

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DO

**COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL
COM POLIANILINA**

1210001596



PATRINI DANIELLE GALIANI

Ilha Solteira - SP

unesp





UNESP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA
Pós-Graduação Em Ciência Dos Materiais
Departamento De Física E Química

COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM
POLIANILINA

Proc. 055/05-NPD 127

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÊC. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
15.08.05	31.08.05
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Te. 1596
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Uso acad. autor 15.10.05	G156a

PATRINI DANIELLE GALIANI

Dissertação para obtenção do grau
de Mestre em Ciência dos Materiais
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais

Co. sup 323758
Dys 58887

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Ilha Solteira / SP
2005



BCplS - FEIS • UNESP

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Galiani, Patrini Danielle

G156c Compósitos de borracha natural com polianilina / Patrini Danielle Galiani. -- Ilha Solteira :
[s.n.], 2005
vi, 74 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2005

Orientador: José Antônio Malmonge
Bibliografia: p. 65-74

1. Borracha. 2. Polimerização em emulsão. 3. Polianilina.

10507000

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM POLIANILINA

AUTORA: PATRINI DANIELLE GALIANI

ORIENTADOR: Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE

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

Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE

Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Dra. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE

Data da realização: 25 de abril de 2005

Presidente da Comissão Examinadora
Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE

"A vida não dá nem empresta; não se comove nem se apieda. Tudo quanto ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós lhe oferecemos"

ALBERT EINSTEIN

Dedico este trabalho a

*Meus pais Nelson e Luzia e
meu irmão Ricardo, pelo
incentivo e extrema dedicação
para comigo. Nunca terei vida,
palavras e gestos suficientes
para demonstrar minha
gratidão, amo vocês.*

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus, por sempre estar comigo, iluminando meu caminho, me dando força e saúde para continuar.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pela orientação, dedicação, paciência, confiança e principalmente pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge e Prof. Dr. Haroldo Nanyun Nagatibia pela grande ajuda prestada durante o estágio supervisionado e também pela grande amizade.

Aos professores João Carlos Silva Moraes e João Manuel Carneiro pelas discussões.

Aos meus grandes amigos - Daniela, Fernanda, Giovana, Raphael, William e Elio pela amizade, companheirismo, incentivo e principalmente pela ajuda prestada em todos os momentos.

Ao meu querido Marcelo e Fabiana pelo amor, apoio, incentivo, confiança e amizade. Não tenho palavras para expressar minha gratidão a vocês que tanto me ajudaram.

A Mary e Nancy, pela amizade e apoio. *Dedico este trabalho a*

A Prof. Sônia Maria Malmonge (FEA/UNIMEP) pela realização das atividades de TGA.

Aos técnicos, pela ajuda e auxílio.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Alimentos.

Aos demais colegas do curso de Engenharia de Alimentos.

Meus pais Nelson e Luzia e meu irmão Ricardo, pelo incentivo e extrema dedicação para comigo. Nunca terei vida, palavras e gestos suficientes para demonstrar minha gratidão, amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus, por sempre estar comigo, iluminando meus caminhos, me dando força e saúde para continuar.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pela orientação, dedicação, paciência, confiança e principalmente pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge e Prof. Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima pela grande ajuda prestada durante o desenvolvimento do trabalho e também pela grande amizade.

Aos professores João Carlos Cilos Moraes e João Manuel Cordeiro pelas discussões.

Aos meus grandes amigos, Daniela, Fernanda, Giovana, Raphael, William e Élio pela amizade, companheirismo, incentivo e principalmente pela ajuda prestada em todos os momentos.

Ao meu querido Conrado e Família, pelo amor, apoio, incentivo, confiança e amizade. Não tenho palavras para expressar minha gratidão a vocês que tanto me ajudaram.

A Mary e Nancy, pela amizade e alegria.

A Prof^a Sonia Maria Malmonge (FEAU/UNIMEP) pela realização das medidas de TGA.

Aos técnicos, pela ajuda e auxílio.

A todos os professores do Departamento de Física e Química.

Aos demais colegas do curso de Mestrado.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1- <i>POLÍMEROS CONDUTORES</i>	4
2.2- <i>POLIANILINA</i>	8
2.2.1- Síntese da Polianilina	10
2.2.2- Dopagem da Polianilina	11
2.3- <i>BORRACHA NATURAL</i>	13
2.4- <i>COMPÓSITOS CONDUTORES</i>	19
CAPÍTULO 3.....	23
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 - <i>MATERIAIS</i>	23
3.1.1- Reagentes.....	23
3.1.2- Preparação do Ácido Dodecilbenzeno sulfônico (DBSA)	23
3.1.3- Borracha Natural.....	24
3.1.4- Purificação do látex	25
3.1.5- Preparação do látex.....	25
3.1.5.1- Látex purificado e sem purificar	25
3.1.5.2- BN seca	26
3.1.6- Preparação dos compósitos.....	26
3.1.7- Síntese da PANI-DBSA	27

3.2 -	<i>MÉTODOS</i>	28
3.2.1-	Medidas de Condutividade Elétrica.....	28
3.2.1.1-	Método de Quatro Pontas.....	28
3.2.1.2-	Método de Duas Pontas.....	30
3.2.2-	Metalização das Amostras.....	31
3.2.3-	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	32
3.2.4-	Espectroscopia na Região do Visível	32
3.2.5-	Espectroscopia na Região do Infravermelho	33
3.2.6-	Microscopia Óptica (MO)	33
3.2.7-	Difração de Raios X	34
3.2.8-	Análise Termogravimétrica (TGA)	34
CAPÍTULO 4.....		35
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		35
4.1 -	<i>OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS COM BN SECA</i>	35
4.2 -	<i>OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS COM LÁTEX CRU</i>	37
4.3 -	<i>OBTENÇÃO DOS FILMES</i>	37
4.3.1 -	Compósitos.....	37
4.3.2 -	Borracha.....	38
4.4 -	<i>MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES</i>	39
4.5 -	<i>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO</i>	41
4.6 -	<i>ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS-NIR</i>	42
4.7-	<i>CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA</i>	46
4.8-	<i>MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)</i>	48
4.9-	<i>DIFRATOMETRIA DE RAIOS X</i>	50
4.10-	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</i>	51
4.11-	<i>TRATAMENTO TÉRMICO</i>	56
CAPÍTULO 5.....		63
CONCLUSÃO.....		63
CAPÍTULO 6.....		65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Faixa de condutividade elétrica σ (S/cm) para alguns materiais comparando com polímeros condutores ^[23]	7
Figura 2 - Estrutura química geral da PANI.....	8
Figura 3 - Dopagem da polianilina por protonação.	11
Figura 4 - a) Espectros de absorção nas regiões UV-Vis-NIR da polianilina (EB) dissolvida em NMP e b) da polianilina dissolvida em NMP dopada com TSA ^[38]	13
Figura 5 - Unidades estruturais do poliisopreno ^[41]	14
Figura 6 - Produção mundial de Borracha Natural.....	17
Figura 7 - Produção, importação e consumo brasileiros.	17
Figura 8 - Consumo mundial de Borracha Natural.....	18
Figura 9 - Seringal e a extração do látex pelo processo de sangria.	24
Figura 10 - Diagrama ilustrando a obtenção do látex purificado e sem purificar.....	25
Figura 11 – Diagrama esquemático para a obtenção da BN seca.	26
Figura 12 - Diagrama esquemático da síntese PANI-DBSA por emulsão.....	28
Figura 13 - Método de quatro pontas para medida da condutividade elétrica dos filmes.	29
Figura 14 - Esquema de medida do método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro e S a amostra.....	30
Figura 15 - Metalização das amostras: a) com anel de guarda, b) sem anel de guarda e c) perfil da amostra.....	31
Figura 16 - Fotografia dos Filmes dos compósitos PANI-DBSA/BN 2,5% (m/v) em toluol sobre lâminas de vidro. a) P2 e b) P5.	34
Figura 17 - Diagrama esquemático da síntese química dos compósitos PANI-DBSA/BN.	36
Figura 18 - Prensa utilizada para a obtenção dos filmes dos compósitos.....	38
Figura 19 - Filmes obtidos do compósito PANI-DBSA/BN: a) em repouso e b) estirado.	38

Figura 20 - Fotografia do filme não estirado e estirado do compósito PANI-DBSA/BN (BN/anilina = 3,0).	41
Figura 21 - Espectros de FTIR: a) BN pura, b) PANI-DBSA e c) do compósito PANI-DBSA/BN.....	42
Figura 22 - Espectros de UV-Vis-NIR da PANI-DBSA dopada e desdopada.	44
Figura 23 - Espectros de UV-Vis-NIR dos compósitos dopados: a) P2, b) P5 e c) B2....	45
Figura 24 - Espectros de UV-Vis-NIR dos compósitos desdopados: a) P5, b) B2 e c) P2.	45
Figura 25 - Curvas de DSC para os compósitos PANI-DBSA/BN (sem purificar) e para a borracha (sem purificar).	47
Figura 26 - Curvas de DSC para os compósitos PANI-DBSA/BN (purificados) e para a borracha natural (purificada).	47
Figura 27 - Micrografias ópticas da BN pura e dos compósitos PANI-DBSA/BN.....	49
Figura 28 - Difrátogramas de raios X dos filmes: a) compósito P2; b) BN pura e.....	50
Figura 29 - Curvas de TGA e DTG: a) Borracha não purificada; b) BN seca purificada..	52
Figura 30 - Curvas de TGA e DTG: a) PANI-DBSA; b) compósito B2.....	54
Figura 31 - Curvas de TGA e DTG: c) compósito P2 e d) compósito P5.....	55
Figura 32 - Influência do tempo de tratamento a 100°C na condutividade dos compósitos P2 e P5.	58
Figura 33 - Influência do tempo de tratamento a 125°C na condutividade dos compósitos P2 e P5.	60
Figura 34 - Influência do tempo de tratamento a 100°C e a 125°C na condutividade do compósito B2.	61
Figura 35 - Curvas de DSC para os compósitos P2 e P5 em função do tratamento térmico a 125°C.	62
Figura 36 - Curvas de DSC para o compósito B2 em função do tratamento térmico a 125°C: a) 0 hora; b) 10 horas e c) 24 horas.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os três estados de oxidação da PANI: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina ^[31]	9
Tabela 2 - Classificação dos compósitos obtidos com BN seca por emulsão.....	36
Tabela 3 - Classificação dos compósitos obtidos com látex cru por emulsão.....	37
Tabela 4 - Valores de condutividade elétrica para compósitos PANI-DBSA/BN.....	39
Tabela 5 - Bandas de absorção características da PANI-DBSA no Infravermelho ^[60]	41
Tabela 6 - Valores de condutividade dos compósitos B2, P2 e P5 tratados a 100°C.....	57
Tabela 7 - Valores de condutividade dos compósitos B2, P2 e P5 tratados a 125°C.....	59



LISTA DE ABREVIATURAS

BN	Borracha Natural
PANI	Polianilina
EB	Base de Esmeraldina
ES	Sal de Esmeraldina
ICP	<i>Intrinsically Conducting Polymers</i>
APF	Ácidos Protônicos Funcionalizados
NMP	N-metilpirrolidona
DBSA	Ácido Dodecilbenzeno sulfônico
HCl	Ácido Clorídrico
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de Amônio
MeOH	Metanol
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-visível-infravermelho Próximo
FTIR	<i>Fourier Transformed Infra Red</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
MO	Microscopia Óptica
XPS	<i>X-Ray Photoelectron</i>



RESUMO

ABSTRACT

Neste trabalho, compósitos de borracha natural (*Hevea brasiliensis*) com polianilina foram obtidos através da polimerização por emulsão da anilina na presença da BN (borracha purificada, látex não purificado e purificado) e do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), para a razão BN/anilina (1,5, 3,0, e 4,0). Os compósitos foram caracterizados por análise térmica (TGA e DSC), UV-Vis-NIR, FTIR, MO, Raios X e condutividade elétrica. Para a razão BN/anilina 1,5 obteve-se compósito com condutividade elétrica da ordem de 10^{-1} S/cm, entretanto os compósitos obtidos com a razão 3,0 foram os que reuniram as melhores propriedades elétrica e mecânica. Este alto valor de condutividade é atribuído à formação da PANI no estado dopado no compósito, que foi verificado através da técnica de UV-Vis-NIR e FTIR. Os resultados obtidos com a técnica de DSC e microscopia óptica mostraram que a PANI-DBSA forma uma fase discreta no compósito. Este resultado pode também ser observado através do espectro de difratometria de raios X, onde os compósitos apresentaram os mesmos picos de cristalinidade que é obtido para a PANI-DBSA. As medidas de TGA mostraram a ocorrência de perdas de massa para os compósitos na região de 30 a 150°C, as quais são atribuídas à eliminação de água e solvente, sendo uma das causas pelo decréscimo da condutividade elétrica quando os compósitos são submetidos a tratamento térmico a 100 e 125°C.



ABSTRACT

In this work composites based in natural rubber (*Hevea brasiliensis*) (NR) and polyaniline (PANI) were obtained by the emulsion polymerization of aniline in the presence of NR (purified rubber, latex and purified latex) and dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA), for different NR/aniline rate ($=1,5, 3,0$ and $4,0$). The composites were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), UV-VIS-NIR spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Optical microscopy (OM), X-ray diffraction and electrical conductivity. Electrical conductivity was obtained up to 10^{-1} S/cm for NR/aniline 1,5 rate, however composite with NR/aniline 3,0 rate combined the best mechanical e electrical proprieties of the components. The UV-vis-Nir and FTIR spectra showed the same band characteristic of doped polyaniline indicating that PANI-DBSA are present in the composite being responsible for the high conductivity of them. DSC and OM showed that PANI-DBSA constitute one discrete phase in the composite which can be seen also by X-ray diffraction. The electrical conductivity decrease with thermal treatment at 100°C and 125°C and it can be attributed mainly to the water and solvent losses that could be observed from TGA measurement.



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente os materiais poliméricos são utilizados em grande escala, em diversos setores da economia mundial como, por exemplo, em indústrias automobilística, naval, aeroespacial, construção civil, eletrônicos, etc.

Particularmente, os polímeros intrinsecamente condutores possuem grande potencial para aplicações tecnológicas, tais como: em baterias recarregáveis, revestimentos, diodos emissores de luz, sensores, dissipadores eletrostáticos, etc^[1,2,3,4], devido principalmente, às suas propriedades ópticas e elétricas. A preparação de blendas e compósitos de polímeros condutores com polímeros convencionais é bastante promissor, pois permite a combinação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros convencionais, aumentando o potencial tecnológico destes materiais. Entretanto, é difícil se obter blendas sem que as propriedades dos polímeros convencionais sejam afetadas.

Entre os polímeros condutores, a PANI tem atraído grande atenção devido à sua ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e ópticas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese^[1]. Este material tem potencial para ser utilizado como eletrodo para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz (LED), recobrimento de fibras



têxteis, tintas condutoras, sensores, entre outras. Entretanto, existem algumas limitações que dificultam o uso da PANI em larga escala industrial. Isto ocorre porque estes materiais, quando dopados, apresentam uma baixa solubilidade em solventes orgânicos e dificuldade de processabilidade. Existem algumas alternativas para contornar estas limitações, destacando-se a utilização de ácidos protônicos funcionalizados (APF), como agentes protonantes, que conferem ao polímero solubilidade em solventes orgânicos e compatibilidade com alguns polímeros convencionais na obtenção de blendas^[5,6]. A polimerização da PANI em emulsão realizada na presença de ácidos orgânicos funcionalizados, tais como ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) (o que atua simultaneamente como surfactante e agente de protonação) permite a formação de um complexo PANI-DBSA, com alta massa molar solúvel em solventes orgânicos^[7].

Dentre os polímeros comerciais, destaca-se a borracha natural que por ser oriunda de uma fonte renovável desperta grande interesse na procura de novas aplicações. De 1980 a 2000^[8] a taxa média de consumo mundial de borracha (natural + sintética) tem crescido em média de 1,4% ao ano, sendo que, cerca de 40% é de borracha natural e 60% de borracha sintética^[9,10]. São conhecidas mais de 2500 espécies de plantas que produzem borracha natural, mas muitas delas não produzem polímeros com alta massa molar^[9]. Atualmente, o látex da *Hevea brasiliensis* é o único explorado comercialmente^[11].

A borracha natural extraída do látex da seringueira é um polímero linear composto de cadeias cis-1,4-poli-isopreno de elevada massa molar^[12]. Em geral, possuem insaturações nas ligações C = C dos carbonos 2 e 3 da unidade isoprênica^[9]. No que se refere às propriedades elétricas, a borracha natural é

classificada como isolante elétrico, possuindo uma condutividade da ordem de $10^{-15} \text{ S/cm}^{[13]}$.

1.1 - Objetivo

O objetivo deste trabalho foi a obtenção e a caracterização de compósitos de borracha natural, obtida do látex da seringueira, com polianilina, por polimerização em emulsão e a caracterização dos mesmos.

1.2 - Apresentação da Tese

Além deste capítulo 1 que faz uma introdução ao tema abordado nesta dissertação de mestrado, este trabalho é composto por mais de 5 capítulos.

No Capítulo 2 são apresentados fundamentos básicos sobre polímeros condutores, em destaque a polianilina, borracha natural (*Hevea brasiliensis*) assim como uma revisão bibliográfica sobre compósitos condutores com polímeros convencionais.

No Capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais, assim como os sistemas de medidas e caracterização dos compósitos. Os resultados e discussões estão presentes no Capítulo 4. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho e no Capítulo 6 lista as referências bibliográficas utilizadas, segundo as normas da ABNT.



CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros convencionais contendo negro de fumo ou fibras (inorgânicas ou metálicas) são produzidos no sentido de aliar a condutividade elétrica inerente a essas cargas às propriedades mecânicas, baixo custo e baixa densidade da matriz polimérica. Esses materiais condutores são chamados de polímeros condutores extrínsecos.

A maioria dos polímeros convencionais tem condutividade inferior a 10^{-13} S/cm (Figura 1), ao se adicionar uma carga condutora ocorre uma distribuição de agregados altamente estruturados que a partir de uma determinada concentração começam a formar uma rede contínua de condução elétrica. A principal aplicação para os polímeros contendo cargas condutoras são como embalagens anti-estáticas para proteção contra interferência e radiação eletromagnética. A condutividade necessária para dissipação de carga eletrostática é de 10^{-5} a 10^{-9} S/cm e acima de 1 S/cm para blindagem contra interferência eletromagnética^[14]. O grande inconveniente do uso de polímeros condutores extrínsecos é com relação à massa específica do material que é alta, levando ao empobrecimento das propriedades mecânicas do polímero isolante utilizado. Geralmente, a percolação



ocorre com um conteúdo de carga condutora acima de 20% do volume do compósito.

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP) têm atraído a atenção de inúmeros pesquisadores desde a sua descoberta, tanto pela importância científica no entendimento desse novo fenômeno, como pelo seu potencial em diversas aplicações tecnológicas^[15], tais como: eletrodos para baterias descartáveis e recarregáveis, em células fotovoltaicas, como dispositivos de junções para formar diodos, em dispositivos eletrocromicos, sensores eletrônicos, dispositivos eletrônicos moleculares, entre outras^[2,16]. Atualmente, alguns tipos de produtos estão sendo comercializados por indústrias, dentre os quais destacam-se, baterias à base de polianilina fabricadas pela Bridgestone-Seiko, fibras recobertas por polipirrol e polianilina desenvolvidos pela Miliken Co. (Estados Unidos da América), formulações de politiofeno produzidas pela Bayer e sensores de aromas fabricados pela Abtech (Estados Unidos da América)^[17].

A descoberta do primeiro polímero condutor ocorreu na década de 70^[18] quando Shirakawa e colaboradores mostraram ser possível aumentar a condutividade do poliacetileno na forma isolante ($\sigma = 10^{-5}$ S/cm) pela exposição deste a agentes químicos (como por exemplo, o iodo), tornando-o condutor elétrico intrínseco ($\sigma = 10^2$ S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental e improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade), este polímero não se tornou um material com aplicações tecnológicas importantes como se esperava. Com isso, novos polímeros condutores foram sintetizados, como exemplo: o politiofeno, o polipirrol, o polifenileno e a polianilina. A polianilina e



seus derivados apresentaram melhores condições de aplicação, tais como: facilidade de polimerização, dopagem e estabilidade química^[2].

Os polímeros condutores são geralmente chamados de "metais sintéticos" por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores^[19]. O mais adequado seria chamá-los de "polímeros conjugados" porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas. Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico, sem que ocorra a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Estes materiais podem ser facilmente oxidados ou reduzidos através do emprego de agentes de transferência de cargas (dopantes), resultando na obtenção de polímeros condutores^[20].

Os dopantes promovem a oxidação por meio de agentes receptores de elétrons ou a redução pelo emprego de doadores de elétrons e, desta forma, convertem um polímero isolante em condutor. O processo de dopagem pode ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição do polímero condutor ao vapor do agente de transferência de carga^[19]. As polianilinas formam uma nova classe de polímeros condutores porque podem ser dopadas por protonação, isto é, sem que ocorra a alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados para se obter o polímero na forma condutora. Epstein, afirma que apenas 1% dos portadores de carga disponíveis na polianilina participam efetivamente do processo de condução, os outros estão localizados por imperfeições e defeitos do material^[21]. Quando a polianilina é dopada em HCl a

cristalinidade aumenta de 5% para 30%. Sabe-se que para os polímeros condutores, em geral, a condutividade elétrica aumenta com o grau de orientação e cristalinidade do polímero^[22].

A Figura 1 ilustra a condutividade expressa em termos de ordem de grandeza de alguns polímeros dopados em comparação com materiais convencionais^[23].

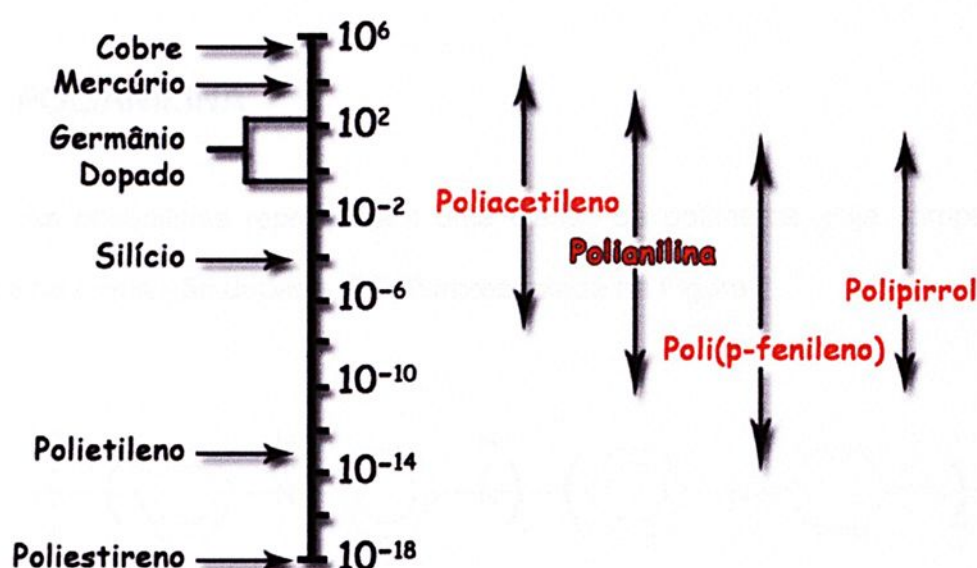


Figura 1 - Faixa de condutividade elétrica σ (S/cm) para alguns materiais comparando com polímeros condutores^[23].

O conhecimento do comportamento térmico dos polímeros é essencial para se avaliar o desempenho desses materiais, pois muitas de suas propriedades físicas são influenciadas pela temperatura. Informações obtidas a respeito das temperaturas de transição, recristalização, fusão e degradação determinam o potencial tecnológico destes materiais.

Os primeiros estudos térmicos envolvendo a polianilina foram por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) que indicaram um pico endotérmico a 270°C e uma perda de 7% da massa a 300°C, respectivamente. Wang et al.^[24], sugeriram que a fusão do polímero ocorre a 270°C, seguida por reações de desidrogenação e formação de ligações cruzadas, no entanto a fusão da polianilina não foi observada pelos demais estudiosos^[25-27].

2.2- POLIANILINA

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma não dopada (EB) é apresentada na Figura 2.

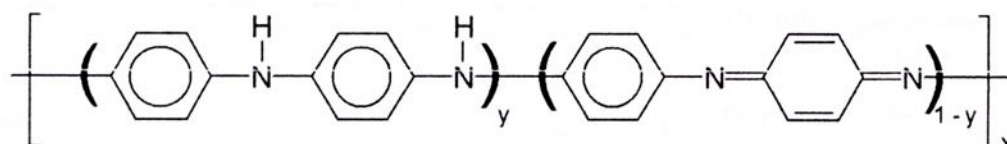


Figura 2 - Estrutura química geral da PANI.

Esta estrutura é composta por y e $(1-y)$, unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 0 e 1, passando do estado completamente reduzido (leucoesmeraldina) para $y = 1$, contendo somente nitrogênios do tipo amina, ao estado completamente oxidado (pernigranilina) para $y = 0$, contendo somente nitrogênios do tipo imina. Outros graus de oxidação para a polianilina são denominados, entre eles, o estado de oxidação esmeraldina ($y = 0,5$) é o mais importante, pois, depois de dopada

atinge os maiores valores de condutividade, entre 1 e 5 S/cm. Além da elevada condutividade elétrica, outra propriedade interessante da polianilina é exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial elétrico^[28-30]. Na Tabela 1 são apresentados três graus de oxidação da PANI.

Tabela 1 - Os três estados de oxidação da PANI: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina^[31].

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

*Os valores numéricos referem-se à absorção máxima (UV-Vis) em nm.

2.2.1- Síntese da Polianilina

A polianilina pode ser preparada pela oxidação direta do monômero anilina utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou pela oxidação eletroquímica sobre eletrodos de diferentes materiais inertes.

A síntese química pode ser feita utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes: $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KClO}_3)$ em meios ácidos (inorgânicos: $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{HClO}_4, \text{HPF}_6$; poliácidos como poli(vinil sulfônico)-PVS e poli(estireno sulfônico)-PSS e ácidos funcionalizados como, canfor sulfônico –CSA e dodecilbenzeno sulfônico –DBSA)^[32].

Utilizando-se anilina em excesso, com uma razão molar agente oxidante por monômero igual a 0,25, é possível obter uma polianilina analiticamente pura (>99%)^[32]. Este método de síntese química produz um precipitado na forma de pó verde escuro, que após caracterização foi classificado pela composição química como (ES), no qual 42% de todos os átomos de nitrogênio do polímero se encontram protonados, independentemente de serem amina ou imina. Este polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (0,1 a 0,5 M) resultando na forma (EB).

A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais menos comuns como o carbono vítreo. Uma das vantagens da síntese eletroquímica é a obtenção do polímero na forma de filmes finos. No entanto, possui a desvantagem em produzir um polímero de baixa massa molar e em menor quantidade^[33].



2.2.2- Dopagem da Polianilina

A dopagem é feita por meio de protonação do polímero na presença de um ácido, onde os átomos de nitrogênio são protonados envolvendo uma reação ácido-base resultando na formação do sal de esmeraldina.

A Figura 3 ilustra a PANI no estado isolante (EB) e no estado condutor (ES). A PANI apresenta a cor azul escura quando na forma EB e a cor verde escura quando protonada (ES).

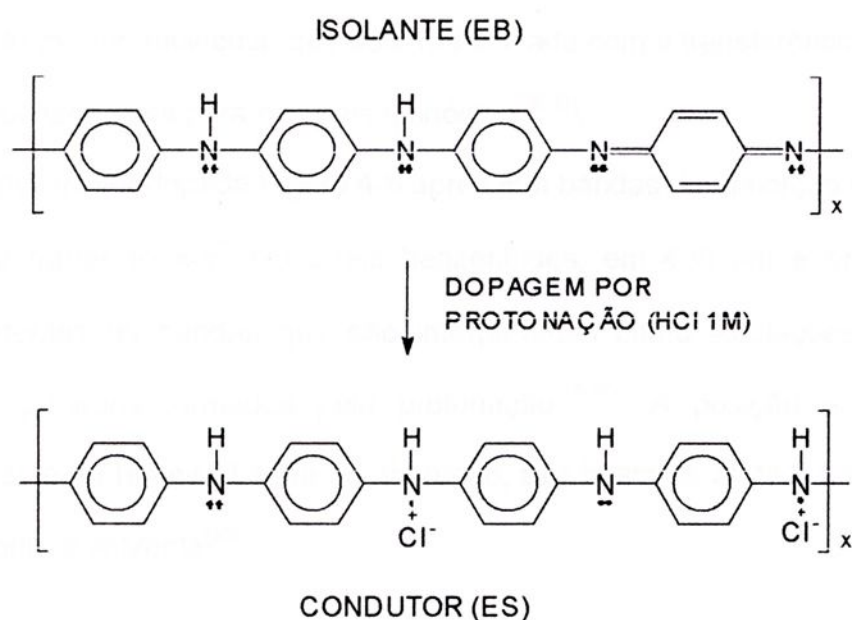


Figura 3 - Dopagem da polianilina por protonação.

Este estado dopado pode permanecer por longos períodos de exposição ao ar, a desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica de NH_4OH 0,1M^[2]. Neste processo de protonação

(dopagem) não ocorrem reações redox, portanto, o número de elétrons da cadeia não é alterado, o que difere de outros polímeros condutores. Além disso, a carga positiva resultante é acomodada em átomos de nitrogênio e não de carbono^[34].

O tipo de dopante utilizado (inorgânico ou orgânico), influencia decisivamente nas estruturas e propriedades das polianilinas (solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, etc)^[2].

A polianilina na forma (EB) apresenta duas bandas de absorção na região UV-visível, como apresenta a Figura 4-a, uma em 325 nm atribuída a transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides^[34,35] e a segunda em torno de 634 nm atribuída a transição do exciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides^[36,37].

A polianilina dopada Figura 4-b apresenta bandas de absorção em 325 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides, em 439 nm e em 860 nm, correspondentes as bandas que são interpretadas como excitações e para a banda de polarons formados pela protonação^[37-39]. A posição e a largura, principalmente da terceira banda de absorção, são bastante afetadas pelo tipo de ácido dopante e solvente^[40].

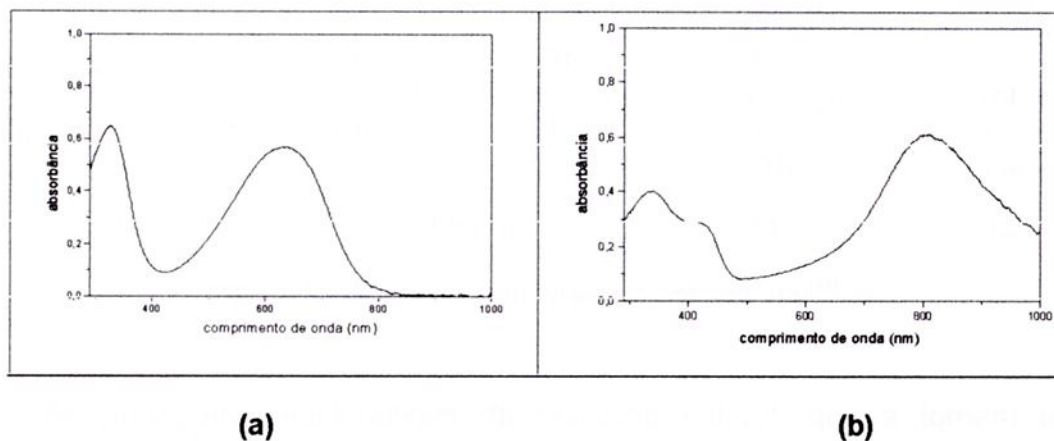


Figura 4 - a) Espectros de absorção nas regiões UV-Vis-NIR da polianilina (EB) dissolvida em NMP e **b)** da polianilina dissolvida em NMP dopada com TSA^[38].

2.3- BORRACHA NATURAL

A borracha ou elastômero exibe elasticidade, que é a capacidade que têm certos materiais de permitir grande deformação sob baixa tensão e removida a força retornar quase que instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões, em um processo reversível.

O polímero da borracha natural tem configuração química muito regular, é uma cadeia *cis*-poliisoprênica de massa molar da ordem de 200.000 g/mol. Quando a cadeia é *trans*-poliisoprênica, o produto não é borrachoso, é altamente cristalino e muito mais duro; é encontrado na gutapercha^[41]. Os poliisoprenos sintetizados pela polimerização química do isopreno (C_5H_8) usualmente contêm quatro tipos de unidades isoméricas, ilustrados na Figura 5.

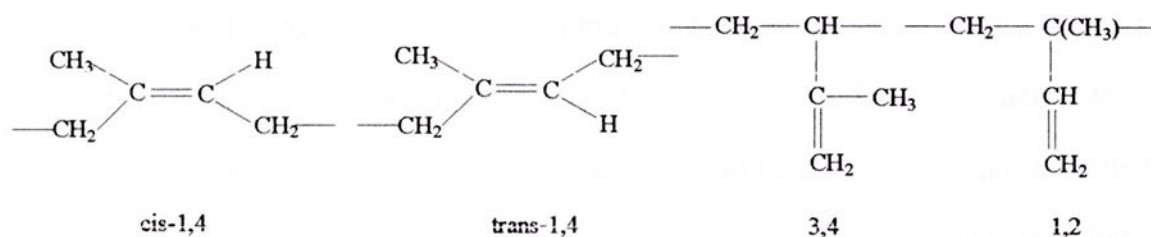


Figura 5 - Unidades estruturais do poliisopreno^[41].

As principais características da borracha natural, que a tornam uma excelente matéria-prima para setores tão variados, são: elasticidade, flexibilidade, resistência ao desgaste e à corrosão, impermeabilidade e fácil adesão a tecidos e ao aço. Entre outras aplicações, são confeccionadas de borracha natural: luvas cirúrgicas, bicos de mamadeira e chupeta, preservativos, pneus, etc.

Numerosas espécies botânicas produzem borracha. Entretanto, a única espécie que gera borracha de alta qualidade e em condições econômicas é a *Hevea brasiliensis*, a seringueira, da família das Euforbiáceas. É uma árvore de hábito ereto, podendo atingir 30 m de altura, iniciando aos 4 anos a produção de sementes e aos 6-7 anos (quando propagada por enxertia) a produção de látex. Esta pode se prolongar por 30-35 anos, com aproveitamento de madeira ao final deste período. A seringueira desenvolve-se bem em solos profundos e bem drenados, ligeiramente ácidos (pH 4,5-5,5) em altitudes de até 600 m^[42].

