UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos-IFSC
Instituto de Química de São Carlos-IQSC
Escola de Engenharia de São Carlos-EESC

INTERUNIDADES CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**BLENDAS CONDUTORAS ELÉTRICAS
OBTIDAS A PARTIR DO LÁTEX DE
SERINGUEIRA *HEVEA BRASILIENSIS*
COM POLIANILINA**

Márcia Yumi Teruya

Dissertação apresentada à área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: *Dr. Aldo Eloizo Job*

ok

São Carlos – SP
2003

USP/IFSC/SBI

8-2-001494

Teruya, Márcia Yumi
W326c Blendas condutoras elétricas obtidas a partir do látex de
seringueira Hevea Brasiliensis com polianilina / Márcia
Yumi Teruya. -- São Carlos, 2003.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto
de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo,
2003.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Aldo Eloizo Job.

1. Látex. 2. Borracha Natural. 3. Polianilina.
4. Condutividade. 5. Materiais poliméricos. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCIA YUMI TERUYA, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28/03/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Neri Alves(Presidente) - UNESP

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan - UFSCar

Dr. Rodrigo Fernando Bianchi - IFSC-USP

*Dedico este trabalho aos meus pais
Paulo e Nobuko pela paciência,
tolerância, amor, carinho e exemplo de
vida.*

*Aos meus irmãos, André e
Gerson que sempre foram motivos de
inspiração e orgulho.*

AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho, agradeço:

Ao Dr. Aldo Eloizo Job, pela orientação, ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Neri Alves pela grande amizade e confiança desde minha iniciação científica.

Aos Professores José A. Giacometti, Homero M. Gomes, Ana M. O. A. Balan, Silvio R. Teixeira, Maria de Lourdes C. Silva, Celso X. Cardoso, pela ajuda e ensinamentos.

Aos Professores e técnicos do Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” pela colaboração, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Fábio L. Leite pela cooperação nas medidas de MEV e ao Prof. Carlos O. P. Santos nas medidas de Raio-X.

Aos amigos Lucas Santos, Daniela Santos, Tiago Giacometti, Rodrigo Bianchi, Valtencir Zucolotto, Fernando Oliveira, Nair Souza, Mariana Baroni, Fabio Ferreira, Edmar Oliveira, Ana Dall Antonia e a todos os outros que colaboraram, pelas discussões, convivência e constante apoio.

A Marta Abe, Lucas Celeri, Silvio Granja, Henrique Teranisi, Luciana Sasaki, Eduardo Kimura, Cristiane Toyota, Fátima Lafalce, Elder Goto, Chris Rocha e Shiguematsu Teruia que são parte importante em minha vida e que sempre estavam dispostos a me ajudar com máxima disposição e por todos os momentos de descontração.

Em especial a Sidney Fernandes que apesar da distância sempre é importante em minha vida pelo carinho doado através de atitudes e palavras. Agradeço por estar comigo nos momentos mais difíceis.

Ao DEMa-UFSCar e ao CNPDIA/EMBRAPA, pelo empréstimo no uso do Instron.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização e conclusão deste trabalho.

À Unesp de Presidente Prudente por oferecer toda a infra-estrutura necessária na realização deste trabalho.

A Capes e à FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>i</i>
LISTA DE TABELAS	<i>v</i>
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	<i>vi</i>
RESUMO	<i>vii</i>
ABSTRACT	8
INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO 1 - CONCEITOS BÁSICOS	5
1.1- Polímeros Condutores	5
1.2.1- Polianilina	10
1.2.2- Estado de oxidação	10
1.2.3- Síntese e preparação	12
1.2.4- Mecanismo de dopagem	12
1.2- Borracha Natural	14
1.3- Blendas com Polímeros Condutores	20
CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
2.1- Materiais	23
2.1.1- Reagentes	23
2.2- Preparação das blendas BN/PANI - Solução	24
2.2.1- Preparação da blenda usando a síntese química convencional (SQC) (2 horas a 0 °C).....	24
2.2.2- Preparação da blenda usando a síntese química convencional diluída a temperatura ambiente (SQCDTA)	25
2.3- Preparação dos filmes blendas BN/PANI	27
2.4- Métodos experimentais	27
2.4.1- Ensaio de Tração	27
2.4.2- Espectroscopia no UV-VIS-NIR.....	28

2.4.3- Difractometria de raios-X.....	28
2.4.4- Microscopia óptica (MO)	28
2.4.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	29
2.4.6- Condutividade na Superfície.....	29
2.4.7- Condutividade no Volume.....	30
2.4.8- Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	33
2.4.9- Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA).....	33
2.4.10- Análise termogravimétrica (TG).....	33
2.4.11- Espectroscopia no FT-IR	33
2.4.12 – Condutividade pelo Método Eletrolítico.....	34
<i>CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX.....</i>	35
3.1 - Coleta do látex.....	35
3.2 – Preparação e caracterização dos filmes de BN.....	37
3.2.1 – Método de Preparação.....	37
3.2.2 - Espessura dos Filmes de BN.....	38
3.2.3 – Espectroscopia UV-VIS-NIR.....	41
3.2.4 - Ensaios de Tração.....	42
3.2.5 – Condutividade pelo Método Eletrolítico.....	45
3.2.6 – Análise Termogravimétrica (TG).....	48
3.2.7 – Espectroscopia FT-IR – Látex estabilizado, sem estabilizar e da BN...	49
3.2.8 – Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)	50
3.2.9 - Microscopia Óptica (MO).....	52
<i>CAPÍTULO 4 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDA.....</i>	54
4.1 – Medida da massa de camada de PANI na superfície da amostra	54
4.2 – Ensaio de Tração	56
4.3 – Difractometria de raio-X.....	58
4.4 – Espectroscopia no FT-IR da blenda.....	62
4.5 – Microscopia óptica (MO)	66
4.5.1 – Morfologia da Superfície	66
4.5.2 – Morfologia da blenda estirada por MO.....	70

4.5.3 – Medida de espessura da deposição da PANI sobre a superfície da BN.	72
4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
4.6.1 – Superfície da BN e dos filmes BN/PANI.....	77
4.6.2 – Morfologia do estiramento da blenda por MEV.....	81
<i>CAPÍTULO 5 – MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA</i>	<i>87</i>
5.1 – Condutividade na Superfície.....	87
5.2 – Condutividade no Volume.....	89
<i>CAPÍTULO 6 – COMPORTAMENTO TÉRMICO</i>	<i>91</i>
6.1 – Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	91
6.2 – Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA)	93
6.3 – Análise Termogravimétrica (TG)	95
<i>CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO.....</i>	<i>98</i>
<i>CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	<i>100</i>
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>101</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura geral da polianilina na forma base.	10
Figura 1.2 – Estados de oxidação da polianilina.	11
Figura 1.3 - Relação entre a condutividade de base de esmeraldina parcialmente protonada com o pH de equilíbrio da solução dopante de HCl ^{II}	13
Figura 1.4 – Dopagem protônica da polianilina no estado esmeraldina.....	14
Figura 1.5 – Estrutura química da borracha natural.	17
Figura 2.1 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos filmes BN/PANI.....	26
Figura 2.2 - Representação esquemática da medida de condutividade na superfície para a medida da condutividade elétrica dos filmes.....	30
Figura 2.3 - Representação esquemática da condutividade no volume, onde V é a fonte de tensão, A o amperímetro e S a amostra.	31
Figura 2.4 – Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução.....	31
Figura 3.1 – Fotografia dos clones de seringueira na fazenda Indiana na região de Presidente Prudente.....	36
Figura 3.2 – Fotografia da coleta do látex.....	37
Figura 3.3 - Dependência linear do volume do látex (ml) com a espessura do filme formado (mm).	40
Figura 3.4 - Espectro de absorção de filmes de látex tratados termicamente a 65 °C em função do tempo. No destaque é mostrado o comportamento da absorção do espectro UV-VIS-NIR em 600 nm.....	42
Figura 3.5 - Curvas de tensão (σ) x deformação percentual (%) representativa dos resultados mostrados na Tabela I, de onze filmes de látex tratados termicamente em diferentes tempos.....	44
Figura 3.6 - Medidas de condutividade eletrolítica da solução do látex estabilizado (a) e do látex puro (b).....	46
Figura 3.7 - Medidas de análise termogravimétrica (TGA) das amostras de borracha natural (a), do látex estabilizado com amônia (b) e do látex puro (c).	48
Figura 3.8 - Espectro de FT-IR do látex estabilizado com amônia e do filme de borracha seca.	49

Figura 3.9 - Curvas de DMTA: E' (módulo de armazenamento) e do $\tan \delta$, para os filmes de borracha natural obtidos do látex puro (a) e do látex estabilizado com amônia (b).....	51
Figura 4.1 – Percentagem de massa da PANI em virtude do número de deposições da PANI.....	55
Figura 4.2 – Difratometria de raio-X da BN pura e das blendas dopada com diferentes deposições.	59
Figura 4.3 – Difratometria de raio-X da BN pura e das blendas desdopada com diferentes deposições.....	61
Figura 4.4- Espectro na região do infravermelho de polianilina pura	62
Figura 4.5- Espectro na região do infravermelho da blenda BN/PANI com uma deposição.....	65
Figura 4.6 – Microscopia óptica das blendas dopadas (a) e desdopadas (b) com aumento de 100x na objetiva e 10x na ocular.	67
Figura 4.7 – Fotos tridimensionais dos filmes de BN (a) e BN/PANI onde b_1 , b_2 , b_3 e b_4 , são os filmes com 1, 2, 3 e 4 deposições respectivamente.....	68
Figura 4.8 – Figura ilustrativa da deposição das camadas de PANI sobre a BN, onde a, b, c e d são 1, 2, 3 e 4 deposições, respectivamente.....	69
Figura 4.9 – Microscopia óptica de BN pura e das blendas dopadas com aumento de 100x na objetiva e 10x na ocular.	71
Figura 4.10 – Régua de medida com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.....	72
Figura 4.11 – Microscopia óptica de BN pura, observado pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.	73
Figura 4.12 – Microscopia óptica da blenda BN/PANI com 1 deposição visto pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.....	73
Figura 4.13 – Microscopia óptica da blenda BN/PANI com 2 deposições visto pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.....	74
Figura 4.14 – Microscopia óptica da blenda BN/PANI com 3 deposições visto pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.....	74
Figura 4.15 – Microscopia óptica da blenda BN/PANI com 4 deposições visto pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.....	75

Figura 4.16 – Medida da espessura da PANI sobre a superfície da BN.....	76
Figura 4.17 – Fotografia obtida por MEV da superfície do filme de BN puro, com amplificação de (a) 5.000x e (b) 10.000x.....	77
Figura 4.18 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 1 deposição com amplificação de (a) 20.000x e (b) 80.000x.....	78
Figura 4.19 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 2 deposições com amplificação de (a) 10.000x e (b) 80.000x.....	79
Figura 4.20 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 3 deposições com amplificação de (a) 10.000x e (b) 20.000x.....	80
Figura 4.21 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 4 deposições com amplificação de (a) 10.000x e (b) 40.000x.....	81
Figura 4.22 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 1 deposição estirada com amplificação de 2.000x.....	82
Figura 4.23 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 2 deposições estiradas com amplificação de 2.000x.....	83
Figura 4.24 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 3 deposições estiradas com amplificação de 2.000x.....	83
Figura 4.25 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 4 deposições estiradas com amplificação de 2.000x.....	84
Figura 4.26 - Fotografia obtida por MEV na secção transversal do filme de BN/PANI com amplificação de 5.000x.....	85
Figura 5.1 - Condutividade elétrica na superfície das blendas com diferentes deposições de PANI.....	88
Figura 5.2 – Medidas da amplificação da condutividade elétrica na superfície das blendas com diferentes deposições.....	89
Figura 5.3 - Condutividade elétrica no volume da BN e das Blendas com diferentes camadas e diferentes tensões.....	90
Figura 6.1- Curvas de DSC para os filmes de BN pura e para as blendas BN/PANI com diversas deposições, enfatizando a temperatura de transição vítrea (T_g).....	92
Figura 6.2 - Curvas de DMTA das amostras de BN pura e BN/PANI com diversas camadas.....	94

