

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 19/10/2022.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

ELIRALDRIN AMORIN DE SOUSA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROFIBRAS DE BORRACHA NATURAL
INCORPORADAS COM NEGRO DE FUMO

Ilha Solteira

2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ELIRALDRIN AMORIN DE SOUSA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROFIBRAS DE BORRACHA NATURAL
INCORPORADAS COM NEGRO DE FUMO

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira – UNESP como parte dos
requisitos para obtenção do título de doutor em
Ciência dos Materiais com ênfase em Física da
Matéria Condensada.

Prof. Dr. José Antonio Malmonge
Orientador

Ilha Solteira
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S725o Sousa, Eliraldrin Amorin de.
Obtenção e caracterização de microfibras de borracha natural incorporadas com negro de fumo / Eliraldrin Amorin de Sousa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
119 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2020

Orientador: José Antonio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Borracha natural. 2. Membrana porosa elastomérica. 3. Fiação por sopra.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROFIBRAS DE BORRACHA NATURAL
INCORPORADAS COM NEGRO DE FUMO

AUTOR: ELIRALDRIN AMORIN DE SOUSA

ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS
MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP



Profa. Dra. ROSANGELA DA SILVA DE LAURENTIZ
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP

Profª. Drª. ELEN POLIANI ARLINDO FUZARI
Instituto de Ciências Exatas e da Terra / Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT



Prof. Dr. LINCON ZADOROSNY
Departamento de Engenharia Civil / Centro universitário de Santa Fé do Sul – UNIFUNEC



Ilha Solteira, 07 de agosto de 2020

*Dedico esta tese à minha amada esposa,
Oda Núbia.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar essa oportunidade para explorar uma ínfima parte da sua infinita criação. A Ele honra e glória por Teu infinito poder.

À minha esposa, Oda Núbia, por todo incentivo, companheirismo e amor e compreender em todos momentos a minha ausência. Às vezes me pergunto se é possível parar o tempo e eternizar os melhores momentos com você.

Aos meus pais, Valdemar e Marilene, por todo esforço para oferecer as melhores condições para a minha existência.

Aos meus irmãos, Adrien, Berenice e Beriania, que sempre me apoiaram a seguir nessa caminhada. Não consigo pensar em minha vida sem vocês.

Aos meus cunhados, Edvaldo, Josemar Júnior e Maria Vanessa, por adicionar alegria à nossa família.

Aos meus sobrinhos, Estêvão, Esther e Natã. Em cada gesto de vocês vejo a beleza da vida. Involuntariamente, vocês me inspiram.

Aos meus sogros, Josemar e Valdinete, por todo carinho, respeito e sempre motivando a não desistir dessa jornada.

A todos meus amigos e familiares, mesmo aqueles que tiveram distantes, incentivaram-me a continuar nesse projeto.

Ao meu caro orientador, Prof. Dr. José Antonio Malmonge, por toda atenção, dedicação e incentivo. Sou grato por todos os conselhos que o senhor expressou, a mim, sobre os mais diversos assuntos. Considero-me um privilegiado por tê-lo como orientador.

Aos professores doutores, Gilberto e Elen Poliani. Desde 2011 essas duas pessoas maravilhosas me ensinaram muito sobre a vida e o meio acadêmico. Vocês surgiram na minha vida em um momento, que eles sabem, de grandes dificuldades. Não olharam as minhas limitações e incentivaram-me todos os dias, a não desistir. Jamais poderei esquecer tudo que vocês fizeram por mim.

Aos companheiros de laboratório do Grupo de polímeros (GPol), Danilo, Eliza, Guilherme, João Fazzan, José Vilches, Josiane, Karla, Liesel, Mayk, Maykon, Tiago e Samuel. Obrigado por todas as conversas, sérias e divertidas, que tivemos. A existência dessa tese deve-se à todas as contribuições de vocês.

Ao Prof. Dr. Alex Sanches. Uma pessoa que não mede esforços e esteve a todo momento disposto para discutir e auxiliar em muitas etapas dessa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Michael Jones. Por toda prestatividade nas medidas e sugestões para aprimorar esse trabalho.

À Dra. Raiane Valenti e à Profa. Dra. Nara Regina pela realização das medidas de molhabilidade.

Ao Prof. Dr. Fauze Aouada, ao Prof. Dr. Lincon Zadorosny e à Profa. Dra. Francine Bettio pelas contribuições no Exame Geral de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Haroldo Nagashima pela orientação no estágio de docência.

Aos coordenadores do programa de pós-graduação em ciências dos materiais (PPGCM), Prof. Dr. Rafael Zadorosny e Profa. Dra. Rosangela da Silva de Laurentiz.

Ao Élton José de Souza, por todas as análises de microscopia eletrônica de varredura.

A todos professores e demais profissionais do Departamento de Física e Química, pela atenção, prestatividade e conhecimento compartilhado. Esse trabalho não existiria se ao menos um de vocês hesitasse em auxiliar no momento oportuno.

Ao programa de PPGCM, por essa grande oportunidade.

Aos bibliotecários, secretários e todos funcionários da Unesp de Ilha Solteira.

A todos que, diretamente ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 1586094.

*“O essencial é invisível aos olhos.”
Antoine de Saint-Exupéry*

RESUMO

Atualmente, os materiais com dimensões micrométrica e nanométrica vem sendo bastante explorados por pesquisadores da área de materiais, principalmente pela possibilidade de desenvolvimento de materiais funcionais. A incorporação de nano/micropartículas nas fibras possibilita um gama de aplicações em diversas áreas. Nesse cenário, as nano/microfibras poliméricas têm ganhado bastante destaque para aplicações como sensores, filtros, carreadores de drogas, materiais piezo-resistivos, entre outras. Essas estruturas têm sido produzidas principalmente pela técnica de *electrospinnig* e desde de 2009 também pela técnica de fiação por sopro em solução (FSS). A produção de membranas porosas obtidas a partir de micro/nanofibras de borracha natural (BN), tem sido um desafio devido sua alta retração após o estiramento. Nesse sentido, o presente trabalho teve como principal objetivo desenvolver uma metodologia para produzir, por meio da técnica de FSS, membranas porosas constituídas de microfibras de BN, microfibras de BN incorporadas com agentes vulcanizantes (BN4V), microfibras de BN incorporadas com negro de fumo (NF) e microfibras de BN incorporadas com agentes vulcanizantes e partículas de NF. As microfibras apresentaram uma morfologia achatada com larguras médias variando de $(15 \pm 6) \mu\text{m}$ a $(101 \pm 9) \mu\text{m}$, dependendo das condições de processamento. As membranas microfibras BN4V, submetida ao tratamento térmico em 90°C por 3 h, apresentaram os maiores valores de resistência à ruptura e de deformação à ruptura, $(4,9 \pm 0,8) \text{MPa}$ e 867%, respectivamente. As membranas com incorporação de NF apresentaram uma redução na resistência à ruptura, na deformação à ruptura e na hidrofiliabilidade, quando comparadas à amostra BN4V (90°C por 3 h). Por outro lado, houve um aumento de 9 ordens de grandeza na condutividade elétrica. O limiar de percolação foi encontrado por volta de 7,4 %m de NF. As análises de DSC das membranas fibrosas, incorporadas ou não com NF, vulcanizadas ou não, apresentou temperatura de transição vítrea no intervalo de -65°C à -61°C . As análises termogravimétricas indicaram que as amostras são termicamente estáveis abaixo de 150°C . Nas análises piezo-resistivas, o sensor de deformação sob vários ciclos de carga-descarga, exibe estabilidade e repetibilidade nas respostas de resistência elétrica com fator *gauge* em torno de 3 para a amostra com 10 %m de NF.

Palavras-chave: borracha natural, membrana porosa elastomérica, fiação por sopro.

ABSTRACT

Currently, materials with micrometric and nanometric dimensions have been extensively studied due to the possibility of developing functional materials. The incorporation of nano/microparticles in the fibers allows a range of applications in several areas. In this scenario, polymeric nano/microfibers have gained a lot of prominence for applications such as sensors, filters, drug carriers, piezo-resistive materials, among others. These structures have been produced mainly by the electrospinning technique and since 2009 also by the solution blowing spinning (SBS) technique. The production of porous membranes obtained from micro/nanofibers of natural rubber (NR), has been a challenge due to its high retraction after stretching. In this sense, the present work had as main objective to develop a methodology to produce, using SBS technique, porous membranes made up of NR microfibers, NR microfibers incorporated with vulcanizing agents (BN4V), NR microfibers incorporated with carbon black (CB) and NR microfibers incorporated with vulcanizing agents and CB particles. The microfibers showed a flattened morphology with average widths ranging from $(15 \pm 6) \mu\text{m}$ to $(101 \pm 9) \mu\text{m}$, depending on the processing conditions. The BN4V microfiber membranes, subjected to heat treatment at 90°C for 3 h, presented the highest values of resistance to rupture and deformation to rupture, $(4.9 \pm 0.8) \text{ MPa}$ and 867%, respectively. Membranes with CB incorporated showed a reduction in rupture resistance, deformation to rupture and hydrophilicity, when compared to the sample BN4V (90°C for 3 h). On the other hand, an increase of up to 9 orders of magnitude in electrical conductivity was achieved. The percolation threshold was found to be around 7.4 wt% of CB. DSC analyzes of NR fibrous membranes, incorporated or not with CB, vulcanized or not, showed a glass transition temperature in the range of -65°C to -61°C . Thermogravimetric analyzes indicated that the samples are thermally stable below 150°C . In piezo-resistive analyzes, the deformation sensor under several charge-discharge cycles, exhibits stability and repeatability in electrical resistance responses with a gauge factor around 3 for the sample with 10 wt% of CB.