A borracha foi conhecida pelos europeus durante a segunda viagem de Cristóvão Colombo à América (1493-1496) onde os nativos a usavam sob a forma de bola, feita com a goma da árvore, em jogos^[43]. Somente em 1770 que o químico inglês Joseph Priestley observou a habilidade desse material em apagar (*rub out*) as marcas de lápis, denominando-a pela primeira vez de "rubber"^[44].

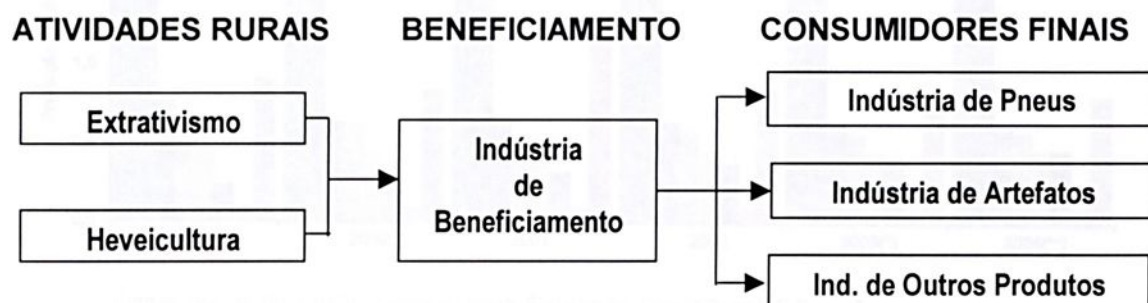
Contudo, este produto somente despertou o interesse do mundo industrializado quando em 1839, o americano Charles Goodyear descobriu, por acidente, o processo de vulcanização da borracha. Seu uso não se difundiu até que em 1888, John Boyd Dunlop projetou o primeiro pneu experimental. Por volta de 1890 o pneu já havia evoluído para um método mais moderno de montagem. Em 1894, os irmãos Michelin, na França, foram os primeiros a produzir pneus para charretes e para os primeiros automóveis em 1895^[45].

Em 1876, os ingleses levaram secretamente mais de 70 mil sementes de *Hevea brasiliensis*, cerca de 2.700 mudas obtidas foram plantadas em suas colônias asiáticas, as quais apresentavam um clima bastante similar ao da Amazônia, encontrando condições ideais para o seu desenvolvimento, de tal forma que se tornaram os maiores exportadores de borracha do mundo. Sendo assim, enquanto o sistema de produção brasileiro era o extrativismo, o asiático se baseava na exploração comercial. Esse foi o principal fator de sucesso da produção de borracha na Ásia.

O Brasil que no início do século XX detinha o monopólio da produção mundial, hoje não consegue suprir as necessidades da indústria consumidora instalada no país. O Brasil só voltou a ter esperança de ser novamente um grande produtor de borracha quando descobriu que poderia cultivar a seringueira fora da região amazônica. Com isso, a seringueira encontrou nas regiões Sudeste e Centro-Oeste do país ótimas condições de cultivo, particularmente nos estados de São Paulo, Mato Grosso e Espírito Santo. Nessas regiões, há mão-de-obra especializada e maior volume de capital para investimento em tecnologia^[46].



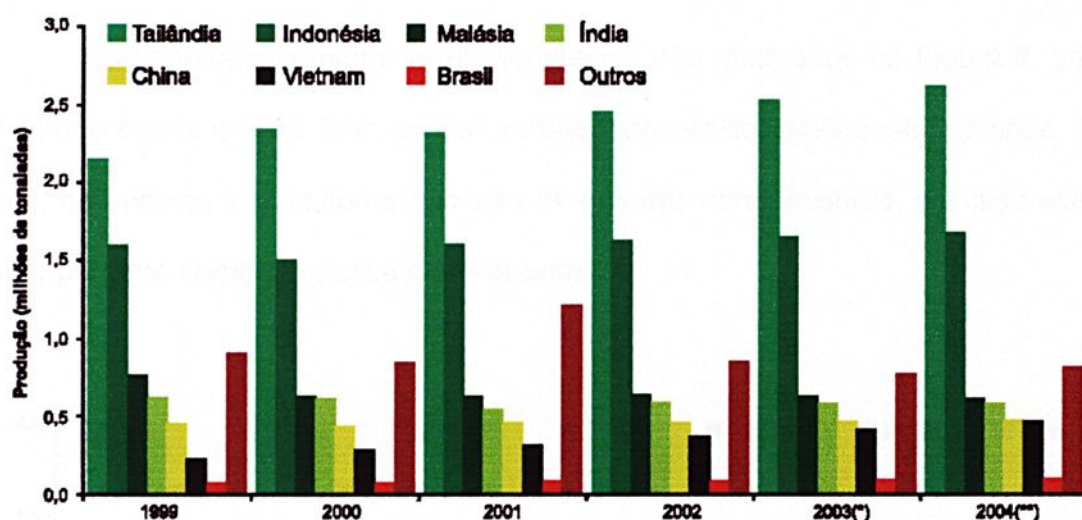
A cadeia produtiva da seringueira no Brasil tem basicamente três segmentos distintos, ilustrados abaixo:



O extrativismo é praticado na região norte, local de origem da planta, enquanto a heveicultura está presente nos estados da Bahia, Espírito Santo, Goiás, Maranhão, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Pará, Pernambuco, Paraná, Rondônia e São Paulo. As indústrias de beneficiamento estão instaladas em 10 estados e as indústrias de consumo final em 16 estados.

A produção mundial de borracha natural para o ano de 2004, ilustrada na Figura 6, foi estimada em 8,3 milhões de toneladas, onde o principal produtor continua sendo a Tailândia que colocou no mercado 2,9 milhões de toneladas, isto é, 35,2% do total. A Indonésia vem em seguida com 1,8 milhões de toneladas^[47].

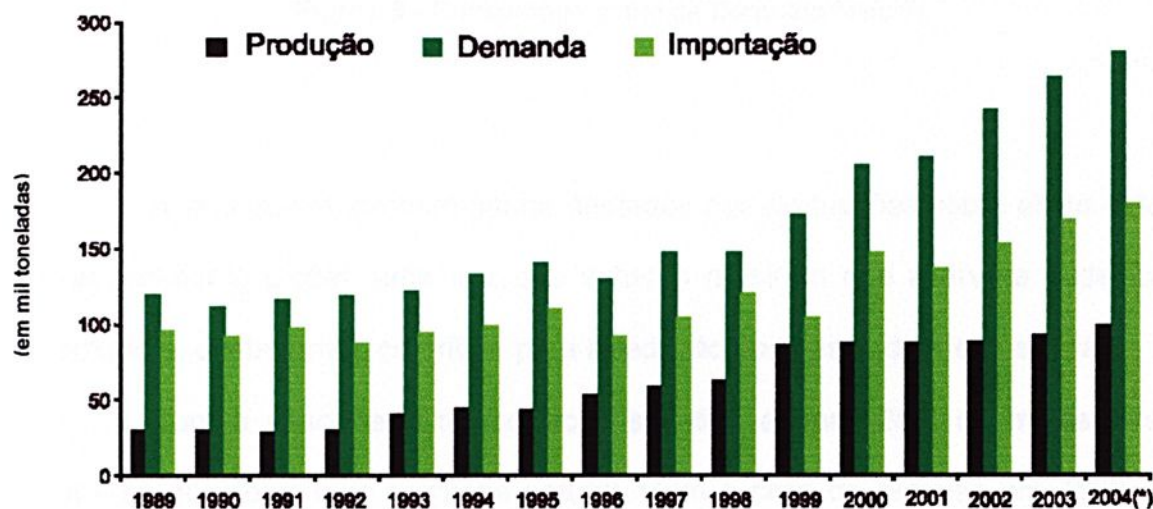
Atualmente, o Brasil ocupa o 9º lugar entre os maiores produtores de borracha natural, contribuindo com apenas 100 mil toneladas, ou seja, 1,4% da previsão de produção total em 2004^[47].



Fontes: Abiarb, Anip, IBGE, Secex e Conab-Elaboração: Conab/Sugof (*) Previsão

Figura 6 - Produção mundial de Borracha Natural.

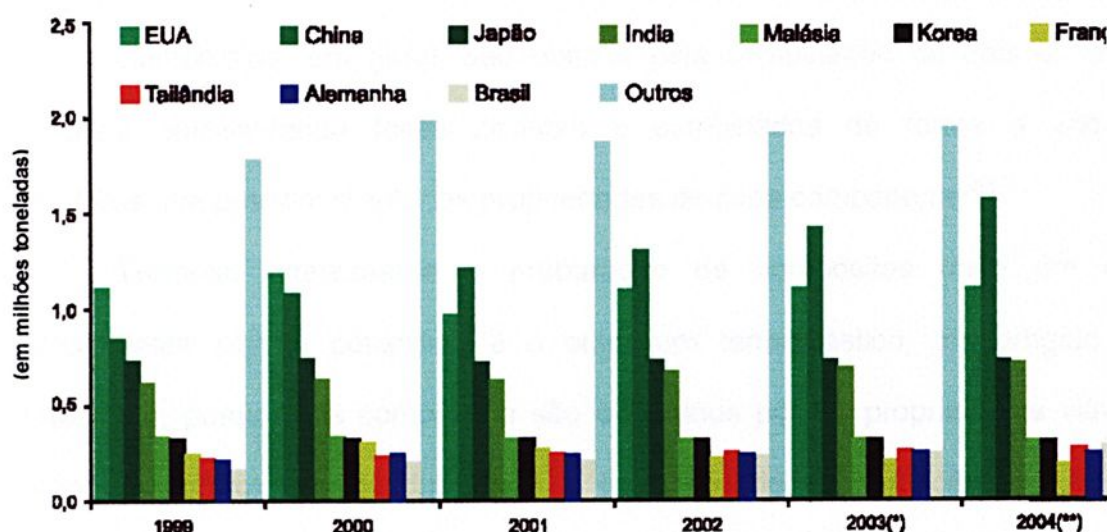
O Brasil que já foi o maior exportador de borracha natural, hoje importa cerca de 63% para o seu consumo interno. A Figura 7 indica que o Brasil é importador tradicional da borracha, fato este que vem acontecendo desde 1951^[47].



Fontes: Abiarb, Anip, IBGE, Secex e Conab-Elaboração: Conab/Sugof (*) Previsão

Figura 7 - Produção, importação e consumo brasileiros.

Os principais consumidores mundiais^[47] são mostrados na Figura 8, onde a China é o país que se destaca como maior consumidor nestes últimos anos. Em geral, os principais produtores não são os maiores consumidores, por isso existe um importante comércio dessa matéria-prima.



Fontes: Abiarb, Anip, IBGE, Secex e Conab-Elaboração: Conab/Sugof (*) Previsão

Figura 8 - Consumo mundial de Borracha Natural.

A seringueira também ganha destaque nas discussões sobre efeito estufa e aquecimento global, uma vez que estudos mostram que a árvore pode fixar carbono e, desta forma, contribuir para a redução dos gases de efeito estufa.

Com a descoberta da borracha sintética apenas 25% do mercado em 1964 se abastecia com borracha natural. Com a crise do petróleo em 1973 e a chegada dos pneus radiais, fizeram com que a borracha natural retomasse parte

do mercado chegando a 40%. Atualmente, cerca de 50% dos pneus de automóveis e 100% dos pneus de aviões, utilizam borracha natural^[44].

2.4- COMPÓSITOS CONDUTORES

Compósitos, em geral, são obtidos pela combinação de dois ou mais materiais apresentando fases distintas e combinados de forma a adquirir estruturas que possam manter as propriedades de cada componente^[48].

Torna-se interessante a preparação de compósitos onde um dos componentes seja a polianilina e o outro um termoplástico, termorrígido ou elastômero, porque tais compósitos são esperados por ter propriedades viáveis como um controle na condutividade e boas propriedades mecânicas. Ao se trabalhar com blendas ou compósitos de polímeros condutores e polímeros convencionais a condutividade encontrada é sempre menor que para o ICP puro porque a condutividade intermolecular e interdomínios fica prejudicada pela presença da matriz isolante entre as moléculas do polímero condutor.

Destaca-se a seguir alguns compósitos e blendas elastoméricas obtidos usando elastômeros e polímeros condutores.

Leyva et al.^[7] prepararam misturas condutoras por "polimerização in situ", onde a polianilina dopada com o ácido DBSA foi usada como aditivo condutor no copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS). Essas misturas mostraram valores de condutividade elétrica relativamente altos a baixas frações



em massa do complexo de PANI, como por exemplo, a mistura prensada a 130°C por 7 minutos com uma fração de 34,9% em massa do complexo de PANI apresentou uma condutividade de $6,5 \times 10^{-2}$ S/cm e as propriedades mecânicas decrescem com o incremento da quantidade de PANI-DBSA na mistura.

Compósitos condutores elétricos de borracha natural contendo negro de fumo e compostos condutivos baseados em polímeros condutores (Economer®) foram estudados por Santos *et al.*^[49]. Os compósitos foram processados a quente num reômetro de torque HAAKE e moldados por prensagem. Estes compósitos apresentaram valores de condutividade elétrica entre 10^{-7} a 10^{-1} S/cm, dependendo do tipo de negro de fumo ou composto condutivo utilizado e da quantidade destes no compósito. A análise térmica demonstrou que os compósitos são termicamente estáveis até cerca de 300°C.

Yigit *et al.*^[50] prepararam compósitos condutores de politiofeno (PTh) com borracha sintética (BS) e natural (BN) por polimerização eletroquímica. As condutividades foram medidas para os compósitos com BN e BS de acordo com a fração em massa do PTh. Para a fração de 95%, os valores de condutividade encontrados foram de 6×10^{-1} S/cm e $3,7 \times 10^{-1}$ S/cm, para os filmes de BS-PTh e BN-PTh, respectivamente.

Blendas condutoras de PANI-SBS preparadas em solução, foram estudadas por Leyva *et al.*^[51]. A PANI-DBSA usada no referido trabalho foi obtida via polimerização por emulsão e apresentou um valor de condutividade de aproximadamente 4 S/cm e um grau de protonação de 65% como observado pela técnica de raios X e XPS. Filmes de blendas contendo pouca quantidade de PANI-



DBSA (2 wt%) exibiram boa transparência e uma condutividade de aproximadamente 10^{-10} S/cm. Blendas contendo 7 wt% de PANI-DBSA apresentaram ainda uma boa transparência com condutividade elétrica na faixa de 10^{-2} S/cm.

Compósitos de borracha natural e negro de fumo para sensores de pressão^[52] foram preparados por *casting*. Filmes com espessura de 0,5 mm foram obtidos para compósitos com proporções de BN/NF de: 95/5; 90/10; 85/15; 80/20 e 75/25 wt%. A condutividade elétrica variou de 10^{-11} para 10^{-2} S/cm dependendo da porcentagem de NF no compósito.

Mantovani et al.^[53] prepararam blendas de PANI com a borracha termoplástica estireno-etileno/butadieno-estireno - SEBS por mistura das soluções de PANI-CSA/m-cresol e SEBS/xileno. Para a composição de PANI-CSA (5,6%) na blenda a condutividade alcançada foi de, aproximadamente, 5,0 S/cm.

Faez et al.^[54] estudaram as condições de preparo e as características mecânicas, elétricas e morfológicas de blendas vulcanizadas de PANI-TSA com o elastômero EPDM por mistura mecânica. Os resultados mostraram que a concentração de PANI-TSA e o controle nas condições de preparo possibilitam a produção de materiais condutores vulcanizados com propriedades elastoméricas. A condutividade máxima alcançada foi da ordem de 10^{-6} S/cm.

Barra et al.^[55] prepararam blendas de PANI-DBSA/SEBS e PANI-DBSA/SSEBS. Primeiramente, a PANI-DBSA foi obtida via emulsão. O elastômero SEBS foi quimicamente modificado por meio do processo de sulfonação, originando o SSEBS, visando promover altos níveis de compatibilidade do elastômero com o polímero condutor. As blendas foram preparadas por *casting*,

onde, soluções de PANI-DBSA (2% wt/vol.) e elastômeros SEBS e SSEBS (10% wt/vol.) em clorofórmio, foram preparadas separadamente e depositadas sobre lâminas de vidro. A dispersão de grãos de PANI-DBSA na matriz sulfonada SSEBS foi realçada devido à interação Coulombica^[55]. Conseqüentemente, valores mais elevados da condutividade elétrica (medida pelo método de quatro pontas) foram conseguidos. Concentrações com 20 wt% de PANI podiam conduzir à condutividade elétrica das blendas de SSEBS/PANI-DBSA perto de 1,2 S/cm.



CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS

3.1.1- Reagentes

O monômero anilina foi adquirido da Sigma e utilizado após destilação sob vácuo. Os reagentes $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck P.A.), HCl (Synth P.A.), NH_4OH (Merck P.A.), NMP (Vetec P.A.), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ sal (Aldrich P.A.), foram utilizados conforme recebidos. O ácido dodecilbenzeno sulfônico: (DBSA) foi preparado no laboratório.

3.1.2- Preparação do Ácido Dodecilbenzeno sulfônico (DBSA)

O ácido DBSA foi preparado no laboratório por meio da troca iônica do íon Na^+ pelo H^+ e para tal utilizou-se a resina catiônica AMBERLITE IR – 120 da Synth. Primeiramente, a resina catiônica foi tratada com solução de HCl 1M por 24 horas sob agitação contínua. O ácido então, foi retirado por derramamento e a resina catiônica foi lavada com água destilada para retirar o excesso de ácido.



À resina foi adicionado o sal ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$) dissolvido em água com agitação contínua por mais 24 horas. Ao término deste tempo, por filtração simples, obteve-se o ácido DBSA com pH 1.