Figura 6.3 - Medidas de análise termogravimétrica de filmes de borracha natural e de blendas de borracha natural com polianilina obtidas em diferentes condições.....	95
Figura 6.4 – Amplificação das medidas de análise termogravimétrica de filmes de borracha natural e de blendas de borracha natural com polianilina obtidas em diferentes condições.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Relação do volume de látex com espessura dos filmes formados em função do tratamento térmico, medido com o micrômetro da Mitotoyo.	39
Tabela 3.2 - Dados dos ensaios de tração para filmes de látex em função do tempo de tratamento térmico.	43
Tabela 4.1 – Massa das camadas da superfície de BN.....	55
Tabela 4.2 – Medidas de ensaios de tração para filmes de Borracha Natural (BN) e blendas de Borracha Natural com Polianilina (BN/PANI) em função das camadas depositadas na superfície da blenda.	56
Tabela 4.3 – Medidas de ensaios de tração para filmes de Borracha Natural (BN) e blendas de Borracha Natural com Polianilina (BN/PANI) em função das deposições da PANI na superfície da BN.	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BN	Borracha Natural
CSA	Ácido Canforssulfônico
$C_6H_5NH_2$	Anilina
DMTA	Análise Termo-Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EB	Base de Esmeraldina
ES	Sal de Esmeraldina
HCl	Ácido Clorídrico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
NH_4OH	Hidróxido de Amônio
$NH_4S_2O_8$	Persulfato de Amônio
PANI	Polianilina
SQC	Síntese Química Convencional
SQCDTA	Síntese Química Convencional Diluída a Temperatura Ambiente
TG	Análise Termogravimétrica
T_g	Temperatura de Transição Vítrea

RESUMO

É grande o interesse em combinar as propriedades mecânicas e elétricas de diferentes materiais poliméricos. Neste trabalho, filmes de Borracha Natural com camadas superficiais condutoras de polianilina (PANI) são preparados e caracterizados por diferentes técnicas. A PANI dopada foi depositada em ambos os lados do filme de borracha por polimerização química "*in situ*" da anilina a temperatura ambiente. O processo da polimerização da PANI "*in situ*" foi otimizado variando a concentração dos reagentes químicos com o objetivo de se obter uma camada de PANI com espessura desejada, boa adesão na borracha e que produzisse também aumento da condutividade elétrica na superfície. As amostras obtidas são caracterizadas usando-se Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica, Difractometria de raios-X, análise por Calorimetria Diferencial de Varredura, análise Termo-Dinâmico-Mecânica, análise Termogravimétrica, Espectroscopia no FT-IR, Ensaio Mecânico e condutividade elétrica na superfície e no volume dos filmes preparados. Os resultados mostram que os filmes produzidos são do tipo multicamadas, pois não há uma interpenetração da PANI na borracha. A melhor condutividade e uniformidade é obtida com filmes preparados com três deposições, atingindo a ordem de 10^{-7} S/cm.

ABSTRACT

The combination of properties of different polymeric materials in one sample is of great interest. In this work natural rubber films covered with a layer of conductive polyaniline (PANI) were prepared and studied by means of several experimental techniques. The doped PANI layer was deposited onto both rubber films surfaces by the "*in situ*" polymerization technique. The polymerization of PANI was performed at room temperature and the deposition process was optimized in order to obtain a PANI layer with an adequate thickness, good adhesion to the rubber and to promote the increase of its surface electric conductivity. Samples were characterized employing the scanning electron microscopy, optical microscopy, X-ray diffractometry, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, dynamic mechanical thermal analysis, mechanical analysis and surface/volume electric conductivity. Results showed that the formed films consisted of a PANI layer that did not penetrated in the rubber. The better uniformity of deposition and maximum electric conductivity of the order of 10^{-7} S/cm was obtained on films that were prepared by deposition of three PANI layers.

INTRODUÇÃO

A preparação das blendas¹ de diversos polímeros têm se tornado um dos mais interessantes meios de obter novos materiais com propriedades específicas, as quais podem ser considerada uma nova classe de materiais ^[1]. As características dos componentes individuais, especialmente no que se refere aos aspectos interfaciais, bem como o processo de obtenção das blendas, determinam as propriedades físicas e mecânicas dos produtos finais.

Tem-se, por exemplo, a possibilidade de combinar as propriedades mecânicas de polímeros sintéticos com a biocompatibilidade de polímeros biológicos denominados “materiais poliméricos bioartificiais” que são utilizados para aplicação no campo biomédico ^[2]. Outro exemplo é blendas de polímeros convencionais com polímeros condutores. O preparo deste tipo de blenda permite combinar as propriedades térmicas e mecânicas

¹ Em sua proposta inicial e durante o desenvolvimento do trabalho acreditava-se que as deposições formariam uma blenda com a difusão da PANI na Borracha Natural. No entanto

(resistência e processabilidade) dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas dos polímeros condutores, produzindo blendas condutoras com boas propriedades mecânicas ^[3, 4].

Neste contexto, as blendas de polímeros condutores com elastômeros têm recebido especial atenção, pois se obtêm material com altos níveis de condutividade e com propriedades mecânicas inerente aos elastômeros.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PCI) representam uma classe de materiais com características interessantes. Estes podem apresentar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais associados a um comportamento elétrico e magnético semelhante ao dos metais ou semicondutores inorgânicos. Estas características fazem com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados metais sintéticos ^[5]. Entre estes polímeros, a polianilina (PANI) é de grande interesse, uma vez que apresenta uma série de propriedades que facilitam sua aplicação, tais como: facilidade de dopagem, estabilidade ambiental no estado dopado, solubilidade, processabilidade e baixo custo das matérias primas para seu preparo ^[6]. Além destas características, a PANI apresenta outra propriedade muito importante, sua cor varia em função do pH ou do potencial elétrico ^[7]. Assim, a PANI, em especial, tem um grande potencial para aplicações, dentre as quais podemos citar: dispositivos eletrocromicos, eletrodos, dissipação de eletricidade estática, prevenção anticorrosão, etc.

conforme descrito na conclusão o produto obtido é do tipo multicamada, não podendo ser classificado com blenda.

Entre os elastômeros, a borracha natural possui um caráter estratégico, pois suas qualidades são consideradas insubstituíveis para a produção de vários manufaturados, principalmente aqueles que necessitam de características tais como: capacidade de recuperação rápida da forma original, capacidade de suportar alta tensão mecânica (elasticidade), alta resistência à abrasão e impacto e alta resistência a mudanças bruscas de temperatura.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver blendas condutoras associado às propriedades elastoméricas da borracha natural (BN) do látex de seringueira *Hevea Brasiliensis* (clone RRIM 600) produzido na região de Presidente Prudente – SP, com propriedades elétricas de um polímero condutor, a polianilina (PANI). Foram realizadas desde o método de extração da borracha e síntese química da polianilina, até as caracterizações ópticas, elétricas, mecânicas e morfológicas dos filmes preparados. Proposta esta, que tem sido um desafio constante para diversos pesquisadores há algum tempo.

CAPÍTULO 1 - CONCEITOS BÁSICOS

Neste capítulo, apresenta-se uma revisão da literatura sobre os materiais que compõe a blenda condutora estudada neste trabalho. As nomenclaturas, polimerização e morfologia do substrato de borracha natural (BN), a ascendência da PANI como polímero condutor, sua síntese, preparação e o mecanismo de dopagem, e uma revisão sobre os métodos de obtenção da blenda BN/PANI também serão abordadas.

1.1- Polímeros Condutores

Desde as primeiras utilizações em escala industrial até hoje, o conceito de polímero é sempre associado à idéia de um material isolante elétrico. Seus átomos estão ligados entre si por meios de ligações covalentes, de tal forma que seus elétrons não possuem liberdade para movimentação, ou seja, mobilidade para condução de eletricidade. Contudo, foi constatado que, por meio de dopagem química, alguns polímeros tornam-se condutor elétrico, alcançam valores de condutividade elétrica próximos aos do cobre ^[8].

No início da década de 70, o primeiro polímero condutor, na forma de filme, foi descoberto por acaso por Dr. Hideki Shirakawa, no laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, tentando sintetizar poliacetileno a partir do acetileno comum ^[9]. O polímero já havia sido sintetizado em 1955 na forma de um pó escuro, porém muito pouco se sabia sobre este material. Nesta oportunidade, obteve-se pela primeira vez um filme brilhante, prateado e flexível. A descoberta ocorreu por acidente, pois ao conferir os cálculos referentes às reações químicas, o Dr. Shirakawa e seus colaboradores verificaram que a quantidade de catalisador utilizado tinha sido 1.000 vezes maior do que o calculado. Assim, o poliacetileno efetivamente produzido se encontrava agora em uma forma até então desconhecida.

Foi com trabalhos sobre plásticos que conduzem eletricidade, os polímeros condutores, que MacDiarmid, pesquisador da Universidade da Pensilvânia, e seus dois colaboradores, Shirakawa e Alan J. Heeger foram ganhadores do prêmio Nobel de química de 2000 ^[10]. A história deles ocorreu em 1976, quando Alan G. MacDiarmid visitou o laboratório do Dr. Shirakawa e começaram os estudos com o poliacetileno como um possível metal sintético. Ao dopar um poliacetileno com iodo, o filme prateado se transformou em um filme com brilho metálico dourado, com a condutividade aumentada de seis ordens de grandeza, chegando a 50 S/cm e demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condutividade elétrica em plásticos. Atualmente o poliacetileno pode atingir níveis de condutividade elétrica próximas ao do cobre, ou seja, 1.000.000 S/cm, porém a sua

estabilidade química e suas propriedades mecânicas ainda deixam a desejar e há poucas perspectivas de melhoria.

Tal descobrimento culminou em um novo campo de pesquisa na fronteira entre a química e a física da matéria condensada, ampliando o leque de aplicações dos polímeros ao de materiais condutores de eletricidade. Os polímeros condutores abriram um caminho para o progresso do entendimento da química fundamental e da física da macromolécula da ligação- π ^[11].

Outros polímeros apresentam o mesmo fenômeno de condução elétrica e com estabilidade química, propriedades mecânicas e processabilidade significativamente superior a do poliacetileno (comparável aos polímeros termoplásticos convencionais). Alguns exemplos são o politiofeno, o poli(para-fenileno), o polipirrol e a polianilina. Além disso, alguns dos polímeros condutores podem ser processados na forma de filmes e fibras, sozinhos ou com uma variedade de polímeros – Copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno) (ABS), Polietileno de alta densidade (PEBD), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Elastômero de copoli(estireno-*b*-butadieno) (SBS), Náilons, Poli(tereftalato de etileno) (PET), Poli(cloreto de vinila) (PVC) - para formar blendas e compósitos. Esta nova geração de materiais poliméricos associa as vantagens das propriedades elétrica e óptica de metais e semicondutores e mantêm as propriedades mecânicas e as vantagens do processamento dos polímeros convencionais.

Embora os níveis da condutividade dos polímeros ainda estejam bem abaixo daquela dos metais comuns e o custo de produção ainda alto, as

propriedades destes polímeros são bastante promissoras e potencializam várias aplicações tecnológicas. As principais aplicações seriam eletrodos para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz, dispositivo de proteção contra corrosão de metais, recobrimento condutor para fibras têxteis e para eliminação de carga estática em microeletrônica, dispositivos eletroquímicos e eletrocromicos, blindagem eletromagnético, dispositivos eletrônicos moleculares, transdutores para robótica, células fotovoltaicas, litografia e dispositivos para óptica não linear [12, 13, 14, 15, 16, 17]. A polianilina e o polipirrol apresentam excelentes propriedades para detecção de vários gases e/ou vapores (clorofórmio, hexano, metanol, benzeno, acetona, etc). Inclusive já é produzido em nível industrial o chamado “nariz eletrônico” [18]. Acredita-se que a cadeia polimérica interage especificamente com o gás sofrendo uma mudança conformacional que provoca uma alteração característica na sua condutividade. Outros tipos de sensores químicos, térmicos, biológicos, e de radiação (raios-X e raios- γ), de umidade e de pH também são possíveis. Similarmente, já foi demonstrada a possibilidade do uso de polianilina como membrana que apresenta alta seletividade para separação de gases como H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 e CH_4 .