Key-words: natural rubber, porous elastomeric membrane, solution blow spinning

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Estrutura da borracha natural. (b) Esquema da vulcanização sulfúrica da borracha.	20
Figura 2 – (a) Modelo da estrutura atômica do NF e (b) estrutura química do NF com grupos funcionais.	23
Figura 3 – Esquema da morfologia do NF em uma matriz de borracha.	23
Figura 4 – Condutividade elétrica vs concentração de carga: A parte I é a zona isolante, a parte II é a zona de percolação e a parte III é a zona condutora.	25
Figura 5 – (a) Ilustração bidimensional de uma cadeia de partículas condutoras abrangendo uma região elementar. (b) Cubo unitário do compósito com cadeias das fases condutoras expostas na superfície.	27
Figura 6 – Aparato experimental da técnica FSS.	30
Figura 7 – Alongamento axial (z) (deformação positiva) e contrações laterais (x e y) (deformações negativas) em resposta à imposição de uma tensão de tração. As linhas sólidas vermelhas representam as dimensões após a aplicação da tensão; as linhas tracejadas azuis, antes da aplicação da tensão.	33
Figura 8 – Esquema que representa a mudança na microestrutura dos caminhos condutores dentro de uma matriz polimérica: (a) caminhos iniciais do condutor, (b) caminhos condutores orientados conforme o eixo de deformação (tração) e (c e d) caminhos condutores paralelos ao eixo de estiramento com caminhos condutores na iminência de descontinuidade.	35
Figura 9 – Esquema da condução das partículas de NF com o efeito de tunelamento na região de iminência da descontinuidade dos caminhos condutores.	36
Figura 10 – (a) Membrana fibrosa de borracha natural produzida via FSS obtida com taxa de injeção de 15,8 mL/h e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura.	38
Figura 11 – Fluxograma da preparação das dispersões dos compósitos BN/NF.	43
Figura 12 – (a) Método de duas pontas. (b) Esquema do método de duas pontas para medidas elétricas com variação de temperatura. (c) Método de quatro pontas.	48
Figura 13 – Ilustração dos equipamentos usados na realização dos testes piezo-resistivos: (1) Equipamento Instron modelo 3369, (2) KEITHLEY modelo 236-66, (3) computador para aquisição de dados e (4) amostra.	50

Figura 14 – Morfologia das fibras com variação de solventes. (a) BN/tolueno 4% m/v, (b) BN (clorofórmio/tolueno 50-50) (4% m/v), (c) BN/clorofórmio 4% m/v. Os parâmetros de fiação que foram mantidos: pressão do gás de 233 kPa, taxa de injeção de 15,8 mL/h, distância de trabalho de 25 cm e frequência angular do coletor de 80 rpm.....	51
Figura 15 – Imagens de MEV das membranas fibrosas de BN, variando a concentração em solvente clorofórmio e também a distância de trabalho. Outros parâmetros de fiação foram fixados: pressão do gás de 233 kPa, taxa de injeção de 15,8 mL/h e frequência angular do coletor de 80 rpm.....	53
Figura 16 – (a) Análise das larguras médias (para distância de trabalho de 25 cm) em função da concentração e da viscosidade. (b) Largura média das microfibras das amostras de BN em função da distância de trabalho e concentração.....	54
Figura 17 – Análise da influência da pressão de ar na obtenção das fibras para membrana BN4. (a) 233 kPa, (b) 267 kPa, (c) 300 kPa e (d) largura média das fibras em função da pressão. Outros parâmetros de fiação foram mantidos: distância de trabalho de 25 cm, taxa de injeção de 15,8 mL/h e frequência angular do coletor de 80 rpm.....	55
Figura 18 – Análise da influência da frequência angular do coletor na obtenção das fibras.	57
Figura 19 – Análise da influência da taxa de injeção da solução BN 4% m/v. (a) 13,3 mL/h, (b) 15,8 mL/h, (c) 20,0 mL/h e (d) curva da largura média em função da taxa de injeção. Outros parâmetros de fiação foram mantidos: distância de trabalho de 25 cm, pressão de ar de 237 kPa e frequência angular do coletor de 80 rpm.	58
Figura 20 – Ensaio de tração: (a) filme, membranas fibrosas de BN4 e BN4V; (b) BN4V submetida à 70°C; (c) BN4V submetida à 80°C e (d) BN4V submetida à 90°C.	60
Figura 21 – Resultados dos ensaios de tensão-deformação para as membranas de borracha natural com variações de parâmetros de vulcanização.....	61
Figura 22 – Micrografias de MEV: (a) BN4V, (b) BN4V-90°C-3h e (c) BN4V-90°C-3h (transversal). (d) Distribuição das larguras médias das amostras.....	62
Figura 23 – (a) TG e (b) curvas DTG das amostras fibrosas não vulcanizadas e vulcanizadas e filme BN (não vulcanizado).....	63

Figura 24 – Curvas DSC das amostras fibrosas não vulcanizadas e vulcanizadas e filme BN (não vulcanizado). Linha contínua (primeira corrida de aquecimento) e linha pontilhada (segunda corrida de aquecimento).	65
Figura 25 – Análise térmica dinâmico-mecânica de amostras fibrosas não vulcanizadas e vulcanizadas e filme BN (não vulcanizado). (a) Módulo de armazenagem (E') e (b) módulo de perda (E'').	66
Figura 26 – $\tan \delta$ em função da temperatura das amostras BN (filme), BN4, BN4V e BN4V-90°C-3h.....	67
Figura 27 – Difração de raios X das amostras: BN (filme), BN4, BN4V, BN4V-90°C-3h, ZDEC, enxofre e ZnO.....	69
Figura 28 – Imagens de MEV das amostras: (a) BN4#, (b) BN4#/NF-90/10, (c) BN4#/NF-85/15, (d) BN4#/NF-80/20, (e) BN4#/NF-75/25 e (f) BN4#/NF-70/30.....	70
Figura 29 – Imagens de MEV das amostras: (a) BN4#V-90°C-3h, (b) BN4#V/NF-90/10, (c) BN4#V/NF-85/15, (d) BN4#V/NF-80/20, (e) BN4#V/NF-75/25 e (f) BN4#V/NF-70/30.	71
Figura 30 – Largura média e porosidade das fibras de borracha natural em função da concentração de NF. (a) BN4#/NF (sem agentes de vulcanização), (b) BN4#V/NF (com agentes de vulcanização e tratamento térmico) e (c) microscopia eletrônica de varredura realizado na amostra BN4# em corte transversal.	72
Figura 31 – (a) Imagem da membrana fibrosa BN4# (b) MEV da membrana fibrosa, (c) filme BN obtido pelo método <i>casting</i> e (d) MEV do filme de BN obtido pelo <i>casting</i>	73
Figura 32 – Medidas de ângulos de contato do filme e das membranas fibrosas de BN4# e BN4#V/NF.	74
Figura 33 – (a) TG e (b) curvas DTG das amostras fibrosas de BN vulcanizada e compósitos de BN4#V/NF vulcanizados.	76
Figura 34 – (a) Curvas de DSC para as membranas de BN4#V e compósitos de BN4#V/NF. (b) Comportamentos de transição vítrea de compósitos BN4#V/NF com diferentes teores de NF. Todas amostras foram previamente tratadas termicamente à 90°C por 3h. T_g – Transição vítrea; ΔC_{pn} – Capacidade térmica normalizada; χ_{im} – polímero imobilizado.	78
Figura 35 – Ensaio de tensão-deformação: (a) BN4#/NF e (b) BN4#V/NF.	79
Figura 36 – Resultados dos ensaios de tensão-deformação para os compósitos de borracha natural e negro de fumo e filme de BN.....	80

