behavior of polyaniline synthesized by different techniques. ***European Polymer Journal***, Oxford, England , v.42, n.3, p.676-686, 2006.

48. NISHIO, K. et al. Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods. ***Journal of Power Sources***, Yokohama, Japan, v.56, n.2, p.189-192, 1995.

49. FAEZ, R.; DE PAOLI, M.A. A conductive rubber base don EPDM and polyaniline I. Doping method effect. ***European Polymer Journal***, Oxford, England, v.37, n.6, p.1139-1143, 2001.

50. MATTOSO, L.H. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. ***Química Nova***, v.19, p.388-397, 1996.

51. CASTRO, T.D.C., et al., Synthesis and characterization of composites of DBSA-doped polyaniline and polystyrene-based ionomers. ***Composites Part A***, Oxford, England, v.38, n.2, p.639-645, 2007.

52. HREHOROVA, E. et al. Electrical properties and fractal behavior of polyurethane elastomer/polyaniline composites under mechanical deformation. ***Polymer***, Oxford, England, v.48, n.15, p.4429-4437, 2007.

53. MARTINS, C.R. et al. Reactive processing and evaluation of butadiene-styrene copolymer/polyaniline conductive blends. ***Journal of Applied Polymer Science***, Hoboken, USA, v.101, n.1, p.681-685, 2006.

54. YONG, K.C. et al. Conductive poly(butadiene-co-acrylonitrile)-polyaniline dodecilbenzenesulfonate [NBR-PAni.DBSA] blends prepared in solution. ***European Polymer Journal***, Oxford, England, v.42, n.8, p.1716-1727, 2006.

55. RAO, P.S.; SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYANA, D.N. Synthesis by inverse emulsion pathway and characterization of conductive polyaniline-poly(ethylene-*co*-vinyl acetate) blends. ***Synthetic Metals,*** Lausanne, Switzerland, v.139, n.2, p.397-404, 2003.

56. COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR - CAPES . Disponível em: http://www.periodicos.capes.gov.br. Acessado em fevereiro de 2007.

57 . WILEY INTERSCIENCE JOURNALS. Disponível em: http://www3.interscience.wiley.com. Acessado em fevereiro de 2007.

58. CAMILLO, E.C. et al. Dependence of the electrical conductivity and elastomeric properties on sample preparation of blends of polyaniline and natural rubber. ***Journal of Applied Polymer Science***, Hoboken , USA, v.97, n.4, p.1498-1503, 2005.

59. JOB, A.E. et al. Effect of natural rubber latex on the conducting state of polyaniline blends determined by Raman apectroscopy. ***Journal of Raman Spectroscopy***, Oxford, England, v.34, n.10, p.831-836, 2003.

60. SUKITPANEENIT, P. et al. Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Polyaniline/Natural Rubber Composite Fibers. ***Journal of Applied Polymer Science***, Hoboken , USA, v.106, n.6, p.4038–4046 2007.

61. RAO, P.S.; SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYANA, D.N. Polyaniline-polycarbonate blends synthesized by two emulsion patways. ***Synthetic Metals,*** Lausanne, Switzerland, v.143, n.3, p.323-330, 2004.

62. BARRA, G.M.O.; LEYVA, M.E.; SOARES, B.G. Estudo da condutividade elétrica de polianilina dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico preparadas por diferentes rotas sintéticas.CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6; INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 9, 2001, Gramado. ***Anais do 6° Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium.*** Gramado, 2001.

63. OLIVEIRA, P.C. *Modificação química da borracha natural pela técnica de polimerização em emulsão por semente: propriedades coloidais, estrutura química e comportamento viscoelástico* .Campinas, 2003. Dissertação (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

64. YANG, S.; RUCKENSTEIN, E. Processable conductive composites of polyaniline/poly(alkilmethacrylate) prepared via an emulsion method. ***Synthetic Metals*****,** Lausanne, Switzerland, v.59, n.1, p.1-12, 1993.