Atualmente o pesquisador Alan J. Heeger realiza o estudo sobre comportamento de materiais na transição de metal-isolante nos polímeros condutores e a emissão de foto-luminescente dos polímeros conjugados, pois exibem propriedades combinadas de condutividade elétrica e foto-luminescente [19, 20]. Também realizaram outros trabalhos envolvendo o papel da fotoemissão de elétrons de polímeros condutores, bem como a

investigação óptica de inter e intracadeias de cargas dinâmicas. Heeger já havia demonstrado há poucos anos atrás que o poli(fenileno vinileno) - PPV, possui excelentes propriedades como material emissor de luz, e que juntamente com a polianilina e o PET pode ser utilizado para a fabricação de um diodo emissor de luz, com vantagem de ser plástico e flexível. Abrindo assim a possibilidade de se construir a tela de televisores com materiais plásticos.

A. J. Epstein, da University of Ohio State, USA, é outro cientista de destaque que está proporcionando uma grande contribuição à área. Ele acredita que para esta nova geração de polímeros conjugados, que são processáveis e estáveis, existe uma variedade enorme de aplicações bastante promissoras^[21]. Dentre as aplicações, Epstein destaca a blindagem contra interferência eletromagnética, pois a polianilina condutiva é um ótimo absorvedor e refletor da radiação eletromagnética. Demonstrou-se para isto que é suficiente um filme fino e transparente de apenas 10 μm (com eficiência acima de 40 dB), o que é de grande uso em microcomputadores, telefones celulares e microcircuitos eletrônicos. Outra aplicação a ser destacada é que a polianilina pode funcionar como protetor contra corrosão de uma superfície exposta de aço^[22,23]. Atualmente encontram-se diversos trabalhos dele sobre transporte de ressonância quântica de polímeros condutores dopados, como também o estudo do confinamento de polímeros condutores eletroluminescentes.

Em termos gerais várias indústrias têm se dedicado ao desenvolvimento de blendas e compósitos de polímeros condutores com

termoplásticos comerciais. As blendas com PANI atingem facilmente os níveis de condutividade desejáveis para aplicação antiestática (faixa de 10^{-5} S/cm a 10^{-9} S/cm) chegando em alguns casos aos níveis necessários para eliminação de interferência eletromagnética (1 S/cm).

1.2.1- Polianilina

Dentre os polímeros condutores de eletricidade, a polianilina (PANI) tem sido de grande interesse, devido as suas propriedades ^[6-24], tais como: facilidade de dopagem, estabilidade ambiental no estado dopado, baixo custo das matérias primas, solubilidade, processabilidade, etc.

A anilina foi descoberta por volta de 1860 em estudos da oxidação do monômero sobre fibras de algodão, sendo então chamada de anilina negra ^[25]. A anilina é também utilizada na produção de corantes sintéticos do grupo azo, (-N=N-) com uma grande variedade de cores, dependendo da estrutura obtida. No entanto, somente a partir de meados da década de 80 o interesse pelo estudo da polianilina como polímero condutor se acentuou.

1.2.2- Estado de oxidação

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química básica é dada pela fórmula geral, Figura 1.1:

Figura 1.1 – Estrutura geral da polianilina na forma base.

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 1 e 0, onde os estados de oxidação obtidos são designados por leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,5 e 0, respectivamente, Figura 1.2.

Figura 1.2 – Estados de oxidação da polianilina.

O estado de oxidação em que se consegue a maior condutividade elétrica (1 a 5 S/cm) é o da esmeraldina dopada. Esse estado é obtido por meio de polimerização oxidativa da anilina em solução aquosa ácida em uma variedade de agentes oxidantes. Dentre esses agentes, o mais utilizado é o persulfato de amônio ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) em meio aquoso de HCl. Esta reação produz um sal de esmeraldina 50% protonado. No processo de dopagem, a

PANI se diferencia dos demais polímeros condutores, pois seus átomos de nitrogênio são protonados numa reação tipo ácido-base. Isso implica em manutenção do número de elétrons da cadeia, não ocorrendo, portanto, reações de oxirredução [3].

1.2.3- Síntese e preparação

A polianilina pode ser preparada pela oxidação direta da anilina utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou pela oxidação eletroquímica sobre eletrodos de diferentes materiais inertes [6,26]. A síntese química produz um polímero de alto peso molecular e alta pureza, na forma de um pó verde, que também, pode ser depositada sobre superfície do substrato “*in situ*” por polimerização via absorção.

A síntese química pode ser feita utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KClO}_3]$ e meios ácidos (inorgânicos: $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{HClO}_4, \text{HPF}_6$, poliacídicos: PVS, PSS e funcionalizado: CSA, DBSA).

1.2.4- Mecanismo de dopagem

Como visto antes, no item 1.2.2, a polianilina forma uma classe de polímeros condutores e tem sido extensivamente estudada por apresentar boa estabilidade ambiental e poder ser modificada pelo estado de oxidação da cadeia principal e facilmente dopada por protonação [27,28]. A protonação da base de esmeraldina (azul) em solução aquosa de HCl 1,0 M ($\text{pH} \sim 0$) aumenta a condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação de

sal hidrocloreto de esmeraldina (verde, forma dopada). A relação da condutividade da polianilina com o pH final da solução de HCl na qual a base de esmeraldina foi equilibrada, é apresentado na Figura 1.3, na qual pode variar de 10^{-10} até 5 S/cm, dependendo do pH da solução dopante.

A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre por tratamento semelhante em solução aquosa básica (NH_4OH 0,1 M). A base de esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica [29,30,31].

Figura 1.3 - Relação entre a condutividade de base de esmeraldina parcialmente protonada com o pH de equilíbrio da solução dopante de HCl [32].

Na Figura 1.4, temos a base esmeraldina dopada com um ácido protônico não oxidante.

Figura 1.4 – Dopagem protônica da polianilina no estado esmeraldina.

1.2- Borracha Natural

Com objetivo de descentralizar as pesquisas e fortalecer os centros emergentes, procurou-se utilizar produtos da região para estudos de novos materiais. O látex extraído da seringueira produzido na região de Presidente Prudente poderá contribuir para o desenvolvimento tecnológico em polímeros condutores de eletricidade.

A borracha natural usada neste trabalho provém do látex extraído de algumas espécies vegetais, das quais as mais importantes são as do Gênero *Hevea*, principalmente a *Hevea Brasiliensis*, a árvore nativa da

Floresta Amazônica. O cultivo é considerado a atividade agrícola sócio econômica de maior importância estratégica. Sendo o alicerce que sustenta o progresso em muitos países desenvolvidos, principalmente no Sudeste Asiático.

Segundo alguns historiadores, quando os primeiros espanhóis pisaram no Novo Continente encontraram os índios brincando com uma bola rudimentar que saltava. Eram feitas da seiva leitosa da árvore posteriormente denominada de seringueira em meados de 1812 ^[33]. Para os historiadores de língua espanhola, foi Cristóvão Colombo o primeiro europeu a ver a borracha, na segunda viagem ao Haiti nos anos de 1493-1496, quando lá encontrou os nativos brincando com bolas de caucho, preparadas a partir da seiva da "árvore que chora" ^[33, 34]. A palavra borracha provém do português, era o nome dado ao odre de couro usado para o transporte de vinho e água, o qual depois passou a ser feito com látex da borracha. Por extensão, este material passou a significar o material contido no látex, isto é, o poli-cis-isopreno; daí progressivamente aplicaram-se a todos os polímeros que eram sintetizados e tinham propriedades semelhantes à borracha ^[35].

A borracha foi apresentada ao mundo por Charles de La Condamine que enviou amostras do produto obtido na Amazônia Peruana para a França em 1736 e publicou os resultados das pesquisas em 1745. Alguns produtos passaram a ser fabricados a partir da borracha, como calçados, tecidos emborrachados, apagadores de lápis, etc. Todavia, os produtos elaborados com a borracha apresentavam o defeito de se tornarem pegajosos sob o calor e rígidos no frio, além do odor desagradável que produziam. Foi

Charles Goodyear quem resolveu esses problemas, ao descobrir o processo da "vulcanização", misturando a borracha com enxofre sob calor. Depois de vulcanizada a borracha passa a apresentar todas as propriedades que fazem dela o produto conhecido hoje por borracha natural, de vasta utilização pela civilização, em mais de 40.000 itens diferentes ^[34].

Com o crescimento da demanda, o mundo percebeu que a produção do Brasil seria insuficiente para atender às necessidades do futuro. Os europeus e americanos passaram a pensar na possibilidade de cultivar a *Hevea* em outras regiões de clima tropical, como Ásia e África. Assim, 70.000 sementes de seringueira foram coletadas e conduzidas por Henry Wickham para o Jardim Botânico de Kew Garden, em Londres em 1876. Apenas 2.000 germinaram e, como mudas, foram plantadas nas Colônias Britânicas asiáticas de Sri Lanka, Singapura e Malásia. A exploração comercial dos plantios asiáticos começou 10 anos depois, quando as primeiras mudas se transformaram em plantas adultas. Em 1888 Charles Dunlop inventou o pneu, fazendo crescer rapidamente o consumo da borracha natural. O Brasil perdeu a posição de maior produtor em 1913, quando as plantações asiáticas superaram a produção brasileira. Atualmente os maiores produtores são a Tailândia, Indonésia e Malásia, produzindo juntas 70% aproximadamente do total mundial ^[34].

Hoje, porém, a borracha natural produzida em São Paulo e em alguns Estados do Centro-Oeste se modernizou. As plantas são fruto de melhoramento genético de espécimes brasileiros e asiáticos. Com isso a produção cresceu 70% nos últimos seis anos. O extrativismo na região

amazônica corresponde a menos de 10% da produção nacional. Devido a isso, a produção brasileira de borracha fechou 2002 com um crescimento de cerca de 5,9% em relação ao registrado no ano anterior, atingindo 90 mil toneladas, de acordo com a CNA (Confederação Nacional de Agricultura). O motivo da expansão da heveicultura (cultivo de borracha) no país é à entrada de novos plantios em produção aliada ao incremento da produtividade das árvores mais antigas ^[36].

A borracha natural é essencialmente composta pelo monômero cis-1,4-isopreno, na qual as unidades monoméricas da molécula são arranjadas na configuração cabeça-cauda, como é mostrado na Figura 1.5.

Figura 1.5 – Estrutura química da borracha natural.

Os constituintes do látex - substância esbranquiçada, pegajosa, semelhante ao leite, que provém dos vasos capilares que se encontram entre a casca e o tronco da *Hevea Brasiliensis* – são: borracha, proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídios, ácidos nucleicos e materiais inorgânicos. Muitos desses estão dissolvidos no soro, enquanto outros estão associados à cadeia de hidrocarbonetos. Os lipídios por serem os principais componentes ao redor da membrana do látex, segundo Hasma ^[37],

apresentam importante papel no tempo de estabilidade mecânica do látex preservado com amônia.

Atualmente a qualidade do látex brasileiro é avaliada por simples ensaios padrões ^[38]. A qualidade dos clones de seringueira *Hevea Brasiliensis* é, em geral, analisada por testes, tais como conteúdo de borracha seca, alcalinidade, plasticidade, porcentagem de cinzas, teste de cor, extrato acetônico e porcentagem de nitrogênio. Embora, estes testes estejam relacionados com as características físico-químicas do produto natural, eles são, na maioria dos casos, uma medida indireta das propriedades deste produto, não se conhecendo bem a correlação entre eles. A avaliação das propriedades do látex de seringueira é de suma importância para melhoria da qualidade destes produtos naturais ^[39-41].

Para obter propriedades físicas desejadas, a borracha natural passa pelo processo de vulcanização que envolve a utilização de enxofre ou compostos de enxofre (se outro composto é utilizado, dá-se também a denominação de cura), conduz uma estabilização adicional devido à formação de pontes intermoleculares (ligações químicas cruzadas), que reduzem a mobilidade das cadeias, e, como resultado disto, a resistência à tensão e a elasticidade são melhoradas, e a deformabilidade plástica é reduzida ^[42].

A vulcanização pode ser definida como o processo que provoca a transformação das propriedades plásticas da borracha em elásticas. O processo convencional consiste da reação do enxofre com a borracha, na presença de calor ^[45]. Este é o processo tradicional, mas existem outras

técnicas alternativas para vulcanizar o látex de borracha natural que podem ser atraentes, dependendo da aplicação final do produto. Estas podem ser por radiação ionizante ou radiação de alta energia tais como raios- γ ^[46,47], feixe de elétrons ^[48] e radiações ultravioleta proveniente de lâmpadas de mercúrio ($\lambda < 200$ nm). Para a produção em grande escala, estes processos alternativos são evitados devido ao alto custo, a baixa eficiência e a periculosidade.