3.1.3- Borracha Natural

A borracha natural utilizada 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) através de incisão feita em seu caule (Figura 9), obtendo-se o látex, o qual foi estabilizado pela adição de amônia e armazenado em geladeira a, aproximadamente, 5°C.



Figura 9 - Seringal e a extração do látex pelo processo de sangria.

3.1.4- Purificação do látex

Ao látex foi misturada uma solução aquosa a 5,5% de lauril sulfato de sódio e então centrifugado a 12.500 rpm por 50 minutos a 10°C.

3.1.5- Preparação do látex

3.1.5.1- Látex purificado e sem purificar

Uma parte do látex colhido foi purificada (item 3.1.4) e o restante foi utilizado sem prévia purificação. A Figura 10 ilustra o esquema para a obtenção das amostras de látex purificado e sem purificar.

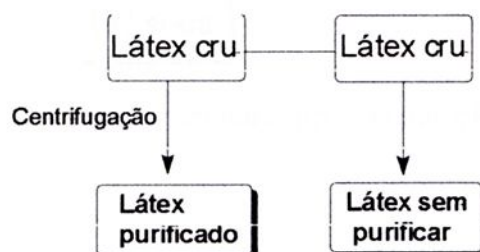


Figura 10 - Diagrama ilustrando a obtenção do látex purificado e sem purificar.

3.1.5.2- BN seca

A fase isoprenóide obtida do látex cru, após a centrifugação, foi coagulada com acetona, lavada com água para retirar o excesso de lauril sulfato de sódio, seca em estufa com circulação de ar a 60°C por 48h. O procedimento utilizado para a preparação da BN seca está ilustrado na Figura 11.

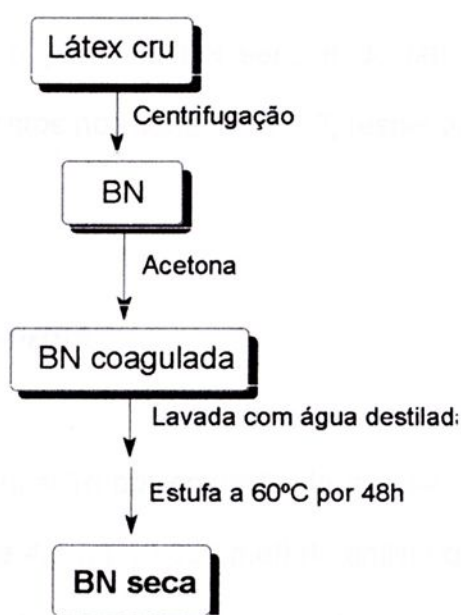


Figura 11 – Diagrama esquemático para a obtenção da BN seca.

3.1.6- Preparação dos compósitos

Os compósitos foram obtidos por polimerização em emulsão. A polimerização da anilina foi feita na presença da BN, toluol e do ácido dodecilbenzeno sulfônico. O oxidante usado foi o persulfato de amônio dissolvido

em água. Várias condições de síntese foram testadas, sendo que o melhor resultado obtido foi manter a polimerização sob agitação mecânica à temperatura entre 0 e 2°C, para isto, um sistema constituído por um agitador mecânico e um béquer, contendo a emulsão, imerso em um recipiente de alumínio com gelo, foi montado dentro de uma geladeira. Após 24 horas de agitação foi finalizado o tempo de polimerização, a emulsão então, foi desestabilizada pela adição de acetona. O precipitado foi filtrado, lavado com acetona e seco a vácuo por 2 horas. Os compósitos obtidos a partir da BN seca e do látex cru (sem centrifugar e centrifugado) serão descritos nos itens 4.1 e 4.2, respectivamente.

3.1.7- Síntese da PANI-DBSA

Para a polimerização por emulsão da anilina^[56,57] foram utilizados, 24,5 g (0,075 mol de DBSA) e 4,7 mL (0,051 mol) de anilina dissolvidos em 250 mL de tolueno sob agitação. A temperatura foi mantida entre 0-2°C e logo após, uma solução aquosa contendo 4,68g do oxidante persulfato de amônio, foi vagarosamente adicionada à emulsão. Ao final da polimerização de 24 horas, adicionou-se metanol para que ocorresse a precipitação da PANI. O precipitado em forma de pó de cor verde escuro foi filtrado e lavado novamente com metanol e deixado sob vácuo dinâmico à temperatura ambiente por 2 horas. A Figura 12 ilustra um diagrama esquemático da síntese.



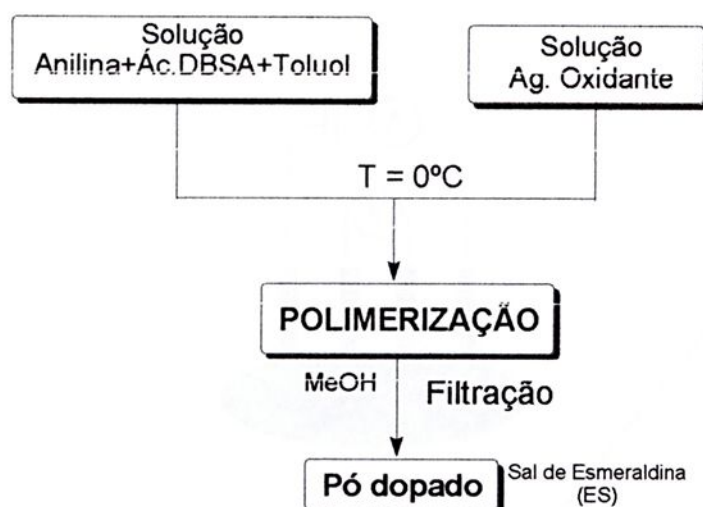


Figura 12 - Diagrama esquemático da síntese PANI-DBSA por emulsão.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1- Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica dos filmes da borracha e dos compósitos foram realizadas por meio dos métodos de duas e quatro pontas. Como descritos a seguir.

3.2.1.1- Método de Quatro Pontas

No método de quatro pontas, a amostra é mantida sob pressão em um sistema de quatro pontas dispostas em linha como mostra a Figura 13.

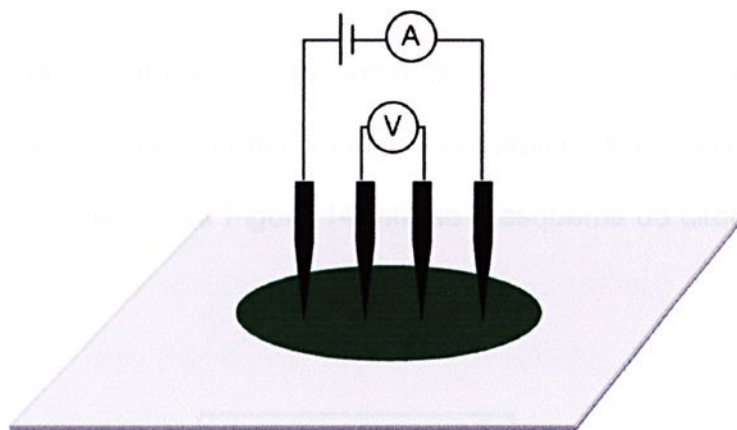


Figura 13 - Método de quatro pontas para medida da condutividade elétrica dos filmes.

A medida consiste na aplicação de uma corrente elétrica na faixa de 10nA a 1mA entre os terminais externos e a voltagem é medida entre os terminais internos, sendo a condutividade elétrica calculada pela equação 1^[58]:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{C}{d} \quad (1)$$

onde I é a corrente elétrica aplicada, V é a diferença de potencial medida, d é a espessura da amostra e C uma constante que depende da largura, comprimento e espessura da amostra e da distância entre as pontas. Neste trabalho o valor da constante foi de 0,22. 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 consiste em aplicar uma tensão sobre a amostra que está em contato com dois eletrodos metálicos, e medir a corrente que circula no circuito externo. Na Figura 14 tem-se o esquema do circuito utilizado no método descrito.

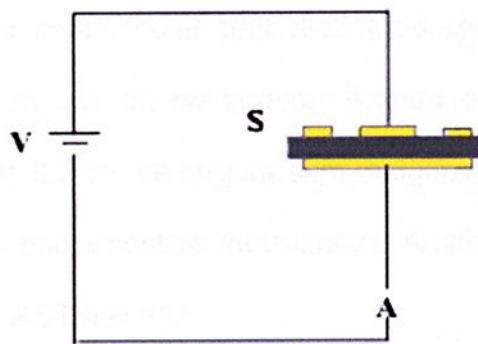


Figura 14 - Esquema de medida do método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro e S a amostra.

A condutividade elétrica σ é calculada pela equação 2:

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

sendo:

I = corrente elétrica

A = área da amostra metalizada

L = espessura da amostra

V = diferença de potencial

3.2.2- Metalização das Amostras

Para as medidas de condutividade elétrica pelo método de duas pontas, as amostras foram metalizadas com ouro em ambas as faces, para evitar oxidação, por evaporação em vácuo de aproximadamente 10^5 Torr. A evaporadora utilizada foi fabricada pela Cooke vacuum products - modelo CVE 301 ESP. Em uma das faces da amostra a área metalizada em forma circular foi de aproximadamente 2 cm^2 . Na outra face, uma área circular centralizada de aproximadamente $0,28 \text{ cm}^2$ e o anel de guarda com $0,2 \text{ cm}$ de largura, ficando entre estas duas regiões metalizadas um "gap" de $0,2 \text{ cm}$ de largura sem metalizar. Na Figura 15, tem-se o esquema representativo das amostras metalizadas. As dimensões utilizadas estão de acordo com a norma ASTM D 257.

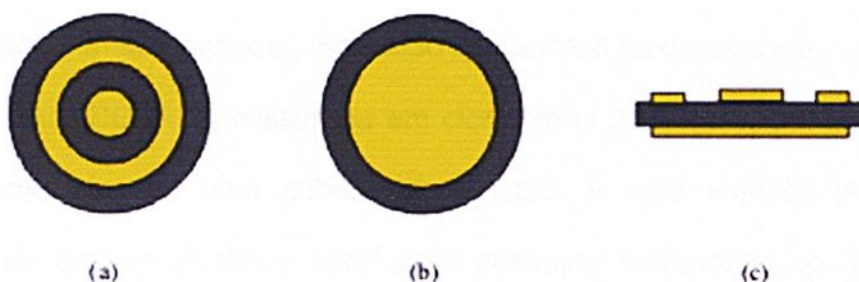


Figura 15 - Metalização das amostras: a) com anel de guarda, b) sem anel de guarda e c) perfil da amostra.

3.2.3- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram feitas em um sistema da TA Instrument modelo MDSC 2920 na faixa de temperatura de -100°C a 200°C com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

3.2.4- Espectroscopia na Região do Visível

Os espectros de UV-Vis-NIR para os compósitos PANI-DBSA/BN e para a PANI-DBSA, nas formas dopada e não dopada, foram obtidos por meio do espectrofotômetro marca VARIAN modelo CARY na faixa de 1100 a 300 nm. Para isso, o compósito foi dissolvido em toluol 2,5% (m/v) e a solução depositada sobre uma lâmina de quartzo. Feita a medida, a mesma lâmina com a amostra dopada foi deixada em solução de (NH_4OH 0,1M) por 48 horas. O filme de cor verde passou a apresentar a cor azul, indicando que a PANI foi desdopada.

A PANI-DBSA foi dilssolvida em clorofórmio 2,5% (m/v) por 24 horas e a solução colocada em uma cubeta de quartzo. A esta solução adicionou-se hidróxido de amônio (0,1M) e NMP para desdopar e dissolver por completo a PANI, respectivamente, sob agitação por 48 horas. A solução de cor azul foi transferida para uma cubeta de quartzo para a análise de UV-Vis-NIR.



3.2.5- 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} . Para esta técnica, os compósitos foram analisados na forma de filme. Para isso, o compósito foi dissolvido em toluol 2,5% (m/v) e depositado sobre a superfície da pastilha de KBr previamente preparada e levada ao dessecador sob vácuo dinâmico até atingir massa constante. Para a PANI-DBSA, a medida de espectroscopia na região do infravermelho foi feita em amostra na forma de pó. As pastilhas foram feitas misturando o pó com o KBr na proporção 200/1.

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

3.2.6- Microscopia Óptica (MO)

As amostras foram preparadas dissolvendo-se os compósitos em toluol 2,5% (m/v) e as soluções depositadas sobre lâminas de vidro (Figura 16) e observadas em microscópio óptico JENAVAL, utilizando uma webcam Creative Labs INC, modelo PD1130, usando ampliações entre 100x e 200x.

As fotografias foram feitas por meio de uma máquina fotográfica marca SONY modelo 43P.



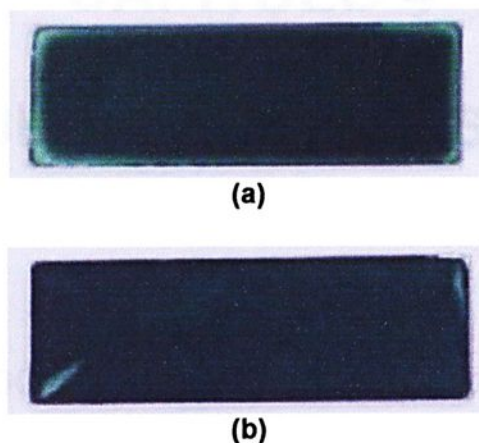


Figura 16 - Fotografia dos Filmes dos compósitos PANI-DBSA/BN 2,5% (m/v) em toluol sobre lâminas de vidro. a) P2 e b) P5.

3.2.7- Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de marca RIGAKU-ROTOFLEX modelo RV-200B com comprimento de onda característico do Cu, $K\alpha$ igual a 1,54 Å, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 35°. As amostras analisadas estavam na forma de filmes.

3.2.8- Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento NETZSCH modelo TG209 no intervalo de 15°C a 650°C, à razão de aquecimento de 10°C/min., usando nitrogênio como gás de arraste.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS COM BN SECA

A síntese foi preparada utilizando-se a BN seca dissolvida em toluol a 5%. Posteriormente, esta solução de borracha foi adicionada à solução de anilina previamente destilada juntamente com o ácido DBSA, sob agitação constante. Após 5 horas de agitação foi adicionado à emulsão o oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. A Figura 17 apresenta um esquema básico do método no qual os melhores compósitos PANI-DBSA/BN foram obtidos.



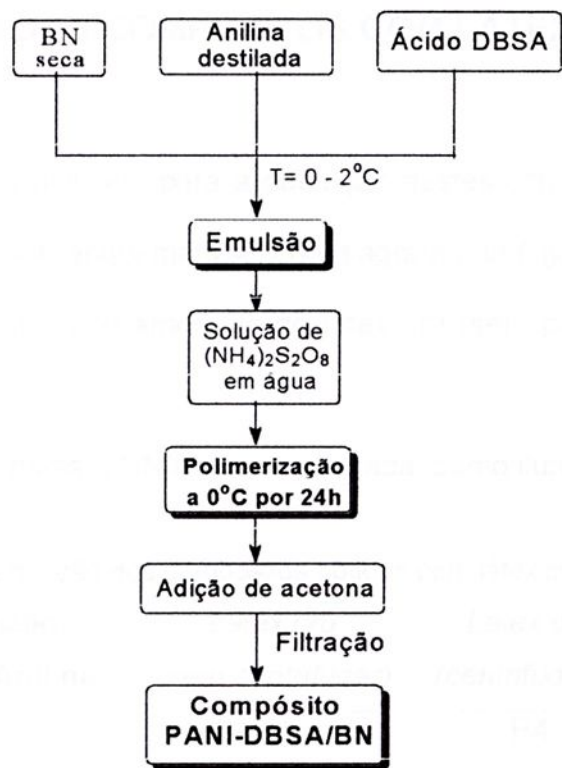


Figura 17 - Diagrama esquemático da síntese química dos compósitos PANI-DBSA/BN.

Compósitos de PANI-DBSA/BN foram obtidos para as seguintes condições de polimerização: razão BN/anilina = 1,5; 3,0 e 4,0. Na Tabela 2 tem-se a classificação para estes compósitos.

Tabela 2 - Classificação dos compósitos obtidos com BN seca por emulsão.

Razão BN/Anilina	BN Seca dissolvida em toluol
1,5	B1
3,0	B2
4,0	B3

4.2 - OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS COM LÁTEX CRU

O procedimento utilizado para a obtenção destes compósitos foi o mesmo utilizado no item anterior, esquematizado no diagrama da Figura 17, sendo que no lugar da BN seca, utilizou-se amostras de látex cru (sem purificar e purificada), item 3.1.5.1.

A razão (% em massa) BN/anilina foi variada, como ilustra a Tabela 3.

Figura 18- Prensa utilizada para a obtenção dos filmes dos compósitos

Tabela 3 - Classificação dos compósitos obtidos com látex cru por emulsão.

Razão: BN/Anilina	Látex cru (sem centrifugar)	Látex cru (centrifugado)
1,5	P1	P4
3,0	P2	P5
4,0	P3	P6

Figura 19 - Fotos dos filmes dos compósitos P1, P2, P3, P4, P5 e P6 obtidos

4.3 - OBTENÇÃO DOS FILMES

4.3.1 - Compósitos

Os filmes dos compósitos foram preparados em uma prensa hidráulica, MA – 098 (Figura 18), à temperatura de 100°C por 5 minutos, a uma pressão de 9,6 MPa, através da prensagem do precipitado, obtido após a filtração, colocando-o entre filmes de Kapton. A Figura 19 ilustra as fotos dos filmes obtidos.