65. KIM, J.; KWON, S.; IHM, D.; Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization. ***Current Applied Physics***, Amsterdam, Netherlands, v.7, n.2, p.205-210, 2007.

66. LUX, F. Properties of Electronically conductive polyaniline – A Comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. ***Polymer***, Oxford, England, v.35, n.14, p.2915-2922, 1994.

67. BARRA, G.M.O., et al., X-ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity of polyaniline doped with dodecilbenzenesulfonic acid as a function of the synthetic method. ***J. Appl. Polym. Sci.***, Oxford, England, v.26, n.5, p.556-563, 2001.

68. ÖSTERHOLM, J.E., et al., Emulsion polymerization of aniline. ***Polymer***, Oxford, England, v.35, n.13, p.2902-2906, 1994.

69. MALMONGE, J.A. et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, São Carlos, SP, v.17, n.2, p.93-97, 2007.

70 . SMITS, F. M., Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. ***Bell System techinal Journal***, New York, NY, v.37, n.3, p.711-718, 1958.

71 . RUCKENSTEIN, E.; YANG, S. An Emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polyestirene composites. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Swtzerland, v.53, n.3, p.283-292, 1993.

72 . SOLOMONS, T.W.G., *Química orgânica*, v.1, 6ª ed., New York: Wiley, 1996, p.415.

73 . SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Spectrometric identification of organic compounds*, 5° ed., New York: Wiley, 1991, p. 300.

74 . SOUZA, F. G. et. al. Preparation of a semi-conductive thermoplastic elastomer vulcanizate based on EVA and NBR blends with polyaniline. ***Polymer Testing***, Oxford, England, v.26, n.5, p.692-697, 2007.

75 . VICENTINI, D. S. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity. ***European Polymer Journal***, Oxford, England, v.43, n.10, p.4564-4572, 2007.

76 . RAO, P. S.; SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYANA, D. N. Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline. ***Synthetic Metals,*** Lausanne, Switzerland, v.128, n.3, p.311-316, 2002.

77. JOB, A.E. et al. Caracterização do látex de seringueira do clone Hevea Brasiliensis – RRIM 600. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6; INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 9, 2001, Gramado. ***Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium***, Gramado, 2001.

78 . LEYVA, M. E.; BARRA, G. M. O.; SOARES, B. G. Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution. ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.123, n.3, p.443-449, 2001.

79 . OLIVEIRA, L.C.S. et al. Evaluation of látex from five Hevea brasiliensis clones grown in São Paulo State, Brazil, ***Thermochimica Acta,*** Amsterdam, Netherlands, v.398, n.1-2, p.259-263, 2003.

80 . CUI, H.; YANG, J.; LIU, Z. Thermagravimetric analysis of two Chineses used tires, ***Thermochimica Acta***, Amsterdam, Netherlands, v.333, n.2, p.173-175, 1999.

81 . MATHEW, A. P.; PACKIRISAMY, B.; THOMAS, S., Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis, ***Polymer Degradation and Stability,*** Oxford, England, v. 72, n.3, p.423-439, 2001.

82. HABA, Y.; SEGAL, M.N.; TITELMAN, A.S. Polyaniline–DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions ***Synthetic Metals***, Lausanne, Switzerland, v.110, n.3, p.189-193, 2000.

83 . ZILBERMAN, M., et al., Conductive Blends of Thermally Dodecylbenzene Sulfonic Acid-Doped Polyaniline with Thermoplastic Polymers. ***Journal of Applied Polymer Science***, New York, NY, v.66, n.2, p.243–253, 1997.

84 . NARKIS, M., et al., On the "curiosity" of electrically conductive melt processed Glasgow doped-polyaniline/polymer blends versus carbon-black/polymer compounds, ***Polymer Advan. Technol.***, Oxford, England, v.8, n.8, p.525-528, 1997.

85. MALMONGE, L. F. et al. Blends of polyaniline and derivaties with convencional polymers, ***Polymer Science,*** Oxford, England , v.3, n.1, p.99-115, 1998.