Atualmente a borracha natural é usada praticamente em todas as áreas de pesquisas. Na medicina a borracha natural foi aprovada em cirurgia de tímpanos. No tratamento, o material de látex é colocado do lado de fora do tímpano perfurado, como um implante temporário. Depois de 30 dias, ele é retirado. Verificou-se que o enxerto estimula a formação de novos vasos sanguíneos e a produção de células, dois fatores imprescindíveis para a regeneração do tímpano ^[49]. Outra pesquisa em andamento na Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto (FMRP-SP) envolvendo recuperação de vasos sanguíneos é feita de látex da seringueira, onde é feito um tratamento no látex para que se forme uma película estéril. As vantagens da prótese de látex são sua alta resistência e elasticidade, mesmo quando bem fina. “É 100% nacional”, afirma o cirurgião vascular Mário Augusto da Silva Freitas, um dos pesquisadores envolvidos no projeto ^[49]. É por estas e outras pesquisas que se deve conhecer melhor o látex através de estudos desde sua produção até possíveis aplicações.

1.3- Blendas com Polímeros Condutores

Meio século de experiências mostra que adicionando um polímero a outro se obtêm propriedades intermediárias às propriedades de cada polímero. Assim a estratégia para modificar as propriedades de um polímero consiste em adicionar um polímero modificador conhecido para causar o efeito desejado: um elastômero para melhorar a resistência ao impacto, um polímero não inflável para induzir retardamento de chamas ou um polímero denso para melhorar o módulo de elasticidade.

Blendas poliméricas são definidas como materiais poliméricos originados pela mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de ligação química entre as moléculas dos componentes poliméricos ^[50]. Encontra-se na literatura uma gama de trabalhos sobre blendas, onde um dos componentes é um polímero condutor (como a PANI) e o outro um termoplástico de uso geral ^[54]. O desenvolvimento de blendas busca combinar as propriedades dos polímeros convencionais, principalmente a resistência e maleabilidade, com aquelas dos polímeros condutores, como a condutividade elétrica. Para o desenvolvimento de blendas deve-se sempre ter em mente sua aplicação, de forma a otimizar as propriedades que dê a melhor eficácia para tal aplicação. No caso de polímeros condutores, o objetivo é a preparação de materiais poliméricos com boas propriedades mecânicas e processabilidade associada com alta condutividade elétrica. Também é fundamental o conhecimento dos métodos de preparação dos polímeros integrantes da blenda, separadamente. A condutividade das blendas é geralmente menor que aquela dos polímeros

condutores puros, mas é possível obter blendas com propriedades mecânicas adequadas e de razoável condutividade elétrica.

Os métodos mais comuns para a preparação de blendas de polímeros condutores são: a simples mistura ou a dissolução em um solvente comum. Entretanto, há outros procedimentos de preparação, como a síntese eletroquímica, polimerização interfacial ^[56] e inchamento (*swelling*) de uma matriz porosa num oxidante, seguido de exposição a uma solução ou vapor de monômeros ^[57,58].

A principal vantagem das blendas é permitir obter materiais poliméricos com condutividade controlada, segundo o valor desejado, dentro de uma larga faixa, e que ainda apresentem resistência mecânica, processabilidade e estabilidade muito melhores que as da polianilina pura ^[60].

Conforme expostos acima, diversos materiais podem ser usados para preparar blendas com polímeros condutores. Dentre eles destacam-se os elastoméricos, com os quais pode-se produzir elastômeros condutivos ^[61-64]. Este tema é muito interessante e no Brasil temos centros de pesquisas que vem estudando estes tipos de materiais ^[65, 66], incluindo-se o desenvolvimento de algumas aplicações, como: dispositivos eletrocromicos, materiais para proteção antiestática e eletromagnética em embalagens com elasticidade e flexibilidade, sensores e outros.

Conhecendo-se então, os métodos de preparação e as propriedades da PANI, e a necessidade em transformar polímeros condutores em produtos com aplicações tecnológicas, uma gama variada de trabalhos se

encontra na literatura sobre blendas, onde um dos componentes é um polímero condutor (como a PANI) e o outro um termoplástico de uso geral [67, 73].

Existe a possibilidade de se promover à mistura de monômero de anilina com o látex e, nestas condições de preparação, espera-se obter uma blenda de filmes de BN/PANI com cadeias interpenetrantes após a polimerização da PANI.

Para estes sistemas será muito importante o estudo da influência da morfologia dos filmes no processo de difusão da anilina nas propriedades mecânicas e condutoras finais das blendas obtidas. Os parâmetros de interesse seriam a cristalinidade e orientação da polianilina, os quais têm uma grande influência na resistência mecânica e na condutividade elétrica dos polímeros condutores.

Neste capítulo, descreve-se as metodologias utilizadas para obter as blendas de PANI sobre a borracha natural e as técnicas de caracterização utilizadas. O objetivo é a otimização do processo de polimerização para obter a formação de uma camada fina, uniforme e condutora de polianilina sobre o substrato.

A seção 2.1 descreve os materiais, na seção 2.2 são apresentados os métodos de preparação das blendas por síntese *“in situ”* por solução. Na seção 2.3 são apresentadas as descrições resumidas das técnicas empregadas para a caracterização da blenda.

2.1- Materiais

2.1.1- Reagentes

Os reagentes usados neste trabalho foram adquiridos das empresas Merck (ácido clorídrico, persulfato de amônio, hidróxido de amônio e cloreto de cálcio), Aldrich (anilina) e da Synth (ácido benzóico). O solvente usado foi

adquirido da empresa Mallickrodt (N-metil-pirrolidona). Todos os produtos possuíam grau de pureza para análise (p.a.).

2.2- Preparação das blendas BN/PANI - Solução

Os filmes de BN usados como substrato na obtenção de blendas foram lavados com acetona para retirar sujeiras e seco ao ar em temperatura ambiente por 1 hora.

Após a limpeza do substrato, a blenda é obtida segundo o procedimento descrito no desenho esquemático apresentado na Figura 2.1.

A blenda preparada *“in situ”* em solução segue-se o seguinte procedimento.

A anilina ($C_6H_5NH_2$) é destilado sob vácuo em temperatura de 65 °C no banho e de 32 °C no topo da coluna em constante agitação com peixinho. Após a destilação, a anilina é guardada na geladeira e protegida contra luz para evitar a degradação do material. Em seguida foi utilizada esta anilina para a preparação da síntese química. É comum utilizarem a síntese química convencional, contudo neste trabalho utilizamos a síntese química convencional diluída à temperatura ambiente (SQCDTA), as diferenças entre as duas sínteses são explicadas no item 2.2.1 e 2.2.2 a seguir.

2.2.1- Preparação da blenda usando a síntese química convencional (SQC) (2 horas a 0 °C)

Na síntese química convencional (SQC), 20 ml de anilina destilada foi dissolvido em um béquer de 300 ml de HCl 1M e em outro béquer 11,52 g da

solução oxidante de persulfato de amônio ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) foi dissolvido em 200 ml de HCl 1 M, e ambos resfriados à temperatura de 0 °C (gelo). Em seguida, a solução contendo o agente oxidante foi adicionada lentamente à solução contendo a anilina sob agitação contínua.

Após 6 minutos do início da polimerização, a solução deixa de ser incolor e passa a ter uma coloração esverdeada até atingir a cor verde escura, sendo o tempo de polimerização de ordem de 2 horas (necessário para completar totalmente o processo de polimerização). Observa-se no final do processo que o substrato polimérico também apresenta a coloração esverdeada, característica do polímero no estado condutor (sal de esmeraldina).

2.2.2- Preparação da blenda usando a síntese química convencional diluída a temperatura ambiente (SQCDTA)

Esta síntese é chamada de síntese química convencional diluída a temperatura ambiente (SQCDTA) pelo fato de se diluir 5 vezes a solução anilina e a solução oxidante utilizadas na SQC (item 2.2.1). Neste processo mantém-se a mesma quantidade de HCl 1 M, onde é dissolvidos 4 ml de anilina destilada em 300 ml de HCl 1M. Em um outro béquer é dissolvido o agente oxidante, 2,3g de amônio ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) em 200 ml de HCl 1 M. Em seguida, a solução contendo o agente oxidante é adicionada lentamente à solução do monômero sob agitação contínua. No estágio da síntese insere-se o substrato de BN com o objetivo de preparar a blenda.

Os filmes de polianilina são formados nas superfícies do substrato. A blenda formada ao ser retirado da solução é lavada com HCl 1 M para retirar o pó de PANI que fica depositado na superfície.

A blenda BN/PANI-ES (sal de esmeraldina) obtido é então seco ao ar durante 1 hora e então colocado em um dessecador com sílica gel por 72 horas, tempo necessário para retirar a umidade.

O filme BN/PANI-ES pode ser desdopado, denominado BN/PANI-EB (base de esmeraldina), colocando-o em solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1 M por 16 horas e seco ao ar a temperatura ambiente.

Figura 2.1 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos filmes BN/PANI.

2.3- Preparação dos filmes blendas BN/PANI

O uso do método SQCDTA foi feito com o objetivo de diminuir o custo, aumentar a velocidade de polimerização e obter uma camada mais uniforme de filme de PANI com a mesma condutividade obtida com a SQC.

As blendas de BN/PANI foram submersas no meio reacional e em seguida retirada e secada a temperatura, neste caso tem-se o substrato de BN com apenas uma deposição de PANI. Em seguida repetiu-se este mesmo processo mergulhando duas vezes no meio reacional. Obteve-se assim o substrato de BN com duas deposições de PANI e assim sucessivamente até concluir a preparação das amostras com 1, 2, 3 e 4 deposições de PANI na superfície dos filmes de BN.

2.4- Métodos experimentais

2.4.1- Ensaio de Tração

Os Ensaios de tração foram realizados em corpos de prova na forma de gravata, em um equipamento para ensaios universal INSTRON modelo 5569. A velocidade aplicada nos ensaios foi de 500 mm/min à temperatura ambiente, segundo a norma ASTM 412-A.

2.4.2- Espectroscopia no UV-VIS-NIR

Os espectros de ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) foram obtidos através de um espectrômetro da marca HITACHI acoplado a um microcomputador. Os filmes foram analisados sem suporte e com referência ao ar.

2.4.3- Difratometria de raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca RIGAKU anodo rotatório RINT200 com comprimento de onda característico do Cu- α , igual a 1,54 Å, e com ângulos de varredura (2θ) entre 5° a 60°.

2.4.4- Microscopia óptica (MO)

As amostras foram colocadas sobre lâminas de vidro previamente limpas e a aquisição das imagens foi feita com o auxílio do sistema de digitalização de imagens, SDI, constituído de um microscópio Leica DMRX com aumento de 100x, 50x/0,75, 20x, nas objetivas e 10x/22 na ocular e um computador Pentium III acoplado a uma câmera digitalizadora. Este sistema dispõe do programa *Image-Pro Plus* 4.0 que permite controlar o microscópio, definir região de interesse, capturar a imagem, medições ou contagens e armazenar a informação analisada.

2.4.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizou-se medidas nos microscópio eletrônico de varredura XL30-FEG Philips instalado no laboratório de caracterização estrutural – DEMA - UFScar e do IFSC marca ZEISS modelo DSM 960, com um feixe de elétrons com energia de 10 a 25 kV e ampliações entre 50 e 80.000 vezes. As amostras foram colocadas sobre suporte de alumínio e fixadas nas bordas com tinta prata. Sobre estes filmes foi depositada uma camada de 20 nm de ouro usando “*sputter coater*” (plasma de argônio) marca BALZERS modelo SCD 50.

2.4.6- Condutividade na Superfície

O filme estudado tem formato de sanduíche onde a parte condutora de PANI recobre toda a superfície da BN. Por esta razão foi medida a condutividade elétrica superficial da camada condutora. As medidas foram realizadas através do método de condutividade na superfície, usualmente chamado também de Método de Quatro Pontas, conforme ilustrado na Figura 2.2. Neste método, quatro contatos elétricos eqüidistantes são pressionados sobre a superfície da amostra. Uma corrente elétrica de valor constante (10 nA a 1 mA) é aplicada nos contatos metálicos das extremidades e a diferença de potencial gerada é medida entre os contatos elétricos internos. A condutividade elétrica σ é calculada pela equação

$$\sigma = \frac{i}{V} \frac{C}{w}, \text{ onde } i \text{ é a corrente elétrica aplicada, } V \text{ é a diferença de potencial}$$

medida, w é a espessura da amostra e C uma constante, que depende da

dimensão da amostra (largura, comprimento e espessura) e da distância entre os contatos elétricos [74,75]. Foi usada uma fonte de corrente programável, marca KEITHLEY (modelo 224) e um eletrômetro programável KEITHLEY (modelo 617).