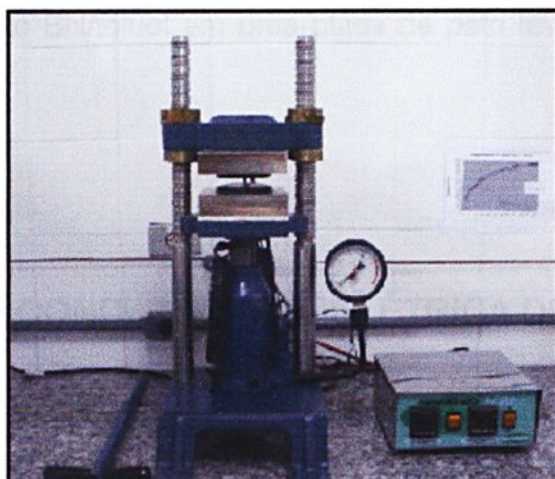


Figura 18 - Prensa utilizada para a obtenção dos filmes dos compósitos.

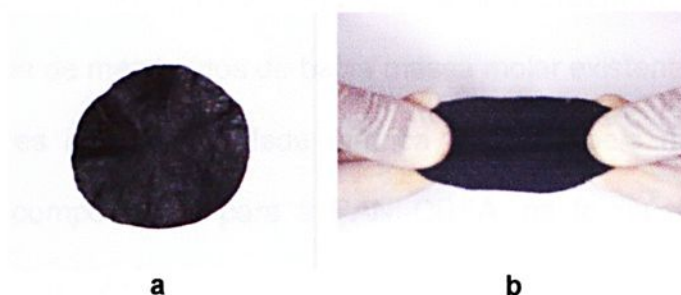


Figura 19 - Filmes obtidos do compósito PANI-DBSA/BN: a) em repouso e b) estirado.

4.3.2 - Borracha

Para a preparação dos filmes da borracha não purificada, o látex cru coagulado com acetona (borracha coagulada) foi colocado entre folhas de Kapton e prensado a uma temperatura de 65°C por 5 minutos e uma pressão de 9,6 MPa.

Para obtenção de filmes de borracha purificada, o látex cru purificado foi coagulado com acetona, deixado secar na estufa a 60°C por 24 horas, obtendo-se a BN seca. O filme foi preparado dissolvendo-se a BN a 5% (m/v) em toluol,

depositando a solução BN/toluol em uma placa de petri levando à estufa por 24 horas a 60°C.

4.4 - MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES

A condutividade elétrica medida pelo método de duas pontas para as amostras de borrachas (não purificada e purificada) foram da ordem de 10^{-14} e 10^{-15} S/cm, respectivamente. Esta diferença, de uma ordem de grandeza, ocorre devido à influência de metabólitos de baixa massa molar existentes no látex cru.

Os valores de condutividade elétrica medidos pelo método de quatro pontas para os compósitos e para a PANI-DBSA, na forma de pastilha, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de condutividade elétrica para compósitos PANI-DBSA/BN.

Amostras	Condutividade (S/cm)	Desvio Padrão (S/cm)
B1	$5,6 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-2}$
B2	$2,4 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$
B3	$7,3 \times 10^{-4}$	$7,8 \times 10^{-5}$
P1	$4,0 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$
P2	$2,9 \times 10^{-2}$	-
P3	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-5}$
P4	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$
P5	$8,8 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$
P6	$5,7 \times 10^{-5}$	$7,8 \times 10^{-6}$
PANI-DBSA	1,62	-

Observa-se que a condutividade aumentou em função da diminuição da razão BN/anilina para todas as amostras. O compósito B1 foi o que apresentou o maior valor de condutividade elétrica, entretanto, sua propriedade mecânica deixou a desejar, apresentando menor elasticidade. Os compósitos obtidos com látex cru foram os que apresentaram os maiores valores de condutividade e melhores propriedades mecânicas, verificadas manualmente. Sabe-se que no látex puro estão presentes íons em quantidades traços tais como Mg^{2+} , K^+ e Cu^{2+} , aminoácidos, proteínas, que podem apresentar cargas elétricas dependendo do pH do meio e finalmente os fosfolipídios, espécie presente em grande quantidade, podendo representar até 0,8% em massa do látex. O ácido fosfórico, ionizado, produz uma região altamente carregada na molécula, podendo ser a responsável mais importante pela condutividade do látex puro. Sendo assim, para os compósitos, este aumento de condutividade pode ser atribuído a maior dopagem da PANI que ocorre na síntese, devido à presença de ácidos além do ácido DBSA^[59].

Para os compósitos cuja razão molar é igual a 4,0, os filmes apresentaram-se pouco pegajosos. Os compósitos com a razão BN/anilina = 3,0 foram os que apresentaram melhores resultados, reunindo boa propriedade mecânica (podendo ser estirado mais de 300%) como é ilustrado na Figura 20 e condutividade relativamente alta, atingindo a ordem de 10^{-2} S/cm, cerca de duas ordens de grandeza menor do que a obtida para a PANI-DBSA na forma de pastilha. Estes compósitos (B2, P2 e P5) foram então estudados mais detalhadamente, como apresentado no decorrer deste trabalho.

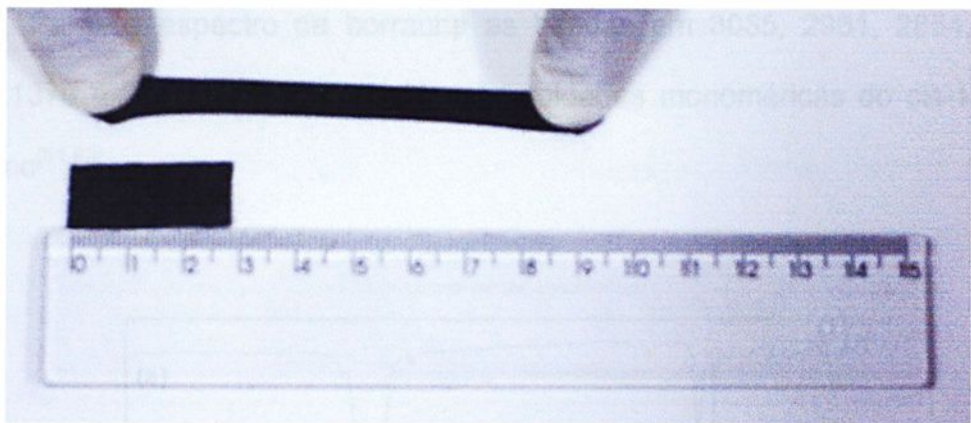


Figura 20 - Fotografia do filme não estirado e estirado do compósito PANI-DBSA/BN (BN/anilina = 3,0).

4.5 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A Figura 21 apresenta os espectros na região do infravermelho da BN pura, PANI-DBSA e do compósito PANI-DBSA/BN. Verifica-se que o espectro de FTIR da PANI-DBSA apresentou bandas de absorção, características da PANI^[60] em seu estado dopado, as quais estão ilustradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Bandas de absorção características da PANI-DBSA no Infravermelho^[60].

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
1465	Estiramento do C=C nos anéis benzenóides
1297	Estiramento da ligação C-N da amina secundária
1120	Deformação C-H da estrutura N=Q=N e B-N ⁺ H-B
1004 e 1033	Estiramento S=O
1128	Estiramento simétrico SO ₂
1159	Estiramento SO ₃



Para os espectro da borracha as bandas em 3035, 2961, 2854, 1664, 1448, 1376 e 836 cm^{-1} são atribuídas às unidades monoméricas do cis-1,4-poliisopreno^[61,62].

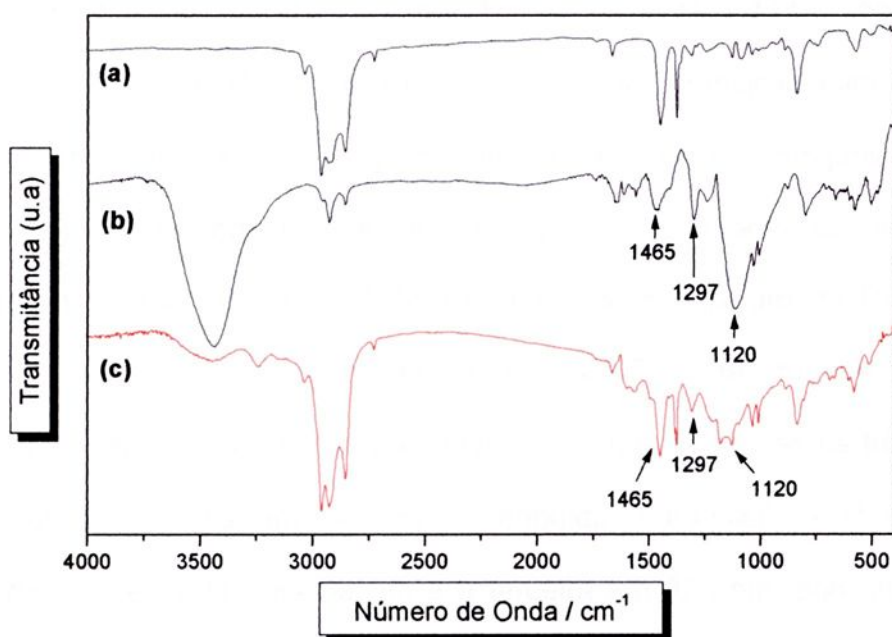


Figura 21 - Espectros de FTIR: **a)** BN pura, **b)** PANI-DBSA e **c)** do compósito PANI-DBSA/BN.

4.6 - ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS-NIR

A espectroscopia na região do ultravioleta 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 interação das moléculas com a radiação eletromagnética na região do UV-Vis caracteriza-se por uma absorção de energia que provoca uma mudança no estado eletrônico da molécula, que ocorre quando um elétron (ligante ou não ligante) de um orbital molecular ocupado é excitado para um orbital molecular de energia superior (orbital antiligante, π^* ou σ^*)^[63]. Os derivados do benzeno, como o toluol, absorvem na região entre 180 nm e 282 nm (transição eletrônica $\pi-\pi^*$ aromático)^[64] não interferindo na região de interesse no estudo com polianilinas.

Antes de se observar e analisar o comportamento de filmes dos compósitos na região do UV-Vis-NIR, foi analisado o espectro da PANI-DBSA (Figura 22), obtida por polimerização em emulsão^[56,57], nas formas dopada e desdopada. O espectro obtido para a PANI-DBSA dopada apresenta três bandas de absorção, a primeira em 340 nm é atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides, a segunda em 430 nm e a terceira em 820 nm, são atribuídas à presença de polaron formada pela protonação^[65-68].

A PANI-DBSA desdopada apresentou duas bandas de absorção, uma em 325 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides e a segunda em 634 nm atribuída à transição do exciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os quinóides^[69].



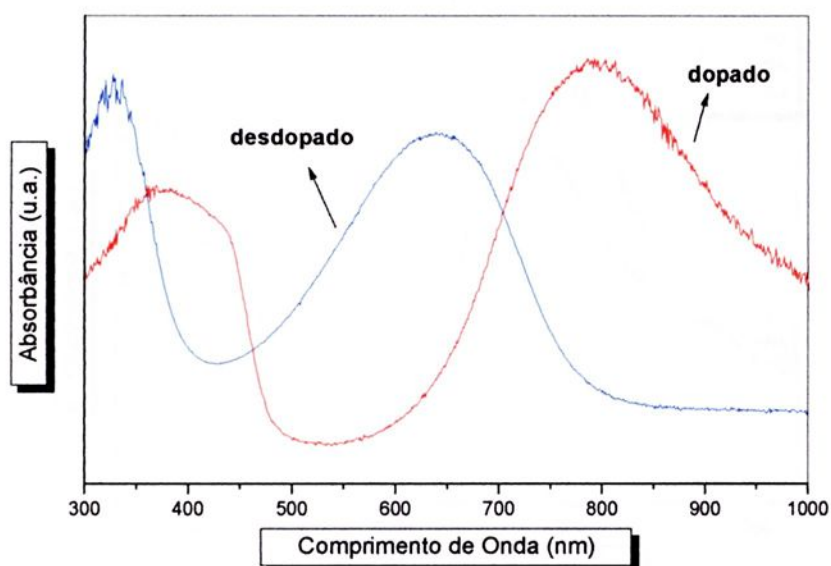


Figura 22 - Espectros de UV-Vis-NIR da PANI-DBSA dopada e desdopada.

Na Figura 23 tem-se os espectros de absorção na região UV-visível-NIR para os compósitos P2, P5 e B2 dopados. Para as três amostras, a primeira banda de absorção aparece em 340 nm e a segunda em 430 nm, a terceira aparece em 810 nm, 790 nm e 760 nm, respectivamente. Estas duas últimas bandas estão relacionadas com a condutividade devido ao processo de dopagem.

Na Figura 24, tem-se os espectros de UV-Vis-NIR dos compósitos P2, P5 e B2 desdopados, os quais apresentam duas bandas de absorção, uma em 325 e a segunda em 590 nm.

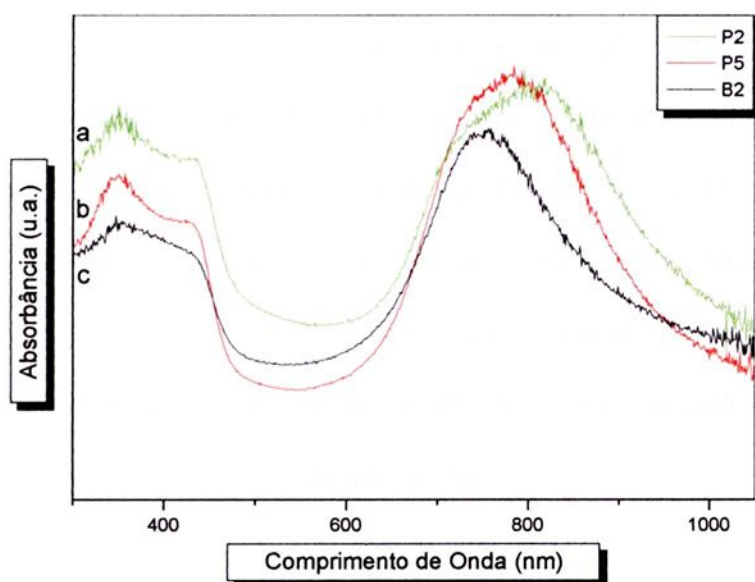


Figura 23 - Espectros de UV-Vis-NIR dos compósitos dopados: a) P2, b) P5 e c) B2.

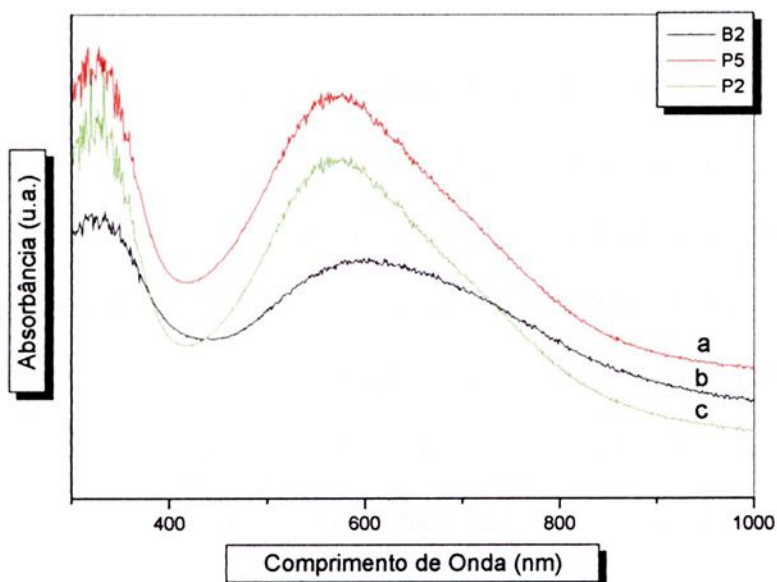


Figura 24 - Espectros de UV-Vis-NIR dos compósitos desdopados: a) P5, b) B2 e c) P2.

Com base nestes resultados verifica-se que as bandas de absorção presentes no espectro da PANI-DBSA dopada e desdopada, também são encontradas nos espectros dos compósitos P2, P5 e B2. Sendo assim, para as amostras dopadas, este resultado mostra que ocorreu a formação de polianilina e que esta é a responsável pelo alto valor da condutividade do compósito. E para as amostras desdopadas os resultados mostram que os compósitos perdem sua condutividade quando na presença de uma base.

4.7- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Analizou-se o comportamento da transição vítrea em filmes de borracha e dos compósitos.

A temperatura de transição vítrea T_g ocorreu por volta de -61°C e nenhuma variação da T_g foi observada tanto para as borrachas purificada bem como sem purificar como mostram a Figura 25 e a Figura 26. Este resultado mostra que os componentes de baixa massa molar não interferem na T_g . Para os compósitos também não houve variação na temperatura de transição vítrea, indicando que a PANI-DBSA forma uma fase discreta no compósito e que também quando da polimerização não ocorre degradação da borracha, pelo menos perceptível pela técnica de DSC.