Figura 37 – Histerese mecânica para deformação de até 15% para as amostras: (a) BN4#/NF-90/10, (b) BN4#/NF-75/25, (c) BN4#V/NF-90/10 e (d) BN4#V/NF-75/25. .81	81
Figura 38 – Condutividade elétrica das membranas BN4#V/NF em função da fração volumétrica de NF incorporada. O <i>inset</i> exibe o gráfico log-log do expoente t82	82
Figura 39 – Curvas de condutividade elétrica em função da temperatura (linhas pretas) e curvas de DSC (linhas vermelhas).84	84
Figura 40 – Condutividade elétrica em função da fração volumétrica para compósitos BN4#V/NF com os seguintes modelos: (a) modelo de Voet (a linha foi traçada apenas como guia para os olhos) e (b) Modelo de Scarisbrick.....85	85
Figura 41 – Modelos teóricos de Rahaman-Khastgir e dados experimentais da condutividade <i>versus</i> fração volumétrica para compósitos BN4#V/NF.87	87
Figura 42 – (a e b) Curvas de Nyquist e (c e d) curvas de Z' em função da frequência para os compósitos de BN4#V/NF.89	89
Figura 43 – (a) Circuito equivalente ao comportamento elétrico das membranas dos compósitos com condutividade elétrica inferior ao limiar de percolação e (b) circuito equivalente ao comportamento elétrico das membranas dos compósitos acima do limiar de percolação.91	91
Figura 44 – Comportamento dinâmico de detecção de respostas piezo-resistivas das fibras de BN com diferentes concentrações de NF. Amostras foram submetidas a alongamento cíclico e deformação entre 0 e 15%.....93	93
Figura 45 – Ciclos de carregamento mecânico com deformação de 5%.....94	94
Figura 46 – Ciclos de carregamento mecânico com deformação de 15%.....95	95
Figura 47 – Comportamento da resistência elétrica em relação ao tempo de estabilização para o compósito BN4#V/NF-90/10.....96	96
Figura 48 – Efeito da taxa de deformação no GF da amostra BN4#V/NF-90/10.....97	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dispersão de Enxofre a 50%. Tempo no moinho de bolas: 72 horas.	42
Tabela 2 – Dispersão de ZnO a 50%. Tempo no moinho de bolas: 24 horas.....	42
Tabela 3 – Dispersão de ZDEC a 50%. Tempo no moinho de bolas: 48 horas.....	42
Tabela 4 – Valores correspondentes das frações mássicas e das frações volumétricas.	44
Tabela 5 – Largura média e viscosidade das membranas com diferentes solventes.	52
Tabela 6 – Parâmetros de decomposição térmica: T_{onset} , T_{pico} e T_{endset} das amostras BN (filme), BN4, BN4V e BN4V-90°C-3h.	64
Tabela 7 – Parâmetros de decomposição térmica: temperatura de início extrapolado do evento térmico (T_{onset}), temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de final extrapolado do evento térmico (T_{endset}). Altura do pico e largura à meia altura das amostras BN (filme), BN4, BN4V e BN4V-90°C-3h.....	68
Tabela 8 – Parâmetros de decomposição térmica: T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} e resíduos das amostras.....	76
Tabela 9 – Valores dos componentes do circuito simulado.	92

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
BN	Borracha natural
BN4#	Fibras de borracha natural com taxa de injeção de 47,6 mL/h
BNV	Borracha natural vulcanizada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura
σ_p	Condutividade elétrica da partícula condutora
σ_c	Condutividade elétrica do compósito
σ_m	Condutividade elétrica da matriz
ε	Deformação mecânica
DRX	Difração de raios X
t	Expoente crítico
M	Fator morfológico
GF	Fator <i>gauge</i>
C^2	Fator morfológico
FSS	Fiação por sopro em solução
f_m	Fração volumétrica da matriz
f_p	Fração volumétrica das partículas condutoras
f_c	Fração volumétrica no limiar de percolação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
NF	Negro de fumo
T_{endset}	Temperatura de final extrapolado do evento térmico
T_{onset}	Temperatura de início extrapolado do evento térmico
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{pico}	Temperatura na taxa máxima de decomposição
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Borracha Natural	20
2.2 Negro de fumo	22
2.3 Condutividade elétrica nos compósitos poliméricos.....	24
2.4 Fiação por sopro em solução.....	29
2.5 Piezo-resistência	32
2.6 Fibras elastoméricas.....	36
2.7 Fibras elastoméricas com propriedades piezo-resistivas	39
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1 Borracha natural.....	41
3.2 Negro de fumo	41
3.3 Solução de BN para fiação	41
3.4 Soluções de BN com agentes de vulcanização.....	41
3.5 Preparação das dispersões dos compósitos BN/NF	43
3.6 Fiação por sopro em solução.....	44
3.7 Estimativa da porosidade	45
3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.9 Medida de molhabilidade.....	45
3.10 Viscosidade das amostras	45
3.11 Difração de raios X (DRX)	46
3.12 Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)	46
3.13 Análises termogravimétricas (TG)	47
3.14 Análise térmica dinâmico-mecânica - DMTA	47
3.15 Ensaio de tensão-deformação	47
3.16 Medidas da condutividade dc por meio do método de duas e quatro pontas	47
3.17 Espectroscopia de impedância.....	49
3.18 Ensaio de piezo-resistência	49

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Obtenção das membranas fibrosas de borracha natural	51
4.1.1 Influência do solvente	51
4.1.2 Influência da concentração e da distância de trabalho	52
4.1.3 Influência da pressão de ar	55
4.1.4 Influência da frequência angular do coletor	56
4.1.5 Influência da taxa de injeção	57
4.2 Análise das membranas fibrosas de borracha natural vulcanizada	58
4.2.1 Ensaios de tensão-deformação para filmes e membranas de borracha natural e borracha natural vulcanizada	58
4.2.2 Análise morfológica da borracha natural vulcanizada	62
4.2.3 Análises termogravimétricas da borracha natural vulcanizada	63
4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial da borracha natural vulcanizada	64
4.2.5 Análise térmica dinâmico-mecânica da borracha natural vulcanizada	65
4.2.6 Difração de Raios X	68
4.3 Análise dos compósitos	69
4.3.1 Análise morfológica	69
4.3.2 Análise de molhabilidade	73
4.3.3 Análises termogravimétricas	75
4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial	77
4.3.5 Ensaios de tensão-deformação	78
4.3.6 Medidas elétricas sob corrente contínua	81
4.3.7 Análise de impedância	88
4.4 Análises de piezo-resistência	92
5 CONCLUSÕES	98
REFERÊNCIAS	101
ANEXO – Possíveis aplicações	118

5 CONCLUSÕES

Membranas porosas obtidas de microfibras de borracha natural foram produzidas por meio da técnica de fiação por sopro em solução (FSS), a partir de soluções de BN/clorofórmio com e sem adição de agentes de vulcanização. As microfibras apresentaram uma morfologia em forma de fitas cuja largura foi influenciada pelos parâmetros de processamento. A exemplo, para uma viscosidade de 1317 cP, a largura média das microfibras foi de aproximadamente 15 μm . Aumentando a viscosidade para 8463 cP a largura média aumentou para 35 μm .

As membranas fibrosas apresentaram perfis diferentes nas curvas de tensão-deformação quando comparadas com as curvas da amostra obtida por *casting*. Esta mudança no perfil se deve ao fato das amostras obtidas por FSS se submeterem a um estiramento durante o processo de produção, seguida da coalescência entre as fibras no coletor. O valor da resistência à ruptura da amostra obtida por meio da técnica de FSS e por *casting* foi $(1,03 \pm 0,06)$ MPa e $(0,98 \pm 0,02)$ MPa, respectivamente, praticamente o mesmo valor. No entanto, a amostra obtida por meio da FSS, apresentou redução na deformação à ruptura de aproximadamente 50%, ou seja, de (700 ± 45) % (*casting*) para (341 ± 8) % (FSS). Essa redução está relacionada aos poros existentes nas membranas associado a deformação ocorrida durante o processo. Um significativo aumento foi obtido na resistência à ruptura e na deformação à ruptura, em função do tratamento térmico das membranas fibrosas incorporadas com agentes de vulcanização. O maior valor obtido foi para a manta tratada a 90°C por 3 h a qual apresentou um valor de $(4,9 \pm 0,8)$ MPa e (867 ± 18) % para a resistência à ruptura e para a deformação à ruptura, respectivamente. Esse significativo aumento está relacionado às ligações cruzadas entre cadeias de borracha natural.

Membranas microfibras incorporadas com diferentes conteúdos de NF também foram obtidas por meio da técnica de FSS. As microfibras apresentaram uma morfologia menos achatada com um aspecto semelhante a um colar de pérolas. As membranas compósitas de BN/NF incorporadas com agentes de vulcanização, após tratamento térmico em 90°C por 3 h, apresentaram propriedades mecânicas superiores em relação as membranas microfibras de BN/NF sem agentes de vulcanização e sem tratamento térmico. O maior valor foi alcançado para as membranas contendo 20% de NF (em massa) cuja resistência à ruptura e deformação

à ruptura, foram aumentadas de $(0,98 \pm 0,09)$ MPa para $(1,8 \pm 0,2)$ MPa e de (245 ± 22) para (418 ± 24) %, respectivamente. Este aumento é atribuído ao processo de vulcanização da borracha.

A condutividade elétrica das membranas teve um aumento de 9 ordens de grandeza com a incorporação 20% (em massa) de NF, atingindo o valor de aproximadamente $2,5 \times 10^{-2}$ S/cm. O limiar de percolação foi encontrado em torno de 7,4% em massa de NF. Um circuito elétrico representativo das amostras foi proposto e ajustou satisfatoriamente os resultados simulados com os dados experimentais.

Medidas de ângulo de contato indicaram que a incorporação do NF, nas amostras vulcanizadas, implicou na redução da hidrofobicidade de $\sim 40^\circ$ para $\sim 80^\circ$. Esse aumento na hidrofobicidade se deve ao fato do NF ser menos hidrofílico do que a BN.

A análise de DSC das membranas fibrosas de BN vulcanizadas e não vulcanizadas, e também com ou sem a adição de NF, apresentou a temperatura de transição vítrea no intervalo de -65°C à -63°C . A taxa de restrição da mobilidade das cadeias de BN em função do conteúdo de NF incorporado foi determinada, saltando de 12,5 %m para 36,1 %m para a amostra contendo 10% NF (em massa) e 20% NF (em massa), respectivamente. Por outro lado, a análise térmica dinâmico-mecânica possibilitou identificar um deslocamento para temperatura mais alta da T_g para a amostra vulcanizada. Os valores encontrados foram: $-44,2^\circ\text{C}$ para membrana de BN microfibrosa e $-36,8^\circ\text{C}$ para membrana de BN microfibrosa vulcanizada (90°C -3h). Este expressivo aumento de $7,4^\circ\text{C}$ foi atribuído à restrição da mobilidade das cadeias promovida pela vulcanização.