Figura 2.2 - Representação esquemática da medida de condutividade na superfície para a medida da condutividade elétrica dos filmes.

2.4.7- Condutividade no Volume

A condutividade no volume é também denominada de Medida de Duas Pontas. Para calculá-la, aplica-se uma diferença de potencial (de 0,1 V a 10 V para condutividade maiores que 10^{-6} S/cm), entre dois eletrodos externos colocados sobre as faces da amostra, e mede-se a corrente elétrica do que flui pelo circuito. Na Figura 2.3, tem-se o esquema do circuito para o método de condutividade no volume. Para isolantes, quando se aplica um campo elétrico, a corrente no instante inicial, ver Figura 2.4, atinge um valor

alto, que decai com o tempo até um valor de V/R , onde R é a resistência da amostra. Essa variação da corrente é atribuída aos processos de relaxações dielétricas superposto à corrente de condução ôhmica. Muitas vezes a corrente leva várias horas para atingir o valor estacionário ^[76].

Figura 2.3 - Representação esquemática da condutividade no volume, onde V é a fonte de tensão, A o amperímetro e S a amostra.

Figura 2.4 – Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução.

A partir da corrente ôhmica (ou estacionária), a condutividade pode ser a partir da Equação de corrente:

$$\sigma = \frac{J_c}{E} \quad (2.1)$$

onde J_c é a densidade de corrente, σ a condutividade e E o campo elétrico aplicado. Se denominarmos a espessura da amostra por L e a diferença de potencial aplicada por V , o campo elétrico pode ser obtido por:

$$E = \frac{V}{L} \quad (2.2)$$

Supondo A a área do eletrodo, a densidade de corrente pode ser obtida por:

$$J_c = \frac{I_0}{A} \quad (2.3)$$

Substituindo as equações (2.2) e (2.3) em (2.1), tem-se:

$$\sigma = \frac{I_o.L}{A.V} \quad (2.4)$$

que é a equação para a condutividade elétrica de um material.

2.4.8- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O instrumento usado é da marca NETZSH, modelo DSC 204. Todas as medidas foram realizadas com a taxa controlada de aquecimento de 10 °C por minuto em presença de nitrogênio, na faixa de temperatura de -120 °C à 200 °C.

2.4.9- Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)

As análises termo-dinâmico-mecânica foram realizadas no equipamento NETZCH modelo DMA 242, com início a -100 °C até 80 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

2.4.10- Análise termogravimétrica (TG)

As análises termo-gravimétricas foram realizadas no equipamento NETZSCH modelo TG 209, com varredura da temperatura ambiente até 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, usando nitrogênio como gás de arraste.

2.4.11- Espectroscopia no FT-IR

Os espectros de infravermelho (FT-IR) foram obtidos através do espectrofotômetro marca Bruker modelo Vector 22, acoplado com o TGA.

2.4.12 – Condutividade pelo Método Eletrolítico

As condutividades eletrolíticas foram medidas utilizando-se um condutivímetro (método eletrolítico) da marca Crison GLP 32 com célula de condutividade de platina revestida com negro de platina.

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX

Neste capítulo são apresentados os métodos em que o látex é coletado, sua estabilização, o método usado para obtenção dos filmes de BN, a relação da quantidade de látex na forma leitosa e a espessura dos filmes formados. Também serão abordados a caracterização estrutural, estudos da mobilidade da borracha natural, suas propriedades mecânicas e seu comportamento.

3.1 - Coleta do látex

O látex, líquido branco similar ao leite, foi coletado na fazenda Indiana, Figura 3.1, na região de Presidente Prudente, onde possui dez clones de seringueiras denominados: RRIM-600, RRIM-701, PB-235, IAN-873, PR-261, Fx-4098, Fx-2261, Fx-3864, GT-1 e PB-252. Utilizou-se neste trabalho o látex extraído do RRIM 600 por ser um dos clones com maior produtividade de borracha seca ^[77].

Figura 3.1 – Fotografia dos clones de seringueira na fazenda Indiana na região de Presidente Prudente.

A coleta do látex foi feita em diferentes árvores (de um mesmo clone do RRIM-600) em recipientes limpos, e logo em seguida estabilizado. É importante salientar a importância de esterilizar todos os utensílios de sangria, principalmente facas, tigelas e bicas, com os quais o látex entra em contato diretamente, pois são meios de multiplicação para microorganismos que degradam o látex. A estabilização do látex é feita após a coleta (pois em curto período de tempo o látex começa a coagular) utilizando como agente antioxidante uma solução de amônia na quantidade suficiente para elevar o pH do látex a 10,2. Isto é feito calculando-se a quantidade de amônia de 2% sobre a quantidade do látex. O látex estabilizado pode ser armazenado em vidro escuro por vários meses sem perder suas propriedades. Na Figura 3.2 é mostrada uma fotografia da sangria em meio espiral na coleta do látex para uso em laboratório (foto cedida pela Mariselma Ferreira – CNPDIA/EMBRAPA).

Figura 3.2 – Fotografia da coleta do látex

3.2 – Preparação e caracterização dos filmes de BN

A preparação de filmes de BN obtidos através do látex foi estudado com finalidade de se obter um filme com boa propriedade. Com objetivo de utiliza-la para a deposição da polianilina sobre a superfície, na preparação da blenda condutora.

3.2.1 – Método de Preparação

Preparou-se filme de BN pelo método “casting” de solução líquida de látex estabilizado para ser usado como substrato. Na preparação dos filmes foram utilizadas placas de petri de 9,5 cm de diâmetro interno e de fundo reto para obter filmes de espessura uniforme ($\approx 0,5$ mm) e controlada. Em

seguida a placa é colocada em uma estufa, com temperatura mantida em 65 °C com sistema de exaustão ligado, para evaporação mais rápida do soro.

A aparência do soro vai se modificando em função do tempo de tratamento térmico. A solução deixa de ser leitosa devido à evaporação do soro que compõe a solução do látex, passando a ser parcialmente transparente do centro para as bordas até atingir o estado totalmente transparente. Após algum tempo, o filme formado passa a ter uma coloração palha, perdendo a transparência, até atingir uma cor marrom escura, característico da oxidação da borracha.

3.2.2 - Espessura dos Filmes de BN

Foram utilizados cinco volumes diferentes da solução de látex para formação de filmes de 2, 4, 7, 10 e 15 ml. Os filmes obtidos apresentam-se no estado auto-sustentado, com boa aparência, com uniformidade na espessura e com reprodutividade. Os tempos de tratamento térmico para obter estas qualidades foram de 45 min, 2:15 hs, 4:30 hs, 6:00 hs e 8:00 hs respectivamente, aqui denominado de t_0 . Conforme mostrado na Tabela 3.1, mantendo-se as mesmas condições de preparo.

Tabela 3.1 – Relação do volume de látex com espessura dos filmes formados em função do tratamento térmico, medido com o micrômetro da Mitutoyo.

Volume (ml)	Tempo	Espessura (mm)
2	45 min	0,1
4	2H 15 min	0,2
7	4H 30 min	0,3
10	6H 00 min	0,5
15	8H 00 min	0,7

Verifica-se que a espessura do filme em função do volume da solução do látex, Figura 3.3, aumenta de forma linear. Esta dependência nos permite obter facilmente uma correlação do volume da solução com a espessura, sendo uma maneira prática e bem mais fácil de ser feita para se obter um filme de látex com a espessura desejada. A medida da espessura foi feita com micrômetro da Mitutoyo, o valor obtido é a média em diferentes pontos da amostra.

Figura 3.3 - Dependência linear do volume do látex (ml) com a espessura do filme formado (mm).

O problema encontrado nos filmes obtidos com 2, 4 e 7 ml foi à dificuldade no manuseio, pois os mesmos são de espessura fina e em contato com outra extremidade ocorre a adesão das partes. Com os filmes obtidos com volume de látex de 10 e 15 ml, a espessura é maior e com isto, se torna mais prático para manuseá-los. Portanto, passamos a utilizar neste trabalho somente filmes obtidos com volume de 10 ml.

Para conseguir um filme de borracha natural com melhores propriedades elastoméricas da borracha natural, para em seguida obter uma blenda com polianilina por polimerização "*in situ*", foi preciso estudar a influência do tempo de tratamento térmico na oxidação da borracha, este tempo foi de t_0 , t_0+1 , +2, +3, +4, +5, +6, +12, +24, +36, +48 e +87 horas, em filmes com 0,5 mm de espessuras.

3.2.3 – Espectroscopia UV-VIS-NIR

Na Figura 3.4 são mostradas as curvas obtidas por espectroscopia de UV-VIS-NIR dos filmes preparados nos tempos de $t_0 = 6$ horas, t_0+1 , $+2$, $+3$, $+4$, $+5$, $+6$, $+12$, $+24$, $+36$, $+48$ e $+87$ horas. O objetivo principal dessas medidas foi verificar se ocorre o aparecimento de alguma banda de absorção e medir a variação de sua intensidade, pois com o filme curado ocorre uma mudança da coloração das amostras. Este monitoramento também pode ser relacionado com a variação da espessura do filme formado devido à evaporação do soro e a oxidação do látex com o tempo de tratamento.

Os espectros não apresentam nenhuma banda de absorção no intervalo de comprimento de onda, medida em qualquer tempo do tratamento térmico. O espectro óptico mostra a característica de absorção óptica de filme de aproximadamente 70 % de transparência. No destaque da Figura 3.4, é mostrado o comportamento da intensidade de absorbância em função do tempo de tratamento térmico (medidas em $\lambda = 600$ nm do espectro de UV-VIS-NIR). Neste gráfico coloca-se uma linha ligando os pontos para melhor visualização. O valor de absorção é de $0,29 \pm 0,10$ de variação no comprimento de onda citado. Esta variação pode ter alguma relação com o tempo de tratamento térmico e com a espessura dos filmes, mas não é perceptível nas medidas de espessura utilizando equipamento mecânico.

Figura 3.4 - Espectro de absorção de filmes de látex tratados termicamente a 65 °C em função do tempo. No destaque é mostrado o comportamento da absorção do espectro UV-VIS-NIR em 600 nm.

3.2.4 - Ensaio de Tração

Com objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos filmes de látex, foram feitos ensaios de tração com equipamento do INSTRON. Os filmes estudados foram os de 0,5 mm de espessura. Foram feitos 4 testes para cada filme e verifica-se os comportamentos gerais como a resistência média de ruptura e o percentual de deformação. As médias dos resultados dos ensaios de tração são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Dados dos ensaios de tração para filmes de látex em função do tempo de tratamento térmico.

	AMOSTRA	DEFORMAÇÃO (ε %)				
		100	200	300	400	ruptura
T E N S Ã O (σ) (MPa)	t_0	0,55	0,78	0,80	0,73	10,91
	$t_0 + 1h$	0,43	0,78	0,81	0,82	10,29
	$t_0 + 2h$	0,51	0,78	0,94	0,90	11,15
	$t_0 + 3h$	0,39	0,66	0,72	0,78	10,52
	$t_0 + 4h$	0,37	0,66	0,75	0,80	10,64
	$t_0 + 5h$	0,49	0,68	0,80	0,78	10,66
	$t_0 + 6h$	0,41	0,62	0,80	0,70	10,83
	$t_0 + 12h$	0,49	0,72	0,92	0,83	10,86
	$t_0 + 24h$	0,47	0,65	0,70	0,80	11,18
	$t_0 + 36h$	0,46	0,65	0,83	0,83	10,63
	$t_0 + 48h$	0,46	0,83	0,96	0,90	10,98
	$t_0 + 87h$	0,45	0,67	0,87	0,81	11,03

Verifica-se um comportamento idêntico na elongação das curvas da distribuição da tensão (σ) em função da deformação ($\varepsilon\%$). Praticamente não há perda da resistência na ruptura dos filmes de látex, uma grande elongação ($\varepsilon\%$) é apresentada e não ocorre formação de um ponto de

escoamento em até 100% de deformação, conforme esta mostrada no detalhe da Figura 3.5.