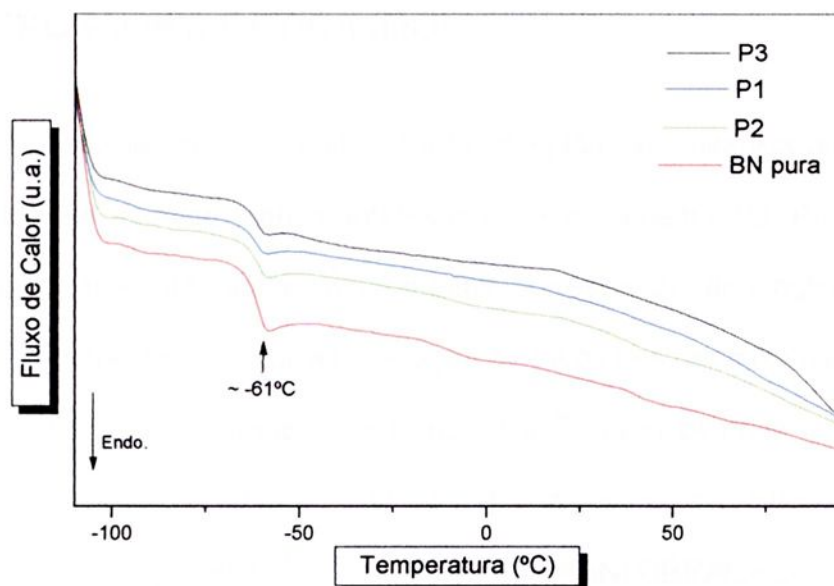


Figura 25 - Curvas de DSC para os compósitos PANI-DBSA/BN (sem purificar) e para a borracha (sem purificar).

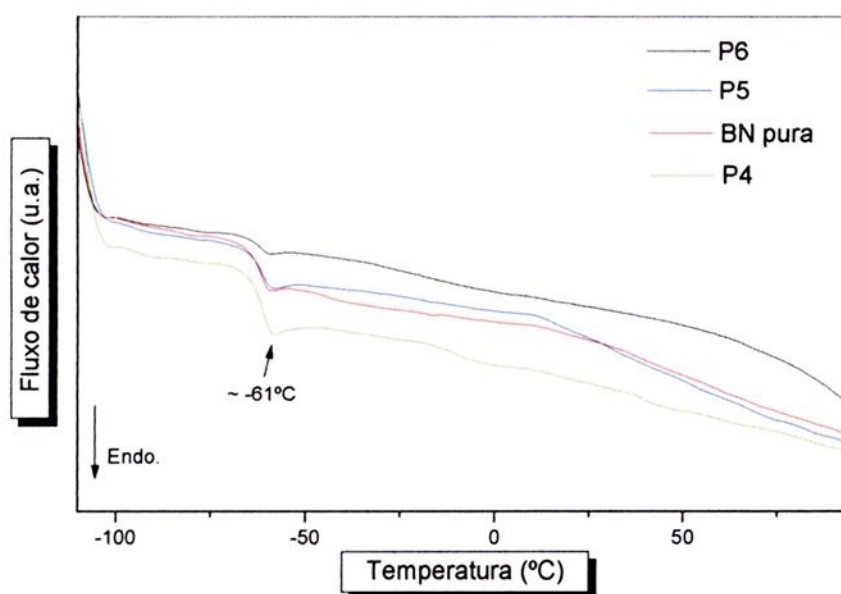


Figura 26 - Curvas de DSC para os compósitos PANI-DBSA/BN (purificados) e para a borracha natural (purificada).

4.8- MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A morfologia dos compósitos foi investigada por microscopia óptica. Na Figura 27 tem-se as micrografias obtidas para os compósitos P2, P4, P5 e P6. A região escura presente nestas micrografias corresponde aos aglomerados da PANI-DBSA revelando uma típica separação de fases nos compósitos. Resultados semelhantes foram encontrados por Barra et al.^[55] para blendas condutoras do copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno - estireno (SEBS) dopado com PANI-DBSA e por Leyva et al.^[51] para blendas de PANI-DBSA/SBS. Os resultados encontrados em nossa análise de MO estão em concordância com os resultados obtidos com a técnica de DSC discutida anteriormente, onde foi sugerido que a PANI-DBSA forma uma fase discreta no compósito.

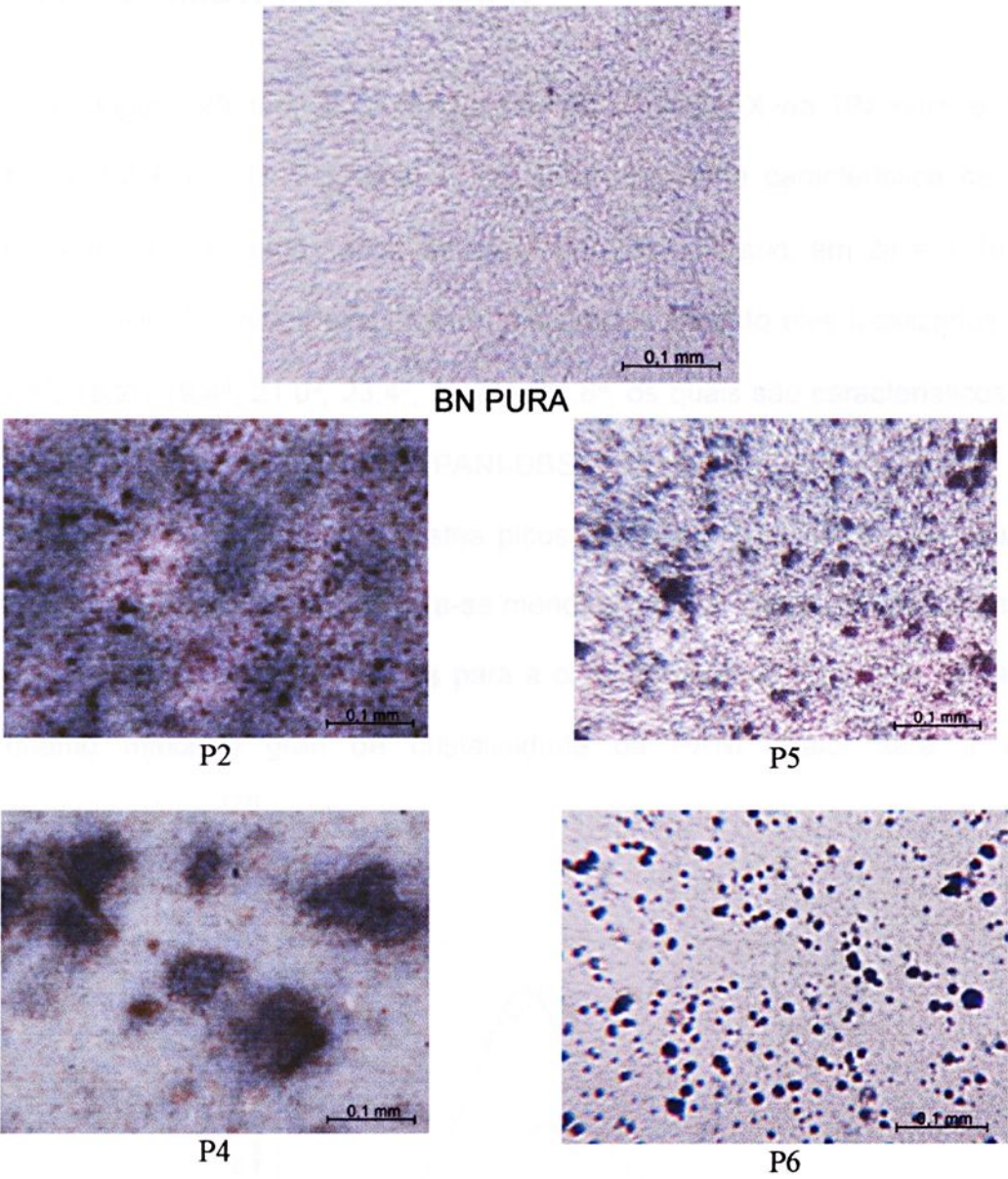


Figura 27- Micrografias ópticas da BN pura e dos compósitos PANI-DBSA/BN.

4.9- DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na Figura 28 têm-se os difratogramas de raios X da BN pura e dos compósitos P2 e P5. O diagrama da BN pura apresenta característica de um polímero amorfo, com uma banda de espalhamento centrado, em $2\theta = \sim 18,5^\circ$. Para o compósito P2 vários picos foram observados estando eles localizados em $2\theta = 7,8^\circ, 18,2^\circ, 19,4^\circ, 21,0^\circ, 23,4^\circ, 28,9^\circ$ e $31,6^\circ$, os quais são característicos da PANI-DBSA^[70], indicando que a PANI-DBSA forma uma fase discreta no compósito. Para o compósito P5, estes picos aparecem com baixa intensidade, indicando que a PANI-DBSA encontra-se menos cristalina. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos para a condutividade elétrica, pois, sabe-se que quanto maior o grau de cristalinidade da PANI, maior será a sua condutividade elétrica^[22].

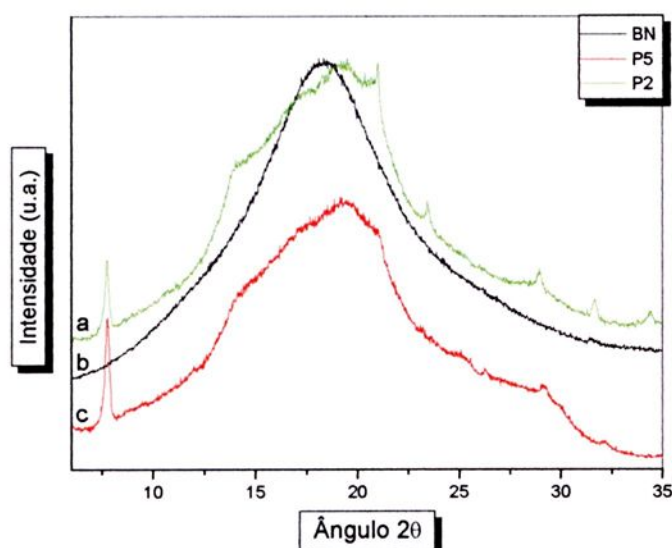


Figura 28 - Difratogramas de raios X dos filmes: a) compósito P2; b) BN pura e c) compósito P5.

4.10- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os resultados obtidos das análises de TGA para as amostras de BN seca purificada e da borracha não purificada, estão na Figura 29. A borracha não purificada apresentou duas etapas de perda de massa no intervalo de 30 a 280°C. A primeira tendo um máximo por volta de 96°C e a segundo por volta de 240°C com perdas de aproximadamente 1% e 7%, respectivamente, que são atribuídos à eliminação de água e compostos voláteis^[71-73]. Uma intensa perda de massa é observada a partir de 310°C com um máximo em torno de 350°C, de aproximadamente 97%, atribuída à degradação estrutural do polímero. Para a borracha seca, é observada uma perda de massa a partir de 200°C, tendo um máximo em 356°C. A centrifugação elimina em grande parte os compostos de baixa massa molar.



Figura 29 - Curvas de TGA a 5°C/min obtidas para as amostras de BN seca purificada e borracha não purificada.

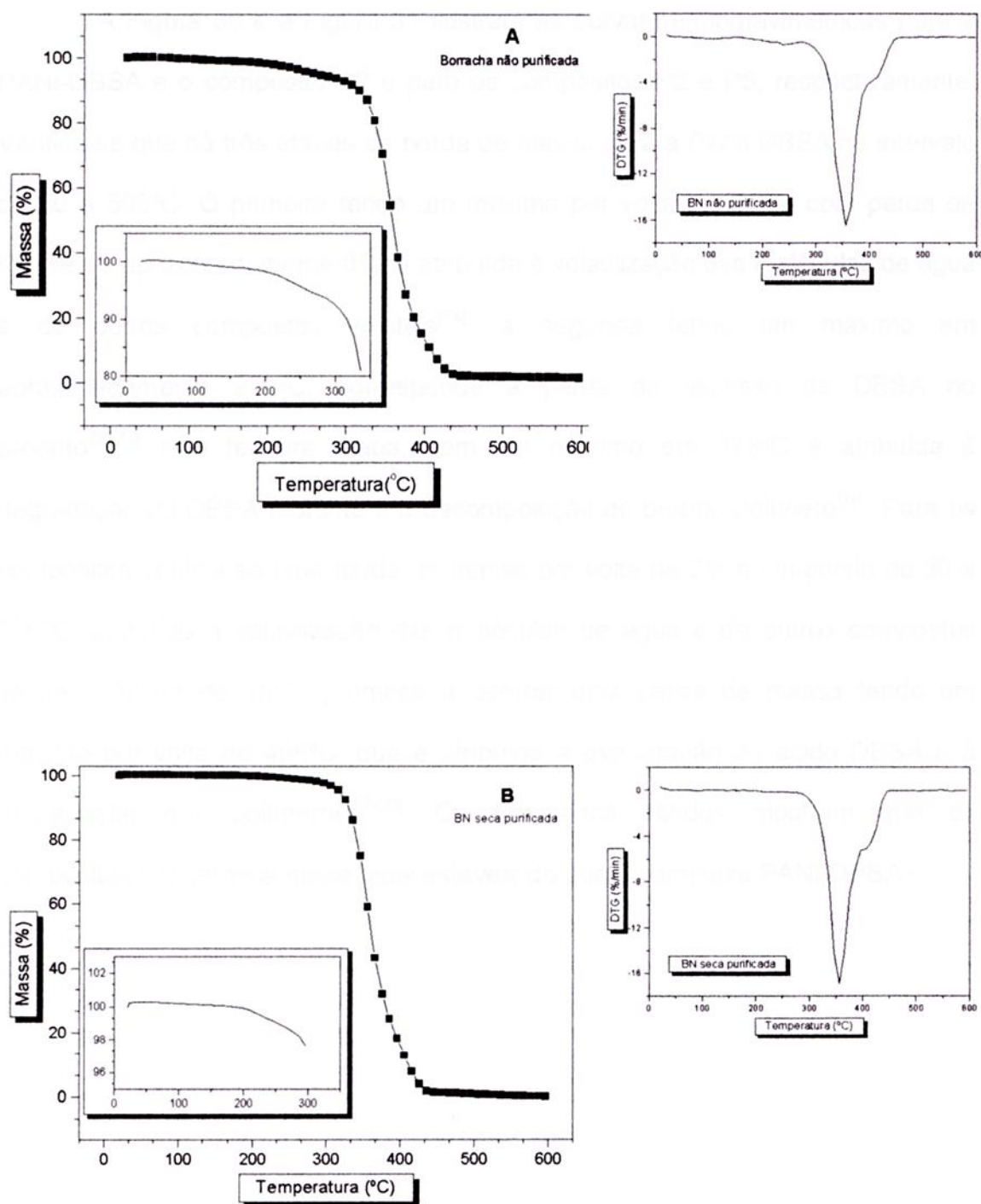


Figura 29 - Curvas de TGA e DTG: a) Borracha não purificada; b) BN seca purificada.

A Figura 30 e a Figura 31 ilustram as curvas termogravimétricas para a PANI-DBSA e o compósito B2 e para os compósitos P2 e P5, respectivamente. Verifica-se que há três etapas de perda de massa para a PANI-DBSA no intervalo de 30 a 500°C. O primeiro tendo um máximo por volta de 75°C, com perda de massa de aproximadamente 8%, é atribuída à volatilização das moléculas de água e de outros compostos voláteis^[74], a segunda tendo um máximo em aproximadamente 270°C, corresponde à perda do excesso de DBSA no produto^[66,75] e a terceira etapa, com um máximo em 378°C é atribuída à degradação do DBSA restante e a decomposição do próprio polímero^[70]. Para os compósitos verifica-se uma perda de massa por volta de 2% no intervalo de 30 a 150°C, atribuído à volatilização das moléculas de água e de outros compostos voláteis. Acima de 165°C começa a ocorrer uma perda de massa tendo um máximo por volta de 406°C, que é atribuída à evaporação do ácido DBSA e à degradação dos polímeros^[77-80]. Os resultados obtidos mostram que os compósitos são termicamente mais estáveis do que o complexo PANI-DBSA.