As curvas termogravimétricas apresentaram o mesmo perfil para as membranas fibrosas vulcanizadas e sem vulcanizar, bem como para as membranas incorporadas com NF. Essa última, apresentou um resíduo em 600°C , proporcional a quantidade de NF incorporado. Todas as amostras exibiram-se termicamente estáveis abaixo de 150°C .

As membranas incorporadas com NF foram testadas como sensor piezo-resistivo. A membrana vulcanizada incorporada com 10 %m de NF foi aquela que apresentou melhor estabilidade e sensibilidade.

De modo geral, os resultados possibilitaram encontrar as condições mais adequadas para a produção de membranas constituídas de microfibras de BN, microfibras de BN incorporadas com agente vulcanizantes, microfibras de BN

incorporadas com NF e microfibras de BN incorporadas com agentes vulcanizantes e NF. Nessas amostras foi possível controlar as propriedades mecânicas e elétricas e também essas membranas têm como destaque sua porosidade e elasticidade. Realça-se aqui que o desenvolvimento desse trabalho indicou que é possível produzir membranas elásticas e porosas formadas de microfibras de borracha natural incorporadas com diferentes cargas. Esse fato é importante pois abre um grande leque de possibilidades de aplicações em diferentes áreas, cuja aplicação final é desenhada pelo tipo e funcionalidade da carga incorporada.

REFERÊNCIAS

1. ZHAO, Z.; LI, B.; XU, L.; QIAO, Y.; WANG, F.; XIA, Q.; LU, Z. A sandwich-structured piezoresistive sensor with electrospun nanofiber mats as supporting, sensing, and packaging layers. **Polymers**, v. 10, n. 6, p. 575, 2018.
2. GOPAL, R.; KAUR, S.; MA, Z.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S.; MATSUURA, T. Electrospun nanofibrous filtration membrane. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 281, p.581-586, 2006.
3. SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 13, p. 1989-2006, 2008.
4. OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S.; CARDOZO, L. VOLL, F.; MADUREIRA E. H.; MATTOSO L. H. C.; ASSIS O. B. G. Development of poly (lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 2, p. 844-849, 2013.
5. HU, D.; WANG, Q.; YU, J.; HAO, W.; LU, H.; ZHANG, G.; WANG, X.; QIU, L. Highly stretchable strain sensors using an electrospun polyurethane nanofiber/graphene composite. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 5839-5842, 2016.
6. WANG, X.; SUN, F.; YIN, G.; WANG, Y.; LIU, B.; DONG, M. Tactile-sensing based on flexible PVDF nanofibers via electrospinning: A review. **Sensors**, v. 18, n. 2, p. 330, 2018.
7. STASSI, S.; CAUDA, V.; CANAVESE, G.; PIRRI, C. F. Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review. **Sensors**, v. 14, n. 3, p. 5296-5332, 2014.
8. ALMASSRI, A. M.; WAN HASAN, W. Z.; AHMAD, S. A.; ISHAK, A. J.; GHAZALI, A. M.; TALIB, D. N.; WADA, C. Pressure sensor: state of the art, design, and application for robotic hand. **Journal of Sensors**, v. 2015, 2015.
9. MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. D. S.; MATTOSO, L. H. C. Technological properties of latex and natural rubber of *Hevea brasiliensis* clones. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 2, p. 122-126, 2005.
10. FERREIRA, M.; MENDONÇA, R. J.; COUTINHO-NETTO, J.; MULATO, M. Angiogenic properties of natural rubber latex biomembranes and the serum fraction of *Hevea brasiliensis*. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 3, p. 564-569, 2009.
11. PHAECHAMUD, T.; ISSARAYUNGYUEN, P.; PICHAYAKORN, W. Gentamicin sulfate-loaded porous natural rubber films for wound dressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 634-644, 2016.
12. ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; ZANCANELA, D. C.; BERNARDES, L. L.; NORBERTO, A. M. Q.; BARROS, N. R.; PAULINO, C. G.; CHAGAS, A. L. D.; HERCULANO, R. D.; MENDONÇA, C. R. Controlled drug delivery system by fs-laser

micromachined biocompatible rubber latex membranes. **Applied Surface Science**, v. 506, p. 144762, 2020.

13. COSME, J. G.; SILVA, V. M.; NUNES, R. R.; PICCIANI, P. H. Development of biobased poly (lactic acid)/epoxidized natural rubber blends processed by electrospinning: Morphological, structural and thermal properties. **Materials Sciences and Applications**, v. 7, n. 4, p. 210-219, 2016.

14. COSTA, L. M. M.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, M. Electrospinning of PCL/natural rubber blends. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 24, p. 8501-8508, 2013.

15. MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

16. VAN BEILEN, J. B.; POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **TRENDS in Biotechnology**, v. 25, n. 11, p. 522-529, 2007.

17. NAWAMAWAT, K.; SAKDAPIPANICH, J. T.; HO, C. C.; MA, Y.; SONG, J.; VANCOSO, J. G. Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 390, n. 1-3, p. 157-166, 2011.

18. AMERIK, A. Y.; MARTIROSYAN, Y. T.; GACHOK, I. V. Regulation of Natural Rubber Biosynthesis by Proteins Associated with Rubber Particles. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 140-149, 2018.

19. TANAKA, Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 3, p. 355-375, 2001.

20. LIU, J.; WU, S.; TANG, Z.; LIN, T.; GUO, B.; HUANG, G. New evidence disclosed for networking in natural rubber by dielectric relaxation spectroscopy. **Soft Matter**, v. 11, n. 11, p. 2290-2299, 2015.

21. CARRETERO-GONZÁLEZ, J.; EZQUERRA, T. A.; AMNUAYPORNTRI, S.; TOKI, S.; VERDEJO, R.; SANZ, A.; SAKDAPIPANICH, J.; HSIAO, B. S.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A. Molecular dynamics of natural rubber as revealed by dielectric spectroscopy: The role of natural cross-linking. **Soft Matter**, v. 6, n. 15, p. 3636-3642, 2010.

22. AMNUAYPORNTRI, S.; TOKI, S.; HSIAO, B. S.; SAKDAPIPANICH, J. The effects of endlinking network and entanglement to stress-strain relation and strain-induced crystallization of un-vulcanized and vulcanized natural rubber. **Polymer**, v. 53, n. 15, p. 3325-3330, 2012.

23. AKIBA, M. A.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997.

-
24. GONZALEZ, L.; RODRIGUEZ, A.; VALENTIN, J. L.; MARCOS-FERNANDEZ, A.; POSADAS, P. Conventional and efficient crosslinking of natural rubber: Effect of heterogeneities on the physical properties. **KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe**, v. 58, n. 12, p. 638-643, 2005.
25. APREM, A. S.; JOSEPH, K.; MATHEW, T.; ALTSTAEDT, V.; THOMAS, S. Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using 1-phenyl-2, 4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazole sulphenamide. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 7, p. 1451-1460, 2003.
26. GOMES, W. P. **Prevulcanização do látex natural extraído da "Hancornia Speciosa Gomes" (mangabeira) e da "Hevea Brasiliensis" (seringueira)**. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
27. PERES, A. C.; LOPES, L. M.; VISCONTE, L. L.; NUNES, R. C. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 61-65, 2006.
28. JOB, A. E.; OLIVEIRA, F. A.; ALVES, N.; GIACOMETTI, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. **Synthetic Metals**, p. 99-100, 2003.
29. WU, X. LU, C.; ZHANG, X.; ZHOU, Z. Conductive natural rubber/carbon black nanocomposites via cellulose nanowhisker templated assembly: tailored hierarchical structure leading to synergistic property enhancements. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 25, p. 13317-13323, 2015.
30. SILVA, M. J. D.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-Dbsa composite. **Materials Research**, v. 17, p. 59-63, 2014.
31. DONNET, J. B.; BANSAL, R. C.; WANG, M. J. **Carbon Black Science and Technology**, 2 ed., Marcel Dekker, Inc, New York, 1993.
32. BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO – BNDES. Negro de fumo. **Informe Setorial: complexo químico**, Rio de Janeiro, n. 9, 5 p., jan. 1998. Disponível em: <www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/negro.pdf>. Acesso em: 26 de junho 2020.
33. SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J.; MACÍAS-GARCÍA, A.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; GÓMEZ-SERRANO, V. Electrical conductivity of carbon blacks under compression. **Carbon**, v. 43, p. 741-747, 2005.
34. KNOX, J. H.; KAUR, B. G.; MILLWARD, R. Structure And Performance Of Porous Graphitic Carbon In Liquid. **Journal of Chromatography**, v. 352, p. 3-25, 1986.
35. WARREN, B. E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. **Physical Review**, v. 59, n. 9, p. 693-698, 1941.