Figura 3.5 - Curvas de tensão (σ) x deformação percentual (%) representativa dos resultados mostrados na Tabela I, de onze filmes de látex tratados termicamente em diferentes tempos.

Nota-se que praticamente o ponto de ruptura dos filmes de látex tratados termicamente em diferentes tempos, permaneceram por volta de $(1073,79 \pm 44,43 \%)$ na elongação ($\epsilon\%$) e de $(10,77 \pm 0,43 \text{ MPa})$ na tensão (σ). Isto sugere que as oxidações dos complexos constituintes que influenciam as propriedades da borracha natural (BN) não foram afetadas, mantendo o comportamento mecânico nos domínios da borracha que são

responsáveis pela elasticidade dos filmes. Estes domínios são as proteínas que afetam os processos de deformação elástica, os aminoácidos que são responsáveis pelo endurecimento por tempo de estocagem da borracha e algumas bases nitrogenadas e ácidos graxos que fazem parte das reações de vulcanização e conseqüentemente afetam as propriedades da borracha vulcanizada ^[78].

3.2.5 – Condutividade pelo Método Eletrolítico

A condutividade eletrolítica é a medida da capacidade que uma solução possui de conduzir a corrente elétrica. Essa capacidade é influenciada pela concentração dos íons ou de qualquer outra espécie carregada eletricamente, pela relação carga/raio da espécie responsável pela condução da corrente elétrica e finalmente pela permeabilidade do meio.

Na Figura 3.6 são mostrados os resultados de medidas de condutividade elétrica da solução do látex puro após a coleta do látex estabilizado com amônia.

Figura 3.6 - Medidas de condutividade eletrolítica da solução do látex estabilizado (a) e do látex puro (b).

Dentre as espécies químicas presentes no látex puro, várias apresentam potencialidade para a condução da corrente elétrica nas condições ensaiadas. No látex puro temos íons presentes 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. Os fosfolipídios sendo formados por uma molécula de glicerol, na qual foram esterificadas duas moléculas de ácidos graxos e uma molécula de ácido fosfórico, apresentam uma porção de sua molécula com caráter hidrofóbico, constituído pelo glicerol e pelas moléculas de ácidos graxos esterificados, e outra porção com caráter iônico,

representada pelo ácido fosfórico esterificado. O ácido fosfórico, ionizado, produz uma região altamente carregada na molécula, podendo ser a responsável mais importante pela condutividade do látex puro.

O látex estabilizado com amônia apresenta condutividade superior ao látex puro, visto que, ao primeiro foi adicionada solução de amônia aquosa, parcialmente ionizada, o que contribui para elevar a condutividade em relação ao látex puro. Em ambos os casos a condutividade é da ordem de 10^{-3} S/cm. Esta condutividade está relacionada com a mobilidade dos íons na solução de látex que são formados por substâncias iônicas dissociadas.

Após o tratamento térmico do látex, o soro é evaporado e um filme de borracha natural é formado com propriedades elastoméricas. A condutividade elétrica da borracha seca medida usando o sistema de duas pontas, comparado com a eletrolítica, decresce consideravelmente atingindo a ordem de 10^{-12} S/cm, este fato se dá devido à baixa mobilidade dos íons que agora estão presos na borracha sólida.

3.2.6 – Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 3.7, apresentam-se os resultados da análise termogravimétrica da borracha natural sólida, do látex estabilizado e do látex puro.

Figura 3.7 - Medidas de análise termogravimétrica (TGA) das amostras de borracha natural (a), do látex estabilizado com amônia (b) e do látex puro (c).

A curva (a) representa o comportamento da perda de massa da borracha natural, há uma perda ou degradação do material. As curvas (b) e (c) mostram a perda de massa do látex estabilizado e do látex puro respectivamente. A perda de massa de cerca de 60% para o látex estabilizado e para o puro na faixa de temperatura entre 50 °C e 160 °C, estão relacionados tanto com a evaporação de água, como a liberação de subprodutos dos componentes não borracha presentes no látex (proteínas,

aminoácidos, carboidratos, lipídios, ácidos nucleicos). Nota-se claramente que a proporção de borracha seca do látex estabilizado e do látex puro é de 40% em ambas as amostras, sendo que a decomposição também ocorre entre a 320 a 400 °C.

3.2.7 – Espectroscopia FT-IR – Látex estabilizado, sem estabilizar e da BN.

Medidas de espectroscopia de infravermelho das amostras de látex estabilizado com amônia e sem amônia e de borracha natural seca obtida desses látex estão apresentados na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Espectro de FT-IR do látex estabilizado com amônia e do filme de borracha seca.

Os espectros de transmitância das amostras são semelhantes. A amônia usada para estabilizar o látex é evaporada com o tratamento térmico para obter a borracha natural, com isso não interfere na estrutura do produto final. As bandas em 3283, 2956, 2919, 2846, 1634, 1542, 1443, 1371, 1136, 1049 e 832 cm^{-1} de transmitância, são características do látex. Todas as absorções características do poli(cis-isopreno), que constitui cerca de 25-45% do látex, podem ser observadas nas duas amostras. A absorção em 3300 cm^{-1} corresponde aos grupos hidroxilas (-OH) provenientes principalmente das interações com as moléculas de água. A absorção observada na região do látex em 1600 cm^{-1} é relativa as ligações duplas (-C=C-) proveniente da própria estrutura do isopreno que se reduz com a obtenção do filme a qual se deve talvez o intercruzamento de cadeias. A região entre 1400-1370 cm^{-1} se deve a deformação C-H de carbono assimétrico [79].

3.2.8 – Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)

Com o objetivo de avaliar comportamento mecânico em função da temperatura dos filmes de borracha natural obtido com o tratamento térmico do látex puro e do látex estabilizado, foram feitas análises das propriedades térmicas dinâmico-mecânica. Na Figura 3.9 são apresentadas as curvas de DMTA, mostrando o $\tan \delta$ e o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. O pico do $\tan \delta$ com o máximo em $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ se refere à temperatura de transição vítrea (T_g) da borracha natural. A intensidade do módulo de armazenamento e a transição vítrea das borrachas analisadas

não foram alteradas significativamente, indicando que a utilização de estabilizante não afetou estruturalmente a borracha.

Figura 3.9 - Curvas de DMTA: E' (módulo de armazenamento) e do tan δ, para os filmes de borracha natural obtidos do látex puro (a) e do látex estabilizado com amônia (b).

Nas análises termogravimétricas, observou-se que o látex puro e o estabilizado apresentam o mesmo tipo de comportamento e com 40 % de borracha seca. As medidas de DMTA mostram que as borrachas naturais obtidas com látex puro e com látex estabilizado apresentam as mesmas propriedades, ou seja, resistência mecânica e a temperatura de transição vítrea. Portanto, a partir deste estudo, está sendo utilizado o látex estabilizado na preparação de blenda polimérica condutora de borracha natural com polianilina (BN/PANI).

3.2.9 - Microscopia Óptica (MO)

A aquisição das imagens foi feita com o auxílio do sistema de digitalização de imagens, SDI, já mencionado no capítulo anterior e vários subprogramas. O *Pro Series Capture 128* manipula a câmera, que recebe a imagem do microscópio, e envia ao computador. O programa *Stage-Pro* permite manipular o microscópio automaticamente.

Para capturar as imagens utilizou o feixe de luz transmitida e o sistema de digitalização de imagens foi calibrado para o aumento conveniente. A Figura 3.10 são fotos do látex na forma leitosa e os filmes de borracha natural com aumento de 10x, 20x e 50x na objetiva e 10x na ocular. O processo de captura das imagens é semi-automático sendo a operação manual necessária para definir o melhor foco da região de interesse observada.

látex com amplificação de 10X

BN com amplificação de 10X

látex com amplificação de 20X

BN com amplificação de 20X

látex com amplificação de 50X

BN com amplificação de 50X

Figura 3.10 – Foto de microscopia óptica do látex e da borracha natural com amplificação de 10, 20 e 50X.

Observa-se que tanto o látex como os filmes de borracha natural apresentam boa uniformidade em toda superfície.

CAPÍTULO 4 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDA

Neste capítulo apresenta-se o estudo de caracterização das blendas de BN/PANI.

4.1 – Medida da massa de camada de PANI na superfície da amostra

Para determinar o conteúdo, em massa, da polianilina na blenda BN/PANI, foi feito um estudo de deposição da PANI sobre a superfície da BN.

Com um vazador circular de 1 cm de diâmetro cortou-se os filmes de BN e mediu-se as massas com o auxílio de uma balança analítica. Após determinou-se à média aritmética da massa do substrato. Este procedimento se repetiu para cada camada de PANI depositada. Os valores estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Massa das camadas da superfície de BN

Número de deposições da PANI na superfície da BN	Massa da PANI na superfície da BN (g)	Porcentagem (%) de PANI
1	0,0034	5
2	0,0056	7
3	0,0085	11
4	0,0120	15

Através destes resultados verificam-se que o percentual de massa da PANI é bem pequeno em função da massa do substrato, na Figura 4.1, observamos que o percentual de massa aumenta linearmente como função do número de deposições da PANI.

Figura 4.1 – Porcentagem de massa da PANI em virtude do número de deposições da PANI

A massa da PANI na blenda BN/PANI, que é de aproximadamente 5% na primeira deposição é relativamente muito pequena. À medida que acrescentamos as deposições de PANI o percentual aumenta. No caso de 4ª deposição a massa da PANI chega a ser 3 vezes maior do que com a 1ª deposição, alcançando 15 % sobre o substrato.

4.2 – Ensaio de Tração

Com objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos filmes das blendas de borracha natural com polianilina, preparadas com diferentes deposições de PANI, foram feitos ensaios de tração com equipamento da marca INSTRON modelo 5569 do DEMa/UFSCar. A espessura dos filmes estudados foi de $\approx 0,5$ mm, com o corpo de prova em forma de gravata, de distância entre as garras de 10 cm. Verificou-se o comportamento geral da resistência média de ruptura e o percentual de deformação. As médias dos resultados dos ensaios de tração são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Medidas de ensaios de tração para filmes de Borracha Natural (BN) e blendas de Borracha Natural com Polianilina (BN/PANI) em função das camadas depositadas na superfície da blenda.

Amostra	Módulo 50%(Mpa)	Módulo 100%(Mpa)	Módulo 200%(Mpa)	Módulo 300%(Mpa)	Módulo 400%(Mpa)	Tensão Max.(Mpa)	Ruptura (%)
BN	0,45	0,55	0,58	0,62	0,72	4,55	1093,94
1	0,44	0,55	0,59	0,62	0,68	4,50	1095,45
2	0,50	0,58	0,60	0,62	0,70	3,49	1093,86
3	0,53	0,62	0,70	0,71	0,80	4,82	1091,29
4	0,45	0,51	0,53	0,56	0,59	2,57	1088,64

Verificam-se comportamentos idênticos na elongação das curvas da distribuição da tensão (σ) em função da deformação ($\epsilon\%$) em 50%, 100%, 200%, 300% e 400%, e pontos de rupturas bem próximos, as cadeias da borracha natural em temperatura ambiente são longas, emaranhadas e enroladas, e estão num estado de agitação contínua. A tensão σ da BN pode variar entre 2 a 10 MPa ^[80]. Apesar da borracha natural possuir estrutura desordenada e a PANI não possuir propriedade elastomérica, a ruptura não foi dispersa devido ao fato também das blendas terem baixa massa de PANI. Para verificação, foram feitos 6 ensaios de tensão (σ) em função da deformação ($\epsilon\%$), para cada amostra. Determinando-se o valor médio e o desvio padrão para elongação esperada, apresentado na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Medidas de ensaios de tração para filmes de Borracha Natural (BN) e blendas de Borracha Natural com Polianilina (BN/PANI) em função das deposições da PANI na superfície da BN.

ENSAIO	Elongação (ϵ)				
	BN pura	BN/PANI 1 camada	BN/PANI 2 camadas	BN/PANI 3 camadas	BN/PANI 4 camadas
1	1038	706	978	1185	1152
2	1185	794	1069	1172	1120
3	1034	867	1025	1202	1167
4	1069	955	970	1228	1199
5	996	1034	874	1151	1236
6	1091	706	870	1094	1199
Me(x)	1086	843	964	1172	1178
DP(x)	51	108	62	33	33

Me(x): Média Aritmética da variável (x), onde representa a tensão de ruptura.