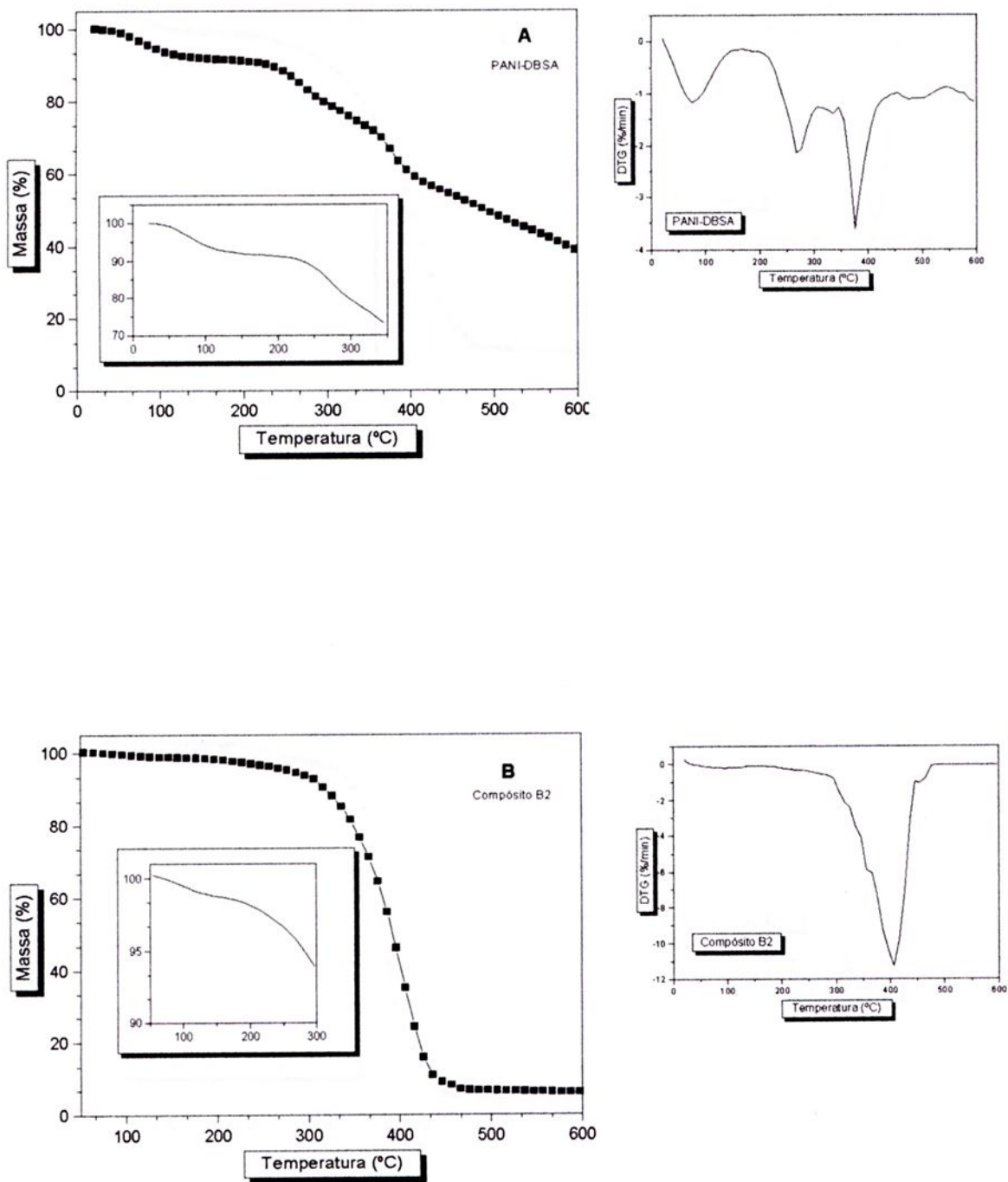


Figura 30 - Curvas de TGA e DTG: a) PANI-DBSA; b) compósito B2.

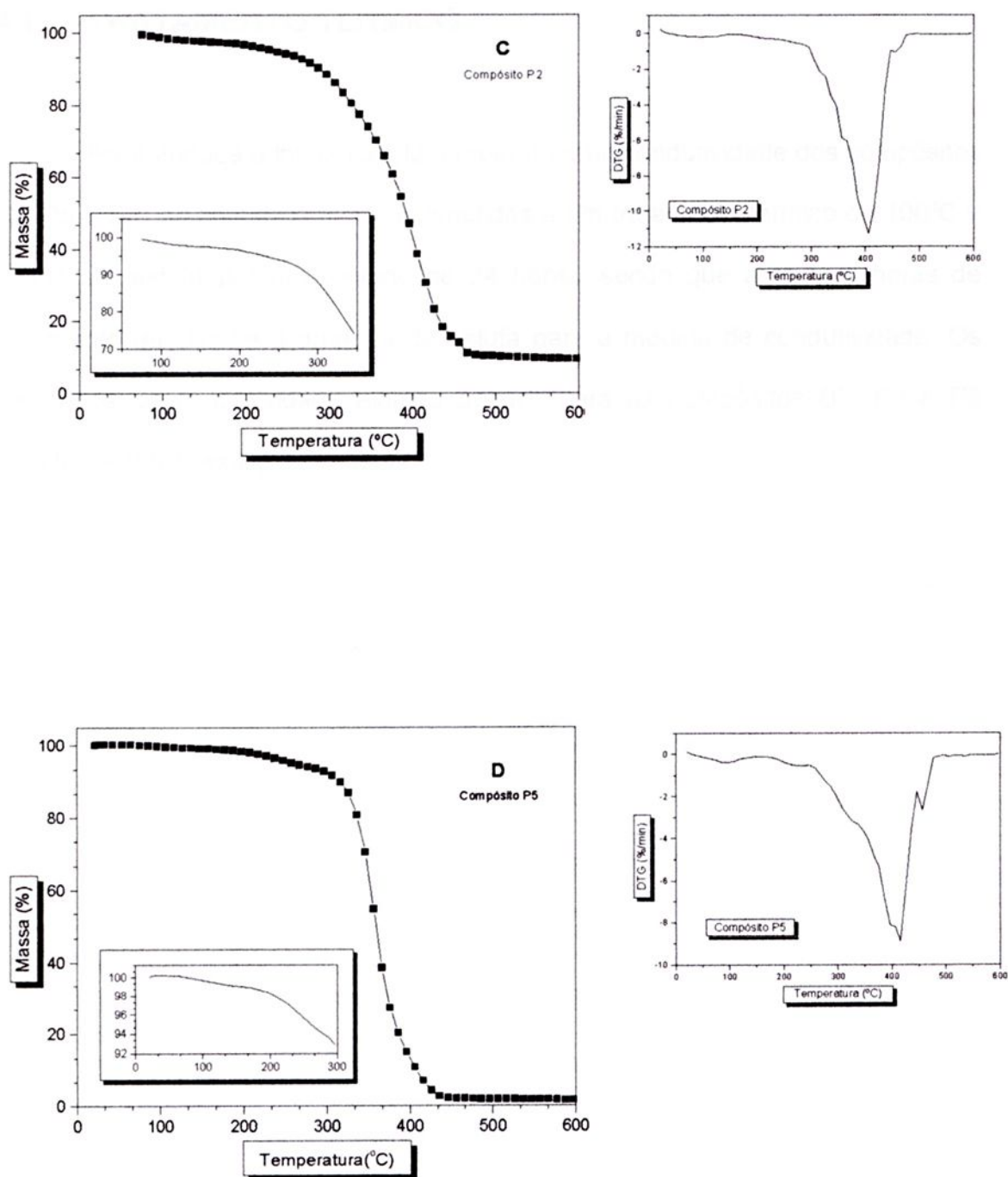


Figura 31 - Curvas de TGA e DTG: c) compósito P2 e d) compósito P5.

4.11- TRATAMENTO TÉRMICO

Foi estudada a influência da temperatura na condutividade dos compósitos P2, P5 e B2. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 100°C e 125°C em estufa por um período de 24 horas, sendo que a cada 2 horas de tratamento retirava-se a amostra da estufa para a medida de condutividade. Os resultados de condutividade elétrica obtidos para os compósitos B2, P2 e P5 tratados a 100°C estão na Tabela 6.



Tabela 6 - Valores de condutividade dos compósitos B2, P2 e P5 tratados a 100°C.

Tempo de Tratamento (horas)	Amostras	Condutividade (S/cm)	Desvio Padrão (S/cm)
2	B2	$1,1 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$
	P2	$2,7 \times 10^{-2}$	-
	P5	$5,3 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$
4	B2	$9,4 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$
	P2	$2,0 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-4}$
	P5	$5,0 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$
6	B2	$9,2 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$
	P2	$1,6 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$
	P5	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$
8	B2	$8,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$
	P2	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-3}$
	P5	$4,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-4}$
10	B2	$6,4 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-5}$
	P2	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$
	P5	$3,9 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-4}$
12	B2	$4,7 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$
	P2	$1,4 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-3}$
	P5	$3,1 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-4}$
14	B2	$3,5 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-5}$
	P2	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-4}$
	P5	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-4}$
16	B2	$2,6 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-5}$
	P2	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-4}$
	P5	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-4}$
18	B2	$2,5 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$
	P2	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$
	P5	$2,2 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-4}$
20	B2	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$
	P2	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-4}$
	P5	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$
22	B2	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-5}$
	P2	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-4}$
	P5	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$
24	B2	$6,7 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-7}$
	P2	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-4}$
	P5	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-4}$

O gráfico para a condutividade elétrica medida em função do tempo de tratamento a 100°C para os compósitos P2 e P5 está ilustrado na Figura 32. Verifica-se que a condutividade elétrica decai mais rapidamente nas primeiras 4 horas de tratamento. A estabilidade é alcançada a partir de 14 horas de tratamento, permanecendo com uma condutividade de aproximadamente $1,4 \times 10^{-2}$ S/cm e $2,2 \times 10^{-3}$ S/cm para P2 e P5, respectivamente. Com relação à propriedade mecânica, verificada manualmente, nenhuma diferença foi notada, ou seja, as amostras mantiveram sua elasticidade.

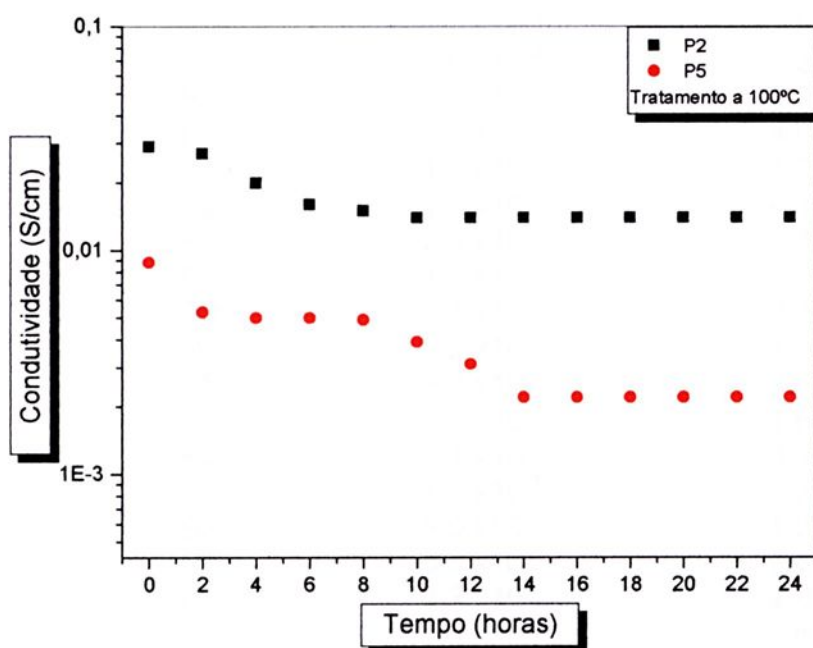


Figura 32 - Influência do tempo de tratamento a 100°C na condutividade dos compósitos P2 e P5.

Os valores de condutividade elétrica obtidos para os compósitos B2, P2 e P5 tratados a 125°C são ilustrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de condutividade dos compósitos B2, P2 e P5 tratados a 125°C.

Tempo de Tratamento (horas)	Amostras	Condutividade (S/cm)	Desvio Padrão (S/cm)
2	B2	$6,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$
	P2	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-3}$
	P5	$2,9 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-4}$
4	B2	$3,7 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-5}$
	P2	$1,7 \times 10^{-2}$	-
	P5	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$
6	B2	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$
	P2	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-3}$
	P5	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-4}$
8	B2	$1,5 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-5}$
	P2	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$
	P5	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-4}$
10	B2	$1,4 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-5}$
	P2	$7,3 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-5}$
	P5	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-5}$
12	B2	$1,3 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-5}$
	P2	$7,3 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-5}$
	P5	$1,2 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-5}$
14	B2	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-5}$
	P2	$5,2 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$
	P5	$8,7 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-5}$
16	B2	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-5}$
	P2	$4,1 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-4}$
	P5	$7,0 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-5}$
18	B2	$8,5 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-6}$
	P2	$3,3 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$
	P5	$6,3 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$
20	B2	$7,4 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-6}$
	P2	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-4}$
	P5	$5,2 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$
22	B2	$3,3 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-6}$
	P2	$1,7 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-4}$
	P5	$4,7 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-5}$
24	B2	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-6}$
	P2	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-4}$
	P5	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$

Para os compósitos P2 e P5 tratados a 125°C, observa-se um decréscimo mais acentuado na condutividade elétrica para as primeiras horas de tratamento, seguida de uma queda contínua no decorrer do tratamento térmico. Com 24 horas de tratamento, a condutividade elétrica medida para as amostras P2 e P5 foi de $1,6 \times 10^{-3}$ S/cm e $4,1 \times 10^{-4}$ S/cm, respectivamente, como mostra a Figura 33. Neste caso, também não foram observadas mudanças nas propriedades mecânicas dos compósitos, observação esta feita manualmente. Para o compósito B2, a condutividade elétrica decresceu continuamente para ambas as temperaturas de tratamento, como ilustra a Figura 34.

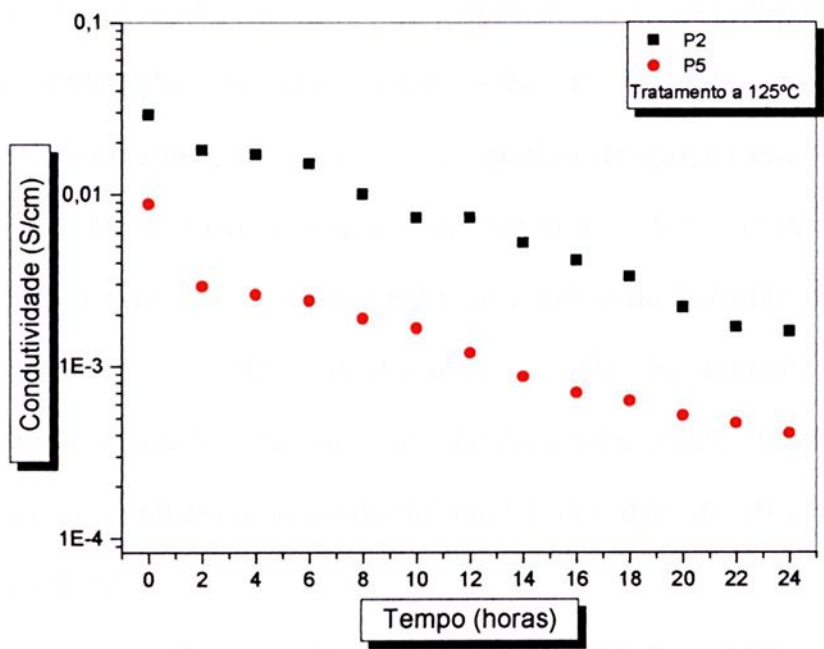


Figura 33 - Influência do tempo de tratamento a 125°C na condutividade dos compósitos P2 e P5.

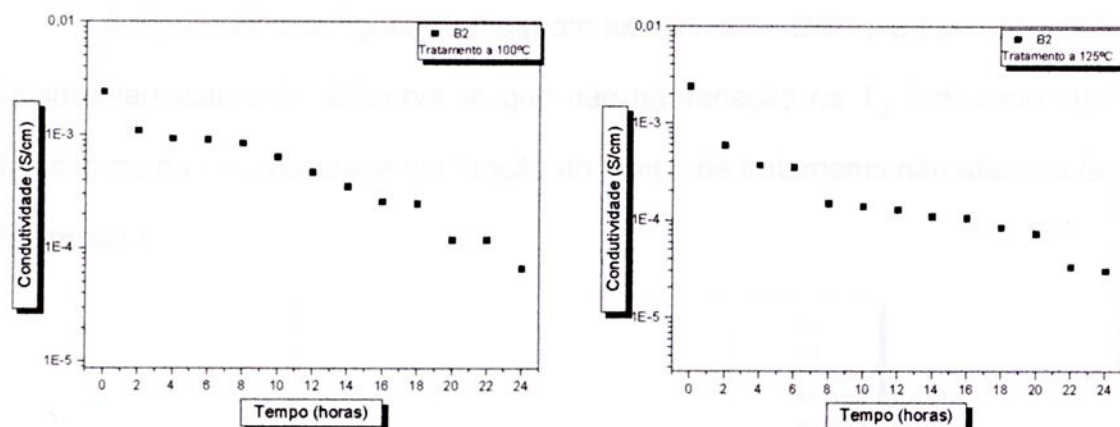


Figura 34 - Influência do tempo de tratamento a 100°C e a 125°C na condutividade do compósito B2.

Segundo alguns trabalhos^[81,54,60], o decréscimo na condutividade pode ser atribuído à eliminação de água, evaporação de solvente, degradação do compósito e desdopagem que pode ser por quebra da ligação entre o ácido e a cadeia da PANI. Neste caso, devido à temperatura de tratamento térmico não ser muito alta, acredita-se que a evaporação de água e do solvente seja a causa principal no decréscimo da condutividade durante as primeiras horas de tratamento. Este resultado está em concordância com o obtido através da técnica de TGA, onde se verificou uma perda de massa na região de 30 a 150°C, como visto no item anterior.

Xuehong^[60] observou que para a PANI-DBSA, mesmo para baixas temperaturas (80°C e 100°C) ocorre desdopagem da PANI pela quebra da ligação do ácido para longo período de tratamento térmico. Acredita-se também que o processo de desdopagem esteja contribuindo para o decréscimo da condutividade.

A Figura 35 e a Figura 36 mostram as curvas de DSC para os compósitos tratados termicamente. Observa-se que não há variação na T_g , indicando que o decréscimo da condutividade em função do tempo de tratamento não afetou a fase da borracha.