-
36. HOUSKA, C. R.; WARREN, B. E. X-Ray Study of the Graphitization of Carbon Black. **Journal of Applied Physics**, v. 25, p. 1503-1509, 1954.
37. WANG, M.; GRAY, C. A.; REZNEK, S. A.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. Carbon Black. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 4, p. 761-803, 2003.
38. SILVA, T. A.; MORAES, F. C.; JANEGITZ, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Electrochemical biosensors based on nanostructured carbon black: a review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.
39. CHUNG, D. D. L. Review graphite. **Journal of Materials Science**, New York, v.37, p.1475 – 1489, 2002.
40. MURAL, P.K. A critical review on in situ reduction of graphene oxide during preparation of conducting polymeric nanocomposites. **RSC Advances**, Cambridge, v.5, p.32078–32087, 2015.
41. SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.36, p.638–670, 2011.
42. KOHJIYA, S.; KATOH, A.; SUDA, T.; SHIMANUKI, J.; IKEDA, Y. Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image. **Polymer**, v. 47, n. 10, p. 3298-3301, 2006.
43. FERREIRA, A. A. **Comportamento Percolativo do Transporte Elétrico em Negro de Fumo**. 2007. 68f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
44. KOHJIYA, S.; KATOH, A.; SHIMANUKI, J.; HASEGAWA, T.; IKEDA, Y. Three-dimensional nano-structure of in situ silica in natural rubber as revealed by 3D-TEM/electron tomography. **Polymer**, v. 46, n. 12, p. 4440-4446, 2005.
45. POOMPRADUB, S.; TOSAKA, M.; KOHJIYA, S.; IKEDA, Y.; TOKI, S., SICS, I.; HSIAO, B. S. Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 10, p. 103529, 2005.
46. PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications**. Nova Jersey: Noyes Publications, 1993.
47. HUANG, J. C. Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends, **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p. 299-313, 2002.
48. ZHU, J.; WANG, H.; ZHU, Y. A flexible piezoresistive carbon black network in silicone rubber for wide range deformation and strain sensing. **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 3, p. 034505, 2018.

-
49. UNTEREKER, D.; LYU, S.; SCHLEY, J.; MARTINEZ, G.; LOHSTRETER L. Maximum conductivity of packed nanoparticles and their polymer composites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 1, p. 97-101, 2009.
50. BRIGANDI, P. J.; COGEN, J. M.; PEARSON, R. A. Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 1, p. 1-16, 2014.
51. BUNDE, A.; DIETERICH, W. Percolation in Composites. **Journal of Electroceramics**, v. 5, n. 2, p. 81-92, 2000.
52. BALBERG, I.; AZULAY, D.; TOKER, D.; MILLO, O. Percolation and tunneling in composite materials. **International Journal of Modern Physics B**, v. 18, n. 15, p. 2091-2121, 2004.
53. RAM, R.; RAHAMAN, M.; KHASTGIR, D. Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) semi-transparent composites: Modelling of DC conductivity. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 69, p. 30-39, 2015.
54. KIRKPATRICK, S. Percolation and conduction. **Reviews of Modern Physics**, v. 45, n. 4, p. 574, 1973.
55. NAN, C. W.; SHEN, Y.; MA, J. Physical properties of composites near percolation. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, n. 1, p. 131-151, 2010.
56. BALBERG, I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 139-143, 2002.
57. STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.
58. REBEQUE, P. V. S. **Síntese e caracterização elétrica de compósitos poliméricos condutores com o poliuretano derivado de óleo de mamona como matriz**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.
59. VOET, A.; WHITTEN, W. N.; COOK, F. R. Electron tunneling in carbon blacks. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere**, v. 201, n. 1, p. 39-46, 1965.
60. SCARISBRICK, R. M. Electrically conducting mixtures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 6, n. 17, p. 2098, 1973.
61. NAKAMURA, S.; ITO, A.; KATOS, H.; OGASAWARA, S.; SAWA, G.; ORITA, S.; TSUBOTAS, K. Temperature dependence of electrical conduction in carbon-Epoxy resin resistors. **Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)**, v. 70, n. 10, p. 96-109, 1987.
62. RAHAMAN, M.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. Modeling of DC conductivity for ethylene vinyl acetate (EVA)/polyaniline conductive composites prepared through

insitu polymerization of aniline in EVA matrix. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 13, p. 1575-1580, 2012.

63. WENTE, V. A. Superfine thermoplastic fibers. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 1342-1346, 1956.

64. KAYSER, J. C.; SHAMBAUGH, R. L. The manufacture of continuous polymeric filaments by the melt-blowing process. **Polymer Engineering & Science**, v. 30, n. 19, p. 1237-1251, 1990.

65. PASCHOALIN, R. T. **Desenvolvimento de nanofibras poliméricas por fiação por sopro em solução visando aplicação em engenharia de tecido**. 2017. 111 f, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

66. OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and submicrometric fibers of poly (D, L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396-3405, 2011.

67. KI, C. S.; BAEK, D. H.; GANG, K. D.; LEE, K. H.; UM, I. C.; PARK, Y. H. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 5094-5102, 2005.

68. ZENG, J.; HAOQING, H.; SCHAPER, A.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning—Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. **e-Polymers**, v. 3, n. 1, 2003.

69. SRINIVASAN, S.; CHHATRE, S. S.; MABRY, J. M.; COHEN, R. E.; MCKINLEY, G. H. Solution spraying of poly (methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces. **Polymer**, v. 52, n. 14, p. 3209-3218, 2011.

70. GUPTA, P.; ELKINS, C.; LONG, T. E.; WILKES, G. L. Electrospinning of linear homopolymers of poly (methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. **Polymer**, v. 46, n. 13, p. 4799-4810, 2005.

71. KOSKI, A.; YIM, K.; SHIVKUMAR, S. J. M. L. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. **Materials Letters**, v. 58, n. 3-4, p. 493-497, 2004.

72. DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. **ACS applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951-34963, 2016.

73. BUCHKO, C. J.; CHEN, L. C.; SHEN, Y.; MARTIN, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, v. 40, n. 26, p. 7397-7407, 1999.

74. YEE, W. A.; NGUYEN, A. C.; LEE, P. S.; KOTAKI, M.; LIU, Y.; TAN, B. T.; MHAISALKAR, S.; LU, X. Stress-induced structural changes in electrospun

polyvinylidene difluoride nanofibers collected using a modified rotating disk. **Polymer**, v. 49, n. 19, p. 4196-4203, 2008.

75. BAJI, A.; MAI, Y. W.; WONG, S. C.; ABTAHI, M.; CHEN, P. Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 703-718, 2010.

76. SUNDARAY, B.; SUBRAMANIAN, V.; NATARAJAN, T. S.; XIANG, R. Z.; CHANG, C. C.; FANN, W. S. Electrospinning of continuous aligned polymer fibers. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 7, p. 1222-1224, 2004.

77. FENNESSEY, S. F.; FARRIS, R. J. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns. **Polymer**, v. 45, n. 12, p. 4217-4225, 2004.

78. SANTOS, A. M.; MEDEIROS, E. L.; BLAKER, J. J.; MEDEIROS, E. S. Aqueous solution blow spinning of poly (vinyl alcohol) micro-and nanofibers. **Materials Letters**, v. 176, p. 122-126, 2016.

79. CASPER, C. L.; STEPHENS, J. S.; TASSI, N. G.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. **Macromolecules**, v. 37, n. 2, p. 573-578, 2004.

80. MIT-UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 205, n. 17, p. 2327-2338, 2004.

81. Thomson, W. On the electro-dynamic qualities of metals:—Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron. **Proceedings of the Royal Society of London**, n. 8, p. 546-550, 1857.

82. HOWE, R. D. Tactile sensing and control of robotic manipulation. **Advanced Robotics**, v. 8, n. 3, p. 245-261, 1993.

83. DAS, N. C.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. Effect of axial stretching on electrical resistivity of short carbon fibre and carbon black filled conductive rubber composites. **Polymer International**, v. 51, n. 2, p. 156-163, 2002.

84. CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 589 p.

85. LOVE, A. E. H. A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, Cambridge Univ. **Pres, Cambridge**, p. 104, 1927.

86. GREAVES, G. N.; GREER, A. L.; LAKES, R. S.; ROUXEL, T. Poisson's ratio and modern materials. **Nature Materials**, v. 10, n. 11, p. 823-837, 2011.

-
87. OMNÈS, B.; THUILLIER, S.; PILVIN, P.; GROHENS, Y.; GILLET, S. Effective properties of carbon black filled natural rubber: Experiments and modeling. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 7, p. 1141-1149, 2008.
88. KANDA, Y. Piezoresistance effect of silicon. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 28, n. 2, p. 83-91, 1991.
89. ZHENG, S.; DENG, J.; YANG, L.; REN, D.; HUANG, S.; YANG, W.; LIU, Z.; MINGBO YANG, M. Investigation on the piezoresistive behavior of high-density polyethylene/carbon black films in the elastic and plastic regimes. **Composites Science and Technology**, v. 97, p. 34-40, 2014.
90. HU, N.; KARUBE, Y.; ARAI, M.; WATANABE, T.; YAN, C.; LI, Y.; LIU, Y.; FUKUNAGA, H. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. **Carbon**, v. 48, n. 3p. 680-687, 2010.
91. WANG, X.; NIE, H.; LIU, D.; HE, A. Retardation of cold flow in immiscible rubber blends by tailoring their microstructures. **Polymer International**, v. 66, n. 11, p. 1473-1479, 2017.
92. WHITE, J. L. Rheological behavior and processing of unvulcanized rubber. In: **Science and Technology of Rubber**. Academic Press, 2005. p. 237-319.
93. VITALE, A.; MASSAGLIA, G.; CHIODONI, A.; BONGIOVANNI, R.; PIRRI, C. F.; QUAGLIO, M. Tuning Porosity and Functionality of Electrospun Rubber Nanofiber Mats by Photo-Crosslinking. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 27, p. 24544-24551, 2019.
94. VIRIYABANTHORN, N.; STACER, R. G.; SUNG, C.; MEAD, J. L. Effect of carbon black loading on electrospun butyl rubber nonwoven mats. **Polymeric Nanofibers**, v. 918, p. 269-284, 2006.
95. THIELKE, M. W.; BRUCKNER, E. P.; WONG, D. L.; THEATO, P. Thiol-ene modification of electrospun polybutadiene fibers crosslinked by UV irradiation. **Polymer**, v. 55, n. 22, p. 5596-5599, 2014.
96. CHOI, S. S.; HONG, J. P.; SEO, Y. S.; CHUNG, S. M.; NAH, C. Fabrication and characterization of electrospun polybutadiene fibers crosslinked by UV irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 4, p. 2333-2337, 2006.
97. CHEN, R.; LI, X. Q.; KE, Q. F.; HE, C. L.; MO, X. M. Fabrication and characterization of collagen (shell)/thermoplastic polyurethane (core) composite nanofibers by coaxial electrospinning. **e-Polymers**, v. 10, n. 1, 2010.
98. LU, S.; DUAN, X.; HAN, Y.; HUANG, H. Silicone rubber/polyvinylpyrrolidone microfibers produced by coaxial electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 4, p. 2273-2276, 2013.