DP(x): Desvio Padrão das médias de tensão de ruptura.

A diminuição da elongação do filme de BN pura para a BN/PANI 1 deposição pode estar relacionado a PANI, apesar de ser pouca quantidade, a PANI não possui propriedades elastoméricas, ou talvez pelo fato da degradação do substrato decorrente da imersão em HCl, este é um trabalho que seria necessário um estudo mais metódico futuramente. Moreno ^[81], demonstrou que a variação das datas de coleta do látex influencia nas propriedades da BN devido ao fator climático, que pode acarretar a influência na reprodutibilidade das medidas. Já a elongação aumenta nas amostras com duas, três e quatro camadas devido ao fato da borracha ter propriedade adesiva, a primeira camada já sofreu toda influência do HCl, na segunda deposição, como estava sendo depositada sobre a superfície da PANI não sofreu tanta influência direta do HCl e assim sucessivamente.

4.3 – Difratometria de raio-X

A Difratometria de raios-X foi utilizada para investigar o efeito da deposição da PANI na estrutura da BN, isto é, o interesse era verificar se seria possível detectar a presença de uma fase cristalina de PANI-HCl nos filmes de blenda BN/PANI.

As medidas foram feitas no Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas do Departamento de Físico-Química da UNESP de Araraquara (SP), no modo normal (θ - 2θ) e com incidência razante.

Na Figura 4.2 mostra o difratograma do filme de BN pura e da blenda BN/PANI-ES (dopada) com diferentes deposições de PANI na superfície da BN pelo método SQCDTA.

Figura 4.2 – Difractometria de raio-X da BN pura e das blendas dopada com diferentes deposições.

Um estudo detalhado da cristalinidade dos filmes de PANI dopados com ácido canforssulfônico (CSA) foi realizado por Pouget et al. [82]. Nestes casos o aumento da cristalinidade contribui para o aumento da condutividade intercadeias e interdomínios.

Nestas medidas foi observado um largo pico de espalhamento centrado em $2\theta = 18^\circ$. A ausência de picos difratados que caracteriza uma fase cristalina e a presença do pico largo de aproximadamente $7,5^\circ$ de largura à meia altura do pico, é atribuída à difração de raios-X nas regiões amorfas das amostras. Mantovani et. Al. [50], observou em blendas de

SEBS/PANI-CSA um pico em $2\theta = 26^\circ$ que é característico de filmes de PANI dopados com CSA [83]. Mantovani verificou também que com o aumento do conteúdo da PANI ocorre um aumento da cristalinidade nos filmes indicado pelos picos em $2\theta \approx 12^\circ$, 20° e 26° . Estes picos não foram verificados em nosso trabalho, devido provavelmente ao baixo teor da PANI no substrato. No item 4.1, verificou-se que a quantidade de PANI na superfície das amostras é inferior a 20%. Nas blendas de SEBS/PANI/CSA [50], o conteúdo de PANI-CSA acima de 20% da massa total, aparecem os picos de difração correspondendo a parte cristalina da PANI. Logo, nas blendas de BN/PANI deste trabalho a estrutura da borracha natural predomina, independentemente do tempo de polimerização, ou seja, a PANI praticamente não interfere na estrutura do substrato. Caso a quantidade da PANI depositada sobre a superfície da BN fosse grande, os picos de difrações correspondentes à parte cristalina da PANI poderiam ser observados nos difratogramas de raios-X, como ocorre nos filmes de blendas desenvolvidos por Mantovani.

Na Figura 4.3 mostra o difratograma do filme de BN pura e da blenda BN/PANI-EB (desdopada) com diferentes deposições de PANI na superfície da BN pelo método SQCDTA.

Figura 4.3 – Difratometria de raio-X da BN pura e das blendas desdopada com diferentes deposições.

Observa-se também, como o ocorrido nas blendas dopadas, um largo pico de espalhamento centrado em $2\theta = 18$ graus e a ausência de picos difratados que caracteriza uma fase cristalina. Os picos largos presentes são devido à região amorfa da BN.

4.4 – Espectroscopia no FT-IR da blenda

Na Figura 4.4, mostra os espectros da PANI no estado dopado e desdopado.

Figura 4.4- Espectro na região do infravermelho de polianilina pura

As atribuições dos picos são descritas na Tabela 4.4 e estão de acordo com as atribuições dadas por Ping e col. (1997), Stejskal e col. (1998), Gong e col. (1998), Trchová e col. (1999), Sapurina e col. (2000), Rao e col. (2000) em seus respectivos trabalhos.

Tabela 4.4 - Bandas de absorção na região do infravermelho para a polianilina.

Regiões de absorção em cm^{-1}	Atribuições
3289, 3040	Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de N–H associadas a NH_2^+ , envolvidos em ligações de hidrogênio.
2368	Estiramento C–H em aromático
1592	Estiramento N=Q=N e C=C do anel
1492	Estiramento da N–B–N e C=C cadeia
1290	Estiramento C–N (amina aromática) e deformação C–C
1216	Estiramento C–N ⁺⁺ (associado à condutividade)
1159	Deformação C–H no plano em aromático
825	Deformação de C–H fora do plano em Q

Q = Quinóide ; B = Benzenóide

As pequenas intensidades dos picos observadas nas regiões de 3289 cm^{-1} e 3040 cm^{-1} do espectro da PANI pura, são atribuídas as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de N–H associadas a NH_2^+ , envolvidos em ligações de hidrogênio, na forma condutora da PANI. O pico na região de 2368 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento de C–H em aromático. O pico em 1592 cm^{-1} deve-se ao estiramento N=Q=N e C=C do anel, onde Q denota a estrutura quinóide. A absorção em 1216 cm^{-1} é devida ao estiramento N–B–N da cadeia, onde B representa a estrutura benzenóide. O pico em 1290 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C–N de amina aromática e deformação C–C. O pico em 1216 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C–N⁺⁺ que está associado à presença de estruturas polarônicas e bipolarônicas na forma condutora da PANI, de acordo com o que foi discutidos por Stejskal

(1998), Trchová (1999) e Sapurina (2000). Os picos em 1159 cm^{-1} e 825 cm^{-1} estão associados à deformação C–H no plano e fora do plano, respectivamente, em estruturas aromáticas.

Ping et al. (1997) fizeram investigações espectroscópicas na região do infravermelho das diferentes formas da polianilina e de suas transições ácido base. Observaram que todas as bandas na região de 3400 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento N–H, deslocou-se para regiões de menor frequência e diminuía em intensidade à medida que a concentração de prótons (acidez) aumentava. Como consequência, as absorções características da PANI no estado dopado condutor ocorrem na região de 1600 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Segundo os autores a diminuição na intensidade dos picos na região de 3400 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} indicam que um grande número de grupos –NH–, protonados, estão envolvidos em ligações de hidrogênio [79]. Em decorrência disto cada nitrogênio de uma cadeia polimérica está localizado a uma certa distância da cadeia polimérica vizinha para formar ligações de hidrogênio. Essa aproximação das cadeias é considerada de extrema importância para o transporte de carga intercadeias e contribui de forma significativa na condutividade elétrica de polímeros condutores como a PANI.

Na figura 4.5, tem-se o espectro de infravermelho da blenda BN/PANI com apenas uma deposição de PANI.

Figura 4.5- Espectro na região do infravermelho da blenda BN/PANI com uma deposição.

Observa-se pequena intensidade na região de 3276 cm^{-1} do espectro da BN/PANI com 1 deposição que é atribuída as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de N–H associadas a NH_2^+ , envolvidos em ligações de hidrogênio, na forma condutora da PANI. Os picos na região de 2846 cm^{-1} e 2969 cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento de C–H em aromático. O pico em 1644 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} é características do látex. Já o pico em 1452 cm^{-1} deve-se ao estiramento da N–B–N e C=C. A absorção em 1240 cm^{-1} é devida ao estiramento N–B–N da cadeia, onde B representa a estrutura benzenóide. Em 825 cm^{-1} esta associada à deformação C–H no

plano e fora do plano, respectivamente, em estruturas aromáticas. Prevaecem nesta blenda com 1 camada as características da PANI.

4.5 – Microscopia óptica (MO)

Para capturar as imagens se utilizou o feixe de luz transmitida. O sistema de digitalização de imagens foi calibrado para o aumento conveniente, que no nosso caso foram de 20x, 50x e 100x na objetiva e 10x na ocular.

4.5.1 – Morfologia da Superfície

Os estudos de microscopia óptica do filme da blenda BN/PANI foram realizados com objetivo de analisar sua morfologia nas diferentes deposições de PANI sobre o substrato.

Na Figura 4.6, mostram os filmes de blendas de BN/PANI com até 4 deposições, onde na Figura a_1 , a_2 , a_3 e a_4 refere a PANI dopada e as Figuras b_1 , b_2 , b_3 e b_4 as desdopadas, com aumento de 100x na objetiva e 10x na ocular. Para o filme com apenas 1 deposição, mostrado na Figura 4.6. a_1 verifica-se uma cor amarelada, devido à acentuação da cor da BN que é transparente, mas com o passar do tempo ela apresenta-se em cor voltada para a amarela e com a presença da fina camada de PANI na superfície da amostras a cor amarela acentua-se, caso comprovado pelo item 4.1, onde observa-se que os filmes de blendas com uma deposição possuem aproximadamente apenas 5% de PANI na amostra. Já Figura 4.6. a_2 tem a coloração verde mais atenuada, característico da PANI no

estado dopado e, ficando acentuado à medida que o número de deposições aumenta na superfície do substrato, apresentado na Figura 4.6.a₃ e a₄. Outro fato importante que foi observado foi a rugosidade. A rugosidade diminui em razão dos números de deposições de PANI.

Na Figura 4.6.b, são mostradas as blendas desdopadas com 1, 2, 3 e 4 deposições, respectivamente. Todas as amostras respectivamente de b₁ ao b₄ apresentam cores cada vez mais azuladas. Característico da PANI no estado desdopado.

Figura 4.6 – Microscopia óptica das blendas dopadas (a) e desdopadas (b) com aumento de 100x na objetiva e 10x na ocular.

Na Figura 4.7 mostram imagens dos filmes de blendas na forma tridimensional, que foi retirada utilizando o software do sistema de digitalização de imagens, com o objetivo de verificar a homogeneidade da superfície das amostras dos filmes de BN e da blenda BN/PANI, com até 4 deposições. Neste caso, não foi necessário tirar amostras dopadas e desdopadas, pois a superfície de ambos apresentava mesma característica mudando apenas a cor.

Figura 4.7 – Fotos tridimensionais dos filmes de BN (a) e BN/PANI onde b_1 , b_2 , b_3 e b_4 , são os filmes com 1, 2, 3 e 4 deposições respectivamente.

Na Figura 4.7.a, mostra a superfície da BN pura. Como se verificou anteriormente no item 3.2.9, Figura 3.10, a BN apresenta superfície homogênea e com uma leve rugosidade. Na Figura 4.7.b₁ mostra a blenda de BN/PANI com apenas uma deposição. Neste caso, verifica-se uma grande rugosidade densa, que pode ser atribuído ao fato da PANI estar interagindo com a BN recobrendo levemente sua superfície. Nas Figuras 4.7 b₂, b₃ e b₄ mostram as blendas BN/PANI com 2, 3 e 4 deposições, respectivamente. Na Figura 4.8 é apresentado um modelo proposto da deposição da PANI na superfície da BN. Nota-se que com o aumento da deposição da PANI na superfície da BN, a rugosidade diminui.

Figura 4.8 – Figura ilustrativa da deposição das camadas de PANI sobre a BN, onde a, b, c e d são 1, 2, 3 e 4 deposições, respectivamente.

Na ilustração, verifica-se que na primeira deposição (a) tem-se apenas um pequeno preenchimento dos poros da superfície da BN. Na segunda deposição (b) preenche as lacunas e assim sucessivamente. Na quarta deposição (d) observa-se que a PANI já estabeleceu um preenchimento em toda superfície da BN e existe uma leve rugosidade atenuada na superfície.