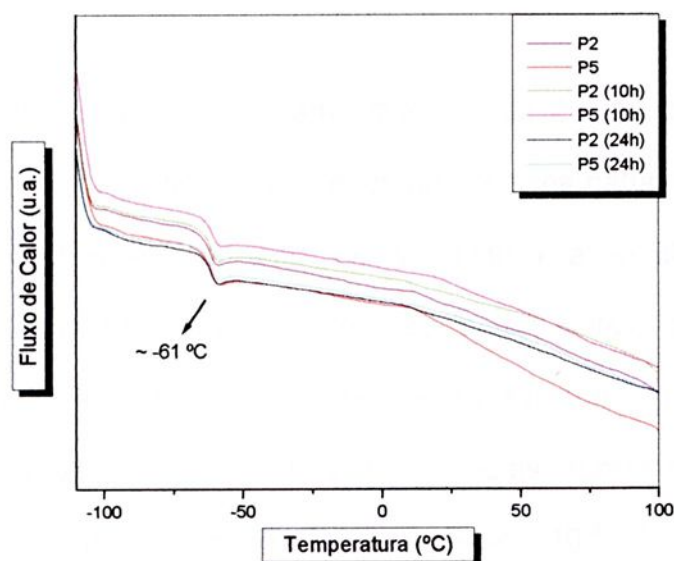


Figura 35 - Curvas de DSC para os compósitos P2 e P5 em função do tratamento térmico a 125°C.

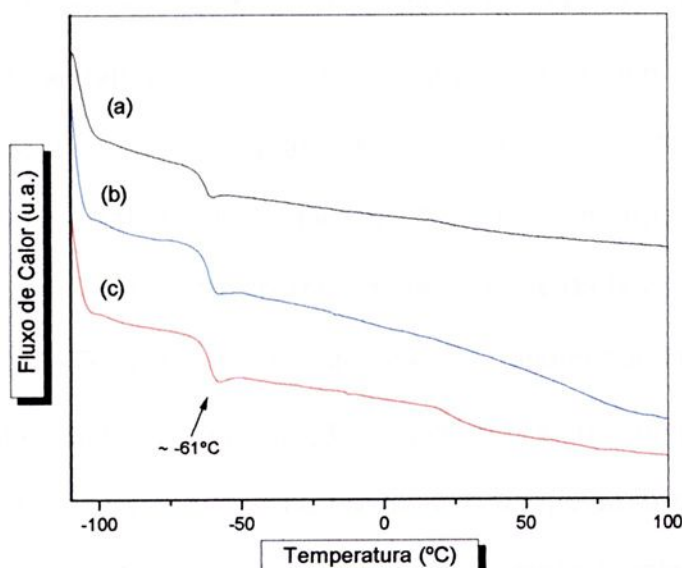


Figura 36 - Curvas de DSC para o compósito B2 em função do tratamento térmico a 125°C: a) 0 hora; b) 10 horas e c) 24 horas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Compósitos condutores foram obtidos através da polimerização por emulsão, do monômero anilina na presença de borracha natural (BN seca e látex cru) e do ácido dodecilbenzeno sulfônico, variando a razão BN/anilina. A razão BN/anilina = 3,0 proporcionou melhores resultados, sendo assim, filmes dos compósitos foram preparados contendo BN seca previamente purificada, látex cru centrifugado e látex cru sem centrifugar, os quais apresentaram valores de condutividade elétrica da ordem de 10^{-3} S/cm, 10^{-3} S/cm e 10^{-2} S/cm, respectivamente, e com boas propriedades mecânicas conferidas manualmente. Com destaque para a amostra P2, a qual apresentou melhores condições e facilidade de síntese, pois foi preparada utilizando amostras de látex cru sem centrifugar, apresentando uma condutividade da ordem de 10^{-2} S/cm, aproximadamente 12 ordens de grandeza maior que a da BN não purificada, e quando submetida a tratamento térmico a 100°C e 125°C não sofreu mudanças drásticas na condutividade, conservando a elasticidade da borracha. Os espectros de UV-Vis-NIR e FTIR apresentaram as mesmas bandas características da PANI dopada, mostrando que houve formação da polianilina nos compósitos, sendo ela a responsável pelo alto valor de condutividade. A temperatura de transição vítrea (T_g) encontrada para os compósitos foi de -61°C, mesmo valor encontrado para

BN pura, mostrando que a PANI-DBSA forma uma fase discreta no compósito. Este fato também foi verificado pelas técnicas de microscopia óptica e difratometria de raios X.

As medidas de DSC para os compósitos tratados termicamente a 125°C durante 24 horas mostraram que não houve variação na temperatura de transição vítrea (T_g), indicando que o decréscimo da condutividade elétrica está relacionado apenas com a fase PANI-DBSA nos compósitos. As análises de TGA mostraram que os compósitos apresentam perdas de massa a temperaturas entre 30 e 150°C, responsáveis pelo decréscimo da condutividade elétrica quando submetidos a tratamento térmico a 100°C e 125°C.

[3] PANI-DBSA, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (33) p. 113-114, 1995.

[4] PANI-DBSA, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (34) p. 113-114, 1996.

[5] PANI-DBSA, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (37) p. 113-114, 1999.

[6] PANI-DBSA, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (40) p. 113-114, 2002.

[7] PANI-DBSA, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (43) p. 113-114, 2005.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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, **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium**, Gramado/RS, novembro, 2001.
- [2] MATTOSO, L.H.C., Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades, **Química Nova**, v.19, nº 4, p. 388-399, 1996.
- [3] ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D.N., Conducting Polyaniline Blends and Composites, **Prog. Polym. Sci.**(23), p. 993-1018, 1998.
- [4] RUCKENSTEIN, E.; SUN, Y., Polyaniline-containing electrical conductive composite prepared by two inverted emulsion pathways, **Synthetic Metals** (74), p. 107-113, 1995.
- [5] TAKA, T.; LAAKSO, J.; LEVON, K., Conductivity and structure of DBSA-protonated polyaniline, **Solid State Communications** (92), p. 393-396, 1994.
- [6] WANG, Y.; RUBNER, M.F., An investigation of the conductivity stability of acid-doped polyanilines, **Synthetic Metals** (47), p. 255-266, 1992.
- [7] LEYVA, M.E.; BARRA, G.M.O.; SOARES, B.G., Obtenção in situ de misturas condutoras de eletricidade a base de polianilina, **Revista Matéria** (6), nº 2, 2002.



[8] GAMEIRO A.H., Mercado Mundial De Borracha Natural, Centro De Estudos Avançados Em Economia Aplicada (Cepea)/Esalq/Usp. Disponível em www.cepea.esalq.usp.br e também no site www.borrachanatural.agr.br/artigos

[9] CORNISH, K., Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species, **Phytochemistry** (57), p.1123-1134, 2001.

[10] MORCELI, P., Análise Conjuntural 2002- Borracha Natural, Companhia Nacional de Abastecimento (Conab). Disponíveis em www.conab.gov.br e www.borrachanatural.agr.br/artigos.

[11] CORNISH, K., Viral impermeability of hypoallergenic, low proteein, guayule latex filmes, **Journal of Biomedical Materials Research** (47), p. 434 – 437, 1999.

[12] TANAKA, Y., Recent Advances in Structural Characterization of Elastomers, **Rubber Chem. Technol.** (64), p. 325-385, 1991.

[13] DAS, N. C., et al., Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** (31), p. 1069-1081, 2000.

[14] IKKALA, O.T. et al., Counter-ion induced processibility of polyaniline: Conducting melt processible polymer blends, **Synt. Metals** (69), p. 97-100, 1995.

[15] KANG, E.T.; NEOH, K. G., X-ray photoelectron spectroscopic characterization of protonation of polyaniline films by polimeric acids, **Polymer** (35), p. 3193-3199, 1994.

[16] GAZOTTI, W.A.Jr.; FAEZ, R.; DE PAOLI, M.A., Thermal and mechanical behaviour of a conductive elastomeric blend based on a soluble polyaniline derivative, **Eur. Polym. J.**, v. 35, p. 35-40, 1999.



[17] Abtech Advanced Biosensor Technology. Online. Disponível em <http://www.abtechsci.com>. Acesso em Agosto, 2004.

[18] ROCHA-FILHO, R.C., Polímeros Condutores – Prêmio Nobel, **Química Nova na Escola**, nº 12, p. 11-14, 2000.

[19] FAEZ, R., et al., Polímeros Condutores, **Química Nova na Escola**, nº 11, p. 13-18, 2000.

[20] KUHN, H. H., et al., Properties and applications of conductive textiles, **Synth. Met.**, 55-57, p. 3707-3712, 1993.

[21] MATTOSO, L.H.C., Plásticos que conduzem eletricidade: ficção ou realidade. **Polímeros: ciência e tecnologia**, p. 6-10, Jul/Set. – 96.

[22] CHAUDHARI, H.K.; KELKAR, D.S., X-Ray diffraction study of doped polyaniline, **J. Appl. Polymer Sci.** (62), p. 15-18, 1996.

[23] FROMMER, J. E.; CHANCE, R. R., Electrically Conductive Polymers. Em: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York, vol. 5, p. 462-507, 1986.

[24] WANG, F., et al., Study on the crystallinity of polyaniline. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** (160), p. 175 -184, 1988.

[25] LACROIX, J.C.; DIAZ, A.F., Electrolyte effects on the switching reaction of polyaniline. **J. Electrochem. Soc.**, 135 (6): 1457-1463, 1988.



[26] WEI, Y.; HSUEH, K.F., Thermal analysis of chemically synthesized polyaniline and effects of thermal aging on conductivity. **J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.**, 27: 4351-4363, 1989.

[27] WEI, Y., et al., Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline. **Polymer**, 33 (2): 314-322, 1992.

[28] GAZOTTI, W. A., et al., Influence of dopant, pH and potential on the spectral changes of poly(o-methoxyaniline): relationship with the redox processes Electroanal. **Chem.** (440), 193, 1997.

[29] SYED, A. A. e DINESAN, M. K., Polyaniline: Reaction stoichiometry and use as an ion-exchange polymer and acid/base indicator. **Synth. Met.** (36), 209, 1990.

[30] GAZOTTI, W. A. e De PAOLI, M. A., High yield preparation of a soluble polyaniline derivative, **Synth. Met.** (80), p. 263-269, 1996.

[31] SHERMAN, B. C.; EULER, W. B. E FORCÉ, R. R., **J. Chem.**, Ed., 71, A94, 1994.

[32] MATTOSO, L.H.C., Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados, (Tese de Doutorado)- DEMa, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

[33] JEON, B.H., et al., Synthesis and characterization of polyaniline – polycarbonate composites prepared by an emulsion polymerization, **Synthetic Metals**, v. 104, p. 95-100, 1999.

[34] HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G., Polyaniline, a novel conducting polymer, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 101, N 82, p. 2385-2400, 1986.



[35] MACDIARMID, A .G., **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 544-553, São Paulo/ SP, 5-8 Outubro de 1993.

[36] MASTERS, J.G., et al., Polyaniline: allowed oxidation states, **Synthetic Metals (41-43)**, p.715,1991.

[37] FU, Y. R.A.; WEISS, Protonação of polyaniline with lightly sulfonated polystyrene, **Sintetic Metals (84)**, p.103-104, 1997.

[38] CAMPOLI, C.S. Preparação e Caracterização de Blendas de Polianilina com Poliuretano, **Dissertação (mestrado)** – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2001.

[39] ALBUQUERQUE, J.E., et al., A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines; **Synthetic Metals (113)**, p. 19-22, 2000.

[40] MAC DIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., The concept of secondary doping as applied to polyaniline, **Synth. Met. (65)**, p. 103,16, 1994.

[41] MANO, E.B.; MENDES L.C., Introdução a Polímeros. Editora Edgard Blücher LTDA, 2ª edição, Rio de Janeiro, p. 75-76, 1999.

[42] MORENO, R.M.B., Avaliação e monitoramento das propriedades do látex e da borracha natural de clones de seringueira recomendados para o plantio no planalto do estado de São Paulo, **Tese (doutorado)**, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

[43] HILLS, D.A., Heat transfer and vulcanisation of rubber, **Appl. Sci. Publishers, Ltd.**, 1971.



- [44] Disponível em: <http://www.mucambo.com.br>. Acesso em julho de 2004.
- [45] PINHEIRO, E.G., Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus, **Dissertação (mestrado)** – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- [46] Disponível em: <http://www.borrachanatural.agr.br>. Acesso em julho de 2004.
- [47] MORCELI, P., Borracha Natural. Perspectiva para a safra de 2004/2005. **Conab – Companhia de Abastecimento. Órgão do Governo Federal responsável pela Agricultura, Abastecimento e Pecuária no Brasil.** On line. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em Janeiro de 2005.
- [48] BUDINSKI G. K.; BUDINSKI K. M., Proprieters and selection, **Engineering materials**, 7ª edição, Prentice Hall, p.125-126, 2002.
- [49] SANTOS, M.A. et al., Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, nº 3, p. 126-134, 2001.
- [50] YIGIT, S. et al., Conducting polymer composites of polythiophene with natural and synthetic rubbers. **Synthetic Metals (79)**, p.11-16, 1996.
- [51] LEYVA, M.E.; BARRA, G.M.O.; SOARES, B.G., Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution, **Synthetic Metals (123)**, p. 443-449, 2001.
- [52] JOB, A.E. et al., Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors, **Synthetic Metals (135-136)**, p. 99-100, 2003.



[53] MANTOVANI, G.L.; MACDIARMID, A.G.; MATTOSO, L.H.C., Secondary doping in elastomeric polyaniline blends, **Synthetic Metals (84)**, p. 73-74, 1997.

[54] FAEZ, R., GAZOTTI, W.A., DE PAOLI, M.A., An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing, **Polymer (40)**, p. 5497-5503, 1999.

[55] BARRA, G. M. O.; JACQUES, L. B.; ORÉFICE, R. L. e CANEIRO, J. R. G., Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers, **E. Polymer Journal (40)**, p. 2017-2023, 2004.

[56] BARRA, G.M.O., et al., X-ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid as a function of the synthetic method, **J. Appl. Polym. Sci.**, p. 556, 2001.

[57] ÖSTERHOLM, J.E., et al., Emulsion polymerization of aniline, **Polymer (35)**, p. 2902-2906, 1994.

[58] SMITS, F. M., Measurement os Sheet Resistivities with the Four-Point Probe, **The Bell System Technical Journal**, p. 711, 1958.

[59] KAWAHARA, S., et al., *Characterization of fatty acids linked to natural rubber- role of linked fatty acids on crystallization of the rubber*, **Polymer (41)**, p. 7483-7488, 2000.

[60] LU, X., et al., Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism, **Synth Met.(128)**, p. 167-178, 2002.

[61] MARINHO, J.R.D., Microestrutura de cis-poli-isoprenos de lattices naturais, (Tese de Doutorado) IMA – Instituto de Macromoléculas, Rio de Janeiro, 1992.



- [62] OLIVEIRA, S.B., Caracterização de elastômeros naturais provenientes de plantas do cerrado: Tiborna (*Himatanthus obovatus*) e Mangabeira (*Hancornia speciosa*), (**Tese de Mestrado**) Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.
- [63] DRAGO, R. S., Physical methods for chemists, 2º Ed., Orlando: Saunders, 1992.
- [64] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. E MORRILL, T. C., Spectrometric identification of organic compounds, 5º Ed., New York: Wiley, 1991.
- [65] KURAMOTO, N.; GENIÉS, E.M., Micelar chemical polymerization of aniline, **Synthetic Metals** (68), p. 191-194, 1995.
- [66] HABA, Y., et al., olymerization os aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion, **Synthetic Metals** (106), p. 59-66, 1999.
- [67] KURAMOTO, N.; TOMITA, A., Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline salt in chloroform, **Synthetic Metals** (88), p. 147-151, 1997.
- [68] KURAMOTO, N.; TOMITA, A., Aqueous polyaniline suspensions: chemical oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline sal, **Polymer** (38), p. 3055-5058, 1997.
- [69] MASTERS, J.G.; SUN, Y.; MACDIARMID, A.G., Polyaniline: allowed oxidation states, **Synthetic Metals** (41-43), p. 715-718, 1991.
- [70] HAN, M.G.; CHO, S.K., OH S.G., IM S.S., Preparation and characterization os polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution, **Synth. Met.** (126), p. 53-60, 2002.



[71] OLIVEIRA, L.C.S.; ARRUDA, E.J.; COSTA, R. B.; GONÇALVES, P.S.; DEBLEN, A., Evaluation of látex from five Hevea brasiliensis clones grown in São Paulo State, Brazil, **Thermochimica Acta**, v. 398, p. 259-263, 2003.

[72] CUI, H.; YANG J.; LIU, Z., Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires, **Thermochimica Acta**, v. 333, p. 173-175, 1999.

[73] 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**, v. 72, p. 423-439, 2001.

[74] SCHMIDT V., et al., Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting, **Polym Degrad and Stab** 83 (3), p.519-527, 2004.

[75] HABA, Y.; SEGAL, M.N.; TITELMAN, A.S., Polyaniline–DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions **Synth. Met. (110)**, p. 189-193, 2000.

[76] TITELMAN, G.I., et al., Thermal dynamic processing of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid, **J. Appl. Polymer Sci. (66)**, p. 199-208, 1997.

[77] ZILBERMAN M., et al., Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid polyaniline with thermoplastic polymer, **J. Appl. Polymer Sci. (66)**, p. 243-253, 1997.

[78] NARKIS, M., et al., On the “curiosity” of electrically conductive melt processed doped-polyaniline/polymer blends versus carbon-black/polymer compounds, **Polymer Advan. Technol. (8)**, p. 525-528, 1997.



[79] KIM, S., et al., Electrical conductivity change of polyaniline- dodecylbenzene sulfonic acid complex with temperature, **Polymer Advan. Technol. (7)**, p. 599-603, 1996.

[80] MATTOSO, L. H. ; MALMONGE, L. F.; MANTOVANI, L. G. e MACDIARMID, A. G., Blends of polyaniline and derivaties with convencional polymers, **Polymer Sci. (3)**, p. 99-115, 1998.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Campus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil Centro, 56 - Centro
15.385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