-
99. LIU, L.; ZHANG, F.; HU, S.; ZHANG, L.; WEN, S. Preparation of ultrafine ethylene/propylene/diene terpolymer rubber fibers by coaxial electrospinning. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 297, n. 4, p. 298-302, 2012.
100. YAMASHITA, Y.; Ko, F.; TANAKA, A.; MIYAKE, H. Characteristics of elastomeric nanofiber membranes produced by electrospinning. **Journal of Textile Engineering**, v. 53, n. 4, p. 137-142, 2007.
101. LI, L.; HASHAIKEH, R.; ARAFAT, H. A. Development of eco-efficient microporous membranes via electrospinning and annealing of poly (lactic acid). **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 57-67, 2013.
102. KERR-PHILLIPS, T. E.; WOHLING, V.; AGNIEL, R.; NGUYEN, G. T.; VIDAL, F.; KILMARTIN, P.; PLESSE, C.; TRAVAS-SEJDIC, J. Electrospun rubber fibre mats with electrochemically controllable pore sizes. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 20, p. 4249-4258, 2015.
103. ZHOU, H.; WANG, H.; NIU, H.; LIN, T. Electrospun fibrous membranes with super-large-strain electric superhydrophobicity. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2015.
104. RAEESI, F.; NOURI, M.; HAGHI, A. K. Electrospinning of polyaniline-polyacrylonitrile blend nanofibers. **e-Polymers**, v. 9, n. 1, p. 1-13, 2009.
105. JAMADI, E. S.; GHASEMI-MOBARAKEH, L.; MORSHED, M.; SADEGHI, M.; PRABHAKARAN, M. P.; RAMAKRISHNA, S. Synthesis of polyester urethane urea and fabrication of elastomeric nanofibrous scaffolds for myocardial regeneration. **Materials Science and Engineering: C**, v. 63, p. 106-116, 2016.
106. FONG, H.; RENEKER, D. H. Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 37, n. 24, p. 3488-3493, 1999.
107. NOBESHIMA, T.; ISHII, Y.; SAKAI, H.; UEMURA, S.; YOSHIDA, M. Actuation behavior of polylactic acid fiber films prepared by electrospinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 4, p. 3343-3348, 2016.
108. KARAKAŞ, H.; SARAÇ, A. S.; POLAT, T.; BUDAK, E. G.; BAYRAM, S.; DAĞ, N.; JAHANGIRI, S. Polyurethane nanofibers obtained by electrospinning process. **International Journal of Health and Medical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 177-180, 2013.
109. ZHANG, X. C.; CHEN, Y. Z.; YU, J.; GUO, Z. X. Thermoplastic polyurethane/silica nanocomposite fibers by electrospinning. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 23, p. 1683-1689, 2011.
110. JASNI, A. H.; SALLEH, E. M.; ZAKARIA, F. Z.; RAZALI, N. A. M.; YA'ACOB, W. H. W.; AZIZ, F. H. A. Fabrication and preliminary characterization of rubber cellulose/natural rubber latex (C-NRL) nanocomposite fibers. **AIP Conference Proceedings**, v. 2068, n. 1, p. 020063, 2019.

-
111. SITHORNKUL, S.; THREEPOP NATKUL, P. Morphology of electrospun natural rubber with acrylonitrile-butadiene-styrene. **Advanced Materials Research**, v. 79, p. 1583-1586, 2009.
112. SITHORNKUL, S.; THREEPOP NATKUL, P. Control of mechanical properties and permeability of electrospun natural rubber with different composite systems. **Advanced Materials Research**, v. 93, p. 619-622, 2010.
113. PHATCHARASIT, K.; TAWEEPRED, W.; BOONKERD, K.; KIM, J. K. Electrospun Epoxidized Natural Rubber with Poly (vinyl chloride) (ENR-PVC) Nanofibrous for PEMFC Applications. **Advanced Materials Research**, v. 844, p. 507-510, 2014.
114. DOGNANI, G. **Eletrofição de fibras de borracha natural com adição de polianilina**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2016.
115. LI, Y.; WANG, X.; PENG, Z.; LI, P.; LI, C.; KONG, L. Fabrication and properties of elastic fibers from electrospinning natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 43, p. 48153, 2019.
116. CACCIOTTI, I.; HOUSE, J. N.; MAZZUCA, C.; VALENTINI, M.; MADAU, F.; PALLESCHI, A.; STRAFFI, P.; NANNI, F. Neat and GNPs loaded natural rubber fibers by electrospinning: Manufacturing and characterization. **Materials & Design**, v. 88, p. 1109-1118, 2015.
117. SANGKANCHANAVANICH, N.; PUENGTHAIJAROEN, P.; NGAMKHAM, R.; PRAPAINAINAR, P. Synthesis Conditions for Natural Rubber and Natural Rubber reinforced with Graphene Fibre Production by Electrospinning. **Chemical Engineering Transactions**, v. 78, p. 391-396, 2020.
118. WANG, X.; DREW, C.; LEE, S. H.; SENECA, K. J.; KUMAR, J.; SAMUELSON, L. A. Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors. **Nano letters**, v. 2, n. 11, p. 1273-1275, 2002.
119. YUN, K. M.; HOGAN JR, C. J.; MATSUBAYASHI, Y.; KAWABE, M.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 17, p. 4751-4759, 2007.
120. YANG, F.; MURUGAN, R.; WANG, S.; RAMAKRISHNA, S. Electrospinning of nano/micro scale poly (L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. **Biomaterials**, v. 26, n. 15, p. 2603-2610, 2005.
121. BEHRENS, A. M.; CASEY, B. J.; SIKORSKI, M. J.; WU, K. L.; TUTAK, W.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning. **ACS Macro Letters**, v. 3, n. 3, p. 249-254, 2014.

-
122. TIAN, M.; WANG, Y.; QU, L.; ZHU, S.; HAN, G.; ZHANG, X.; ZHOU, Q.; DU, M.; CHI, S. Electromechanical deformation sensors based on polyurethane/polyaniline electrospinning nanofibrous mats. **Synthetic Metals**, v. 219, p. 11-19, 2016.
123. AVILÉS, F.; OLIVA-AVILÉS, A. I.; CEN-PUC, M. Piezoresistivity, strain, and damage self-sensing of polymer composites filled with carbon nanostructures. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 7, p. 1701159, 2018.
124. WANG, Y.; HAO, J.; HUANG, Z.; ZHENG, G.; DAI, K.; LIU, C.; SHEN, C. Flexible electrically resistive-type strain sensors based on reduced graphene oxide-decorated electrospun polymer fibrous mats for human motion monitoring. **Carbon**, v. 126, p. 360-371, 2018.
125. SOLTANIAN, S.; SERVATI, A.; RAHMANIAN, R.; KO, F.; SERVATI, P. Highly piezoresistive compliant nanofibrous sensors for tactile and epidermal electronic applications. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 1, p. 121-129, 2015.
126. TIWARI, M. K.; YARIN, A. L.; MEGARIDIS, C. M. Electrospun fibrous nanocomposites as permeable, flexible strain sensors. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 4, p. 044305, 2008.
127. LIU, Y.; WU, F.; ZHAO, X.; LIU, M. High-performance strain sensors based on spirally structured composites with carbon black, chitin nanocrystals, and natural rubber. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 8, p. 10595-10605, 2018.
128. PAPPENBURG, B. J.; VOGELAAR, L.; BOLHUIS-VERSTEEG, L. A.; LAMMERTINK, R. G.; STAMATIALLIS, D.; WESSLING, M. One-step fabrication of porous micropatterned scaffolds to control cell behavior. **Biomaterials**, v. 28, n. 11, p. 1998-2009, 2007.
129. FLYNN, J. H. Analysis of DSC results by integration. **Thermochimica Acta**, v. 217, p. 129-149, 1993.
130. XU, T.; JIA, Z.; WU, L.; CHEN, Y.; LUO, Y.; JIA, D.; PENG, Z. Effect of acetone extract from natural rubber on the structure and interface interaction in NR/CB composites. **RSC advances**, v. 7, n. 42, p. 26458-26467, 2017.
131. SILVA, M. J.; SOARES, V. O.; DIAS, G. C.; SANTOS, R. J.; JOB, A. E.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, J. A. Study of thermal and mechanical properties of a biocomposite based on natural rubber and 45S5 Bioglass® particles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 735-742, 2018.
132. SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; PARIDAH, M. T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 149-159, 2016.
133. ORNAGHI JR, H. L.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. J. Effect of the epoxy-cyclohexyl polyhedral oligomeric silsesquioxane content on the dynamic fragility of an epoxy resin. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 2, p. 427-432, 2012.

-
134. GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
135. WIEGENSTEIN, C. G.; SCHULZ, K. H. A four-point surface conductivity probe suitable for in situ ultrahigh vacuum conductivity measurements. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 4, p. 1812-1813, 1997.
136. SOUSA, E. A.; LIMA, T. H. C.; ARLINDO, E. P. S.; SANCHES, A. O.; SAKAMOTO, W. K.; DE CAMPOS FUZARI-JUNIOR, G. Multicomponent polyurethane – carbon black composite as piezoresistive sensor. **Polymer Bulletin**, p. 1-15, 2019.
137. NASIR, M.; MATSUMOTO, H.; DANNO, T.; MINAGAWA, M.; IRISAWA, T.; SHIOYA, M.; TANIOKA, A. Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospay deposition. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 5, p. 779-786, 2006.
138. RENEKER, D. H.; YARIN, A. L.; FONG, H.; KOOMBHONGSE, S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 4531-4547, 2000.
139. WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1851-1859, 2004.
140. YUAN, X.; ZHANG, Y.; DONG, C.; SHENG, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1704-1710, 2004.
141. CHEN, D.; LIU, T.; ZHOU, X.; TJIU, W. C.; HOU, H. Electrospinning fabrication of high strength and toughness polyimide nanofiber membranes containing multiwalled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 29, p. 9741-9748, 2009.
142. HWANG, K. Y.; KIM, S. D.; KIM, Y. W.; YU, W. R. Mechanical characterization of nanofibers using a nanomanipulator and atomic force microscope cantilever in a scanning electron microscope. **Polymer Testing**, v. 29, n. 3, p. 375-380, 2010.
143. HERTZ, D. L. Theory and Practice of vulcanization. **Elastomerics**, v. 116, n. 11, p. 17-21, 1984.
144. OLIVEIRA, M. A. D. S.; CASSU, S. N.; MELLO, S. A. C. D.; DUTRA, J. C. N. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. **Polímeros**, v. 26, n. SPE, p. 43-48, 2016.
145. VARKEY, J. T.; AUGUSTINE, S.; GROENINCKX, G.; BHAGAWAN, S. S.; RAO, S. S.; THOMAS, S. Morphology and mechanical and viscoelastic properties of natural rubber and styrene butadiene rubber latex blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 38, n. 16, p. 2189-2211, 2000.

-
- 146 QIN, H.; DENG, C.; LU, S.; YANG, Y.; GUAN, G.; LIU, Z.; YU, Q. Enhanced mechanical property, thermal and electrical conductivity of natural rubber/graphene nanosheets nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 41, n. 4, p. 1299-1309, 2020.
147. AGOSTINI, D.; CONSTANTINO, C.; JOB, A. Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes: combined TG/FTIR investigation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 703-707, 2008.
148. RAO, V.; JOHNS, J. Thermal behavior of chitosan/natural rubber latex blends TG and DSC analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 801-806, 2008.
149. BRAZIER, D. W.; NICKEL, G. H. Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis I. Differential Scanning Calorimetry and the Heat of Vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 48, n. 1, p. 26-40, 1975.
150. ETAATI, A.; PATHER, S.; FANG, Z.; WANG, H. The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis. **Composites Part B: Engineering**, v. 62, p. 19-28, 2014.
151. RANA, A. K.; MITRA, B. C.; BANERJEE, A. N. Short jute fiber-reinforced polypropylene composites: Dynamic mechanical study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 4, p. 531-539, 1999.
152. GU, H. Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites. **Materials & Design**, v. 30, n. 7, p. 2774-2777, 2009.
153. DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R.; MATTOSO, L. H.; GONÇALVES, P. S.; JOB, A. E. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros**, p. 63-71, 2009.
154. CAVALCANTE, R. A. L. **Efeito da adição do líquido da castanha do caju nas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e morfológicas da borracha natural**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado), Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
155. RIEGER, J. The glass transition temperature T_g of polymers—comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum). **Polymer Testing**, v. 20, n. 2, p. 199-204, 2001.
156. PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J. Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl-POSS nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 532, p. 339-345, 2012.
157. ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR, H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Influence of fiber hybridization on the dynamic mechanical properties of glass/ramie fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 23, p. 1652-1661, 2012.

-
158. JOHNS, J.; RAO, V. Characterization of natural rubber latex/chitosan blends. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 13, n. 4, p. 280-291, 2008.
159. JUNG, H. R.; JU, D. H.; LEE, W. J.; ZHANG, X.; KOTEK, R. Electrospun hydrophilic fumed silica/polyacrylonitrile nanofiber-based composite electrolyte membranes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 13, p. 3630-3637, 2009.
160. SOLOMON, B. R.; HYDER, M. N.; VARANASI, K. K. Separating oil-water nanoemulsions using flux-enhanced hierarchical membranes. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5504, 2014.
161. WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936.
162. LEISTENSCHNEIDER, D.; ZÜRBES, K.; SCHNEIDERMAN, C.; GRÄTZ, S.; OSWALD, S.; WEGNER, K.; KLEMMED, B.; GIEBELER, L.; EYCHMÜLLER, A.; BORCHARDT, L. Mechanochemical functionalization of carbon black at room temperature. **C—Journal of Carbon Research**, v. 4, n. 1, p. 14, 2018.
163. AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15-30, 2015.
164. GE, D.; YANG, L.; WANG, C.; LEE, E.; ZHANG, Y.; YANG, S. A multi-functional oil–water separator from a selectively pre-wetted superamphiphobic paper. **Chemical Communications**, v. 51, n. 28, p. 6149-6152, 2015.
165. XUE, Z.; WANG, S.; LIN, L.; CHEN, L.; LIU, M.; FENG, L.; JIANG, L. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. **Advanced Materials**, v. 23, n. 37, p. 4270-4273, 2011.
166. ZHANG, W.; ZHU, Y.; LIU, X.; WANG, D.; LI, J.; JIANG, L.; JIN, J. Salt-induced fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic PAA-g-PVDF membranes for effective separation of oil-in-water emulsions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 3, p. 856-860, 2014.
167. KOTA, A. K.; KWON, G.; CHOI, W.; MABRY, J. M.; TUTEJA, A. Hygro-responsive membranes for effective oil–water separation. **Nature Communications**, v. 3, n. 1, p. 1-8, 2012.
168. XUE, B.; JI, L.; DENG, J.; ZHANG, J. Highly electrically conducting poly (L-lactic acid)/graphite composites prepared via in situ expansion and subsequent reduction of graphite. **Journal of Polymer Engineering**, v. 38, n. 2, p. 167-177, 2018.
169. WANG, J.; JIA, H.; TANG, Y.; JI, D.; SUN, Y.; GONG, X.; DING, L. Enhancements of the mechanical properties and thermal conductivity of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber with the addition of graphene oxide. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 1571-1577, 2013.

170. SILVA, M. J.; SANCHES, A. O.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; MCMAHAN, C. M.; MALMONGE, J. A. Nanocomposites of natural rubber and polyaniline-modified cellulose nanofibrils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, n. 1, p. 387-392, 2014.

171. ZHANG, X.; LOO, L. S. Study of glass transition and reinforcement mechanism in polymer/layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 42, n. 14, p. 5196-5207, 2009.

172. VYAZOVKIN, S.; DRANCA, I. A DSC Study of α - and β -Relaxations in a PS-Clay System. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 32, p. 11981-11987, 2004.

173. GHASEMI-MOBARAKEH, L.; PRABHAKARAN, M. P.; MORSHED, M.; NASR-ESFAHANI, M. H.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun poly (ϵ -caprolactone)/gelatin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 34, p. 4532-4539, 2008.

174. GUIBO, Y.; QING, Z.; YAHONG, Z.; YIN, Y.; YUMIN, Y. The electrospun polyamide 6 nanofiber membranes used as high efficiency filter materials: Filtration potential, thermal treatment, and their continuous production. **Journal of applied polymer science**, v. 128, n. 2, p. 1061-1069, 2013.

175. MATCHAWET, S.; KAESAMAN, A.; BOMLAI, P.; NAKASON, C. Electrical, dielectric, and dynamic mechanical properties of conductive carbon black/epoxidized natural rubber composites. **Journal of Composite Materials**, v. 50, n. 16, p. 2191-2202, 2016.

176. SAU, K. P.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. Conductive rubber composites from different blends of ethylene-propylene-diene rubber and nitrile rubber. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 21, p. 5717-5724, 1997.

177. WANG, X.; MENG, S.; TEBYETEKERWA, M.; LI, Y.; PIONTECK, J.; SUN, B.; QIN, Z.; ZHU, M. Highly sensitive and stretchable piezoresistive strain sensor based on conductive poly (styrene-butadiene-styrene)/few layer graphene composite fiber. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 105, p. 291-299, 2018.

178. SUMITA, M.; SAKATA, K.; ASAI, S.; MIYASAKA, K.; NAKAGAWA, H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. **Polymer Bulletin**, v. 25, n. 2, p. 265-271, 1991.

179. RUSCHAU, G. R.; NEWNHAM, R. E. Critical volume fractions in conductive composites. **Journal of Composite Materials**, v. 26, n. 18, p. 2727-2735, 1992.

180. REBEQUE, P. V.; SILVA, M. J.; CENA, C. R.; NAGASHIMA, H. N.; MALMONGE, J. A.; KANDA, D. H. F. Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. **Polymer Composites**, v. 40, n. 1, p. 7-15, 2019.

-
181. PÖTSCHKE, P.; DUDKIN, S. M.; ALIG, I. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites. **Polymer**, v. 44, n. 17, p. 5023-5030, 2003.
182. KARASEK, L.; MEISSNER, B.; ASAI, S.; SUMITA, M. Percolation concept: polymer-filler gel formation, electrical conductivity and dynamic electrical properties of carbon-black-filled rubbers. **Polymer Journal**, v. 28, n. 2, p. 121-126, 1996.
183. ABO-HASHEM, A.; SAAD, H. M.; ASHOR, A. H. Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites: butyl rubber mixed with SRF carbon black. **Plastics Rubber and Composites Processing and Applications**, v. 21, n. 2, p. 125-130, 1994.
184. KOVACS, J. Z.; VELAGALA, B. S.; SCHULTE, K.; BAUHOFER, W. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 5, p. 922-928, 2007.
185. RUBIN, Z.; SUNSHINE, S. A.; HEANEY, M. B.; BLOOM, I.; BALBERG, I. Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system. **Physical Review B**, v. 59, n. 19, p. 12196, 1999.
186. NAJAR, F. A.; VAKIL, G. B.; WANT, B. Structural, optical and dielectric studies of lithium sulphate monohydrate single crystals. **Materials Science-Poland**, v. 35, n. 1, p. 18-31, 2017.
187. GOVINDASAMY, G.; MURUGASEN, P.; SAGADEVAN, S. Optical and electrical properties of chemical bath deposited cobalt sulphide thin films. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 62-67, 2017.
188. DALAL, E. N.; TAYLOR, K. D.; PHILLIPS, P. J. The equilibrium melting temperature of cis-polyisoprene. **Polymer**, v. 24, n. 12, p. 1623-1630, 1983.
189. SUI, G.; ZHONG, W. H.; YANG, X. P.; YU, Y. H.; ZHAO, S. H. Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 11, p. 1543-1549, 2008.
190. SUHAILATH, K.; THOMAS, M.; RAMESAN, M. T. Effect of temperature on AC conductivity of poly (butyl methacrylate)/cerium dioxide nanocomposites and applicability of different conductivity modeling studies. **Research on Chemical Intermediates**, p. 1-16, 2020.
191. RAHAMAN, M.; THOMAS, S. P.; HUSSEIN, I. A.; DE, S. K. Dependence of electrical properties of polyethylene nanocomposites on aspect ratio of carbon nanotubes. **Polymer Composites**, v. 34, n. 4, p. 494-499, 2013.
192. BAO, H. D.; SUN, Y.; XIONG, Z. Y.; GUO, Z. X.; YU, J. Effects of the dispersion state and aspect ratio of carbon nanotubes on their electrical percolation threshold in a polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 1, p. 735-740, 2013.

-
193. LI, J.; MA, P. C.; CHOW, W. S.; TO, C. K.; TANG, B. Z.; KIM, J. K. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 16, p. 3207-3215, 2007.
194. MACEDO, Z. S.; MARTINEZ, A. L.; HERNANDES, A. C. Characterization of Bi₄Ge₃O₁₂ single crystal by impedance spectroscopy. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 577-581, 2003.
195. TLILI, D.; HAMDAOUI, N.; HCINI, S.; BOUAZIZI, M. L.; ZEMNI, S. Above room temperature complex impedance analysis of properties of La_{0.33}Sr_{0.67}Mn_{0.33}Ti_{0.67}O_{3±δ} perovskite. **Phase Transitions**, v. 90, n. 6, p. 644-652, 2017.
196. LIN, Y.; LIU, S.; CHEN, S.; WEI, Y.; DONG, X.; LIU, L. A highly stretchable and sensitive strain sensor based on graphene–elastomer composites with a novel double-interconnected network. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 26, p. 6345-6352, 2016.
197. LIU, H.; GAO, J.; HUANG, W.; DAI, K.; ZHENG, G.; LIU, C.; SHEN, C.; YAN, X.; GUO, J.; GUO, Z. Electrically conductive strain sensing polyurethane nanocomposites with synergistic carbon nanotubes and graphene bifillers. **Nanoscale**, v. 8, n. 26, p. 12977-12989, 2016.
198. YAMAGUCHI, K.; BUSFIELD, J. J. C.; THOMAS, A. G. Electrical and mechanical behavior of filled elastomer I. The effect of strain. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 17, p. 2079-2089, 2003.
199. BUSFIELD, J. J. C.; THOMAS, A. G.; YAMAGUCHI, K. Electrical and mechanical behavior of filled rubber. III. Dynamic loading and the rate of recovery. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 13, p. 1649-1661, 2005.
200. FLANDIN, L.; CHANG, A.; NAZARENKO, S.; HILTNER, A.; BAER, E. Effect of strain on the properties of an ethylene–octene elastomer with conductive carbon fillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 6, p. 894-905, 2000.
201. KU-HERRERA, J. J.; AVILÉS, F.; SEIDEL, G. D. Self-sensing of elastic strain, matrix yielding and plasticity in multiwall carbon nanotube/vinyl ester composites. **Smart Materials and Structures**, v. 22, n. 8, p. 085003, 2013.
202. DIANI, J.; FAYOLLE, B.; GILORMINI, P. A review on the Mullins effect. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 3, p. 601-612, 2009.
203. KOST, J.; NARKIS, M.; FOUX, A. Resistivity behavior of carbon-black-filled silicone rubber in cyclic loading experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, n. 12, p. 3937-3946, 1984.
204. MUTH, J. T.; VOGT, D. M.; TRUBY, R. L.; MENGÜÇ, Y.; KOLESKY, D. B.; WOOD, R. J.; LEWIS, J. A. Embedded 3D printing of strain sensors within highly stretchable elastomers. **Advanced Materials**, v. 26, n. 36, p. 6307-6312, 2014.

ANEXO – Possíveis aplicações

A membrana fibrosa de borracha natural apresentou fibras com larguras médias de 15 a 100 μm com capacidade de incorporação de partículas. Essa condição possibilitou a inserção de partículas de negro de fumo. Além do negro fumo, pode-se incluir outros aditivos, como grafeno, nanotubos de carbonos, poli(o-metoxianilina), polianilina. No trabalho apresentado abaixo, propõem-se a incorporação de partículas de bio vidro (material utilizado para reparação de tecidos) com borracha natural (material que apresenta biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas).

European Polymer Journal 119 (2019) 1–7



Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/europolj



Mechanical, thermal, and morphological properties of natural rubber/45S5 Bioglass® fibrous mat with ribbon-like morphology produced by solution blow spinning



Eliraldrin Amorin Sousa^a, Michael Jones Silva^{b,*}, Alex Otávio Sanches^a, Viviane Oliveira Soares^c, Aldo Eloizo Job^d, José Antonio Malmonge^a

^a Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Câmpus de Ilha Solteira, Avenida Brasil, 56, Centro, 15385-000, Ilha Solteira, São Paulo, Brazil

^b Universidade Estadual Paulista (UNESP), Câmpus Experimental de Rosana, Avenida dos Barrageiros, 1.881, Centro, 19.274-000, Rosana, São Paulo, Brazil

^c Universidade Estadual de Maringá (UEM), Câmpus Regional de Goioerê, Avenida Reitor Zeferino Vaz, s/n - Jardim Universitário, 87360-000, Goioerê, Paraná, Brazil

^d Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Campus de Presidente Prudente, Rua Roberto Simonsen, 305, Centro Educacional, 19060-900, Presidente Prudente, São Paulo, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Solution blow spinning
Natural rubber
45S5 Bioglass®
Fibrous mats biocomposite

ABSTRACT

Natural rubber (NR)/45S5 Bioglass® (BG) based fibrous mat biocomposite were fabricated using a solution blow spinning (SBS) method. NG/BG fibrous mat with ribbon-like morphology were obtained with different amounts of 45S5 BG to NR. Biocomposites exhibited uniform diameter distribution of fibers in the 40–60 μm range. The preparation method and dispersion of particles in the NR matrix had significant influence on the final mechanical properties of the biocomposite, i.e., the tensile strength of membrane samples increased, while the elongation decreased compared to those of neat NR films. The glass transition temperature (T_g) value of the biocomposite samples shifted toward higher temperatures due to the movement restriction of the NR chains caused by the BG particles. For the biocomposite samples T_g was in the range of -30 to -28 °C, whereas for the NR film and NR fibrous mat T_g was -46.7 and -40.5 °C respectively. The Cole-Cole plot was an imperfect semicircle indicating the heterogeneity of the system as well as the adequate interaction between BG and NR. The production of membrane biocomposites with good thermal and mechanical properties employing the SBS method could be promising and potential for biomedical applications.

GRAPHICAL ABSTRACT