4.5.2 – Morfologia da blenda estirada por MO

Com o objetivo de observar a morfologia da blenda no estado estirado, fez-se um estudo na região do limiar da ruptura, determinado através das medidas de tensão X deformação, por Instron. As amostras deformam-se rapidamente sob carga alcançando variações de dimensões da ordem de 500%. Quando se retira a tensão aplicada, as amostras apresentam uma rápida recuperação do comprimento inicial. Para fazer esta MO, as amostras foram estiradas e fixadas em placa de vidro. Mesmo após fixar a borracha estirada na placa, a borracha tem tendência a voltar a sua posição de origem e este comportamento dificultou em manter o foco da imagem para ser fotografada.

Na Figura 4.9.a, apresenta-se fotografia do filmes de BN pura e nas Figuras 4.9 b, c, d, e, as blendas dopadas, com estiramento no limiar da ruptura e com aumento de 100x na objetiva e 10x na ocular.

Figura 4.9 – Microscopia óptica de BN pura e das blendas dopadas com aumento de 100x na objetiva e 10x na ocular.

Observa-se que ao estirar a blenda, a polianilina depositada na superfície da borracha, por não ter a propriedade elastomérica, não acompanha o estiramento da borracha e se rompe uniformemente em toda

superfície. Contudo verifica-se a área de cor verde clara nos substratos das blendas dopadas que talvez seja indício de um certo grau de miscibilidade da PANI na BN, e com o estiramento, pode-se notar que a polianilina apresenta-se orientada no sentido do estiramento. A importância desta orientação é o aumento elevado da condutividade elétrica conseguida com outros substratos apresentado na literatura.

Outro fato observado no estiramento da blenda é que, com o aumento do número de deposições da PANI sobre o substrato, o tamanho da PANI rompida aumenta e são distribuídos uniformemente em toda superfície.

4.5.3 – Medida de espessura da deposição da PANI sobre a superfície da BN

Com o objetivo de medir a espessura das deposições na superfície do substrato, as amostras foram cortadas com tesoura e colocados numa placa de vidro de modo que pudesse observar a secção transversal do filme.

Foi utilizado, neste caso, um aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular, para melhor comparação do tamanho das figuras, inserimos a Figura 4.10, a régua com mesmo aumento para verificar a medida da espessura.

Figura 4.10 – Régua de medida com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular

Na Figura 4.11, tem-se a imagem da amostra de BN pura cortada, verifica-se que possui apenas uma pequena sombra na superfície, no caso é devido ao corte, a amostra de BN mostra-se transparente com pequenas rugosidades.

Figura 4.11 – Microscopia óptica de BN pura, observado pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.

Na figura 4.12, a imagem da blenda com 1 deposição de PANI na superfície do substrato, verifica-se que a PANI pode estar interpenetrando com o substrato já que existem enraizamentos da superfície para o interior da borracha na cor amarelada, que pode ser resultado da acomodação da PANI nos poros da BN. A espessura da camada de PANI no substrato é de $\approx 40 \mu\text{m}$.

Figura 4.12 – Microscopia óptica da blenda BN/PANI com 1 deposição visto pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.

Na Figura 4.13, tem-se a blenda com 2 deposições de PANI na superfície do substrato. A espessura da camada de PANI no substrato é de $\approx 50 \mu\text{m}$. Verifica-se que a parte verde é a deposições de PANI na superfície da amostra. Também verificamos que a rugosidade nesta parte é pequena.

Figura 4.13 – Microscopia óptica da blenda BN/PANI com 2 deposições visto pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.

Na Figura 4.14, tem-se a blenda com 3 deposições de PANI na superfície do substrato. A espessura da camada de PANI no substrato é de $\approx 75 \mu\text{m}$. Neste caso podemos verificar a rugosidade na superfície da amostra bem focalizada. Isso é devido às camadas de PANI.

Figura 4.14 – Microscopia óptica da blenda BN/PANI com 3 deposições visto pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.

Na Figura 4.15, representa a blenda com 4 deposições de PANI na superfície do substrato. A espessura da camada de PANI no substrato é de $\approx 60 \mu\text{m}$.

Figura 4.15 – Microscopia óptica da blenda BN/PANI com 4 deposições visto pelo corte com aumento de 20x na objetiva e 10x na ocular.

Na Figura 4.16 temos a medida da espessura da camada de PANI na superfície da BN. Nota-se que o valor da espessura aumenta com o número de deposições até a terceira e diminui na quarta deposição. Esta diminuição da espessura pode estar atribuída ao atrito do pó da PANI, que está sendo depositado pela síntese química, sob agitação constante, que ao invés de agregar na superfície, começa a retirar a PANI já depositada.

Figura 4.16 – Medida da espessura da PANI sobre a superfície da BN.

Comparando este resultado com o apresentado na Figura 4.1, nota-se que embora a espessura da camada da PANI diminui, o percentual de massa continua crescendo. Estas medidas devem ser exploradas, com objetivo de entender e esclarecer fisicamente esta contradição.

4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.6.1 – Superfície da BN e dos filmes BN/PANI

As Figuras 4.17 (a) e (b) mostram as fotografias do filme de BN puro com amplificação respectivamente de 5.000x e 10.000x. A superfície desse filme apresenta um aspecto estrutural lamelar característico de borracha contendo fendas entre camadas e alguns poros.

Figura 4.17 – Fotografia obtida por MEV da superfície do filme de BN puro, com amplificação de (a) 5.000x e (b) 10.000x.

Na Figura 4.18 temos respectivamente as blendas BN/PANI com uma deposição e amplificação de (a) 20.000x e (b) 80.000x. Verifica-se que a PANI recobre a superfície da BN e apresenta rugosidade. Nota-se também na Figura 4.18.b, algumas fissuras decorrentes da quebra da PANI na superfície da amostra, ocasionado pela manipulação da amostra.

Figura 4.18 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 1 deposição com amplificação de (a) 20.000x e (b) 80.000x.

Na Figura 4.19 mostra-se respectivamente as blendas com amplificação de (a) 20.000x e (b) 80.000x da blenda BN/PANI com 2 deposições de PANI na superfície da BN, verificamos a presença de PANI através de glóbulos bem definidos e de tamanhos aleatórios que recobre totalmente a superfície da BN.

Figura 4.19 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 2 deposições com amplificação de (a) 10.000x e (b) 80.000x.

Na Figura 4.20 apresenta-se as blendas com amplificação de (a) 10.000x e (b) 20.000x da blenda BN/PANI com 3 deposições de PANI na superfície da BN. Com o aumento de deposições da PANI na superfície da BN neste caso, verificamos também a presença de glóbulos na superfície da blenda. Isto é devido à incorporação da PANI no substrato de BN resultando na morfologia da superfície globular ^[84].

Figura 4.20 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 3 deposições com amplificação de (a) 10.000x e (b) 20.000x.

As blendas BN/PANI com 4 deposições da PANI na superfície de BN estão mostradas na Figura 4.21, com amplificação de (a) 10.000x e (b) 20.000x respectivamente.

Figura 4.21 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 4 deposições com amplificação de (a) 10.000x e (b) 40.000x.

Na Figura 4.21 a microscopia da PANI apresenta-se bem definida na superfície da amostra. Nota-se que a PANI é formado por fibrilas interligadas, apresentando diâmetros na ordem de 80 nm.

Nas medidas de MEV não foi colocada amplificação igual em todas amostras, pois era de interesse estudar a superfície de cada blenda especificamente para detalhar os glóbulos da PANI na superfície da BN.

4.6.2 – Morfologia do estiramento da blenda por MEV

Foram feitas tentativas para fixar a blenda estirada no porta amostra do MEV, contudo, isso não foi possível, pois devido ao tamanho dos portas amostras e ao fato dos filmes possuírem propriedade elastomérica voltava

ao seu estado inicial, portanto não foi possível prendê-los sem que eles se soltassem. A solução foi estirar os filmes de blenda, algumas vezes e em seguida colocarmos sobre a porta amostra. As blendas BN/PANI estirados apresentadas nas Figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25, temos com 1, 2, 3 e 4 deposições respectivamente.

Observamos que a PANI por não possuir propriedades elastoméricas, ela se rompe na superfície da BN por não acompanhar o estiramento do substrato. Contudo, mantém-se na superfície devido à aderência da BN.

Figura 4.22 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 1 deposição estirada com amplificação de 2.000x.

Figura 4.23 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 2 deposições estiradas com amplificação de 2.000x.

Figura 4.24 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 3 deposições estiradas com amplificação de 2.000x.

Figura 4.25 - Fotografia obtida por MEV da superfície de filme de BN/PANI com 4 deposições estiradas com amplificação de 2.000x.

Comparando com a MO, verificamos também que com o aumento do número de camadas na superfície da PANI, os grânulos quebrados se tornam maiores, na Figura 4.23, blenda com 2 deposições de PANI temos grânulos na ordem de aproximadamente 3 µm, na Figura 4.24, blenda com 3 deposições de PANI com grânulos na ordem de aproximadamente 6 µm e na Figura 4.25, blendas com glóbulos na ordem de aproximadamente 10 µm.

A polianilina influencia muito pouco no estiramento, pois ela apresenta baixa resistência mecânica à tração e baixa tenacidade, enquanto que o substrato tem módulo de elasticidade e tenacidade. Com isto, a polianilina rompe em pedaços, por não acompanhar o estiramento do substrato com tamanho praticamente uniforme.

Na Figura 4.26 tem-se que as blendas com 1, 2, 3 e 4 deposições, respectivamente e fraturadas na secção transversal em nitrogênio líquido.

Não se observa a interface entre a BN e a PANI. Logo não foi definida a espessura da deposição da PANI para comparação com a espessura da camada por MO.

1 deposição

2 deposições

3 deposições

4 deposições

Figura 4.26 - Fotografia obtida por MEV na secção transversal do filme de BN/PANI com amplificação de 5.000x.

Podemos verificar pelas figuras acima que a blenda visto de perfil apresenta a parte mais clara a PANI depositada na superfície da BN.

Foram encontradas inúmeras dificuldades em se determinar a espessura da camada da PANI depositada sobre a BN. A princípio esperava-se que as medidas de MEV fossem suficientes, contudo não foi possível verificar a espessura da PANI por não ser possível distinguir a

fronteira entre a PANI e a BN. Outra opção seria medir a espessura da amostra por Microscópio de Força Atômica (AFM), porém os trabalhos preliminares com esta técnica também não foi possível verificar a espessura, pois a agulha do cantiléver, grudava na superfície da amostra por ser irregular. Tentou-se também preparar amostras usando uma fita adesiva para após a deposição da PANI, retirar-la e com isto, obter um degrau no substrato de BN com PANI, contudo, a BN por possuir boa aderência prendia a cola da fita adesiva, não se obtendo um bom degrau bem definido.

CAPÍTULO 5 – MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Neste capítulo, apresentam-se as medidas de condutividade elétrica na superfície e no volume da blenda BN/PANI, em função da espessura das deposições de PANI.

5.1 – Condutividade na Superfície

A condutividade elétrica na superfície foi feita pelo método de quatro pontas. Na figura 5.1, verifica-se as medidas da condutividade na superfície das blendas com diferentes números de deposições de PANI.

Figura 5.1 - Condutividade elétrica na superfície das blendas com diferentes deposições de PANI.

A condutividade elétrica da BN é da ordem de 10^{-12} , isto é conhecido como um isolante elétrico.

As blendas apresentam ordem de grandeza de 10^{-7} S/cm, superior a da BN que é de 10^{-12} S/cm, independente do número de camadas, enquadrando-se na faixa dos semicondutores. Logo, a blenda consegue um aumento de 5 ordens de grandeza em relação à BN.

Na Figura 5.2 tem-se o gráfico da condutividade mostrado na Figura 5.1 em escala amplificada das medidas da condutividade das blendas de BN/PANI em relação ao número de camadas de PANI no substrato de BN. À medida que a espessura da PANI aumenta, diminui-se a condutividade

devido talvez ao tempo de exposição da amostra no HCl 1M, degradando o polímero.

Figura 5.2 – Medidas da amplificação da condutividade elétrica na superfície das blendas com diferentes deposições.

5.2 – Condutividade no Volume

As medidas de condutividade elétrica no volume das amostras foram feitas utilizando o método de duas pontas usando uma fonte de corrente da marca Keitley, modelo 617, conforme metodologia descrita no item 2.4.8. Para evitar corrente de fuga superficial da amostra, foi feito no eletrodo interior um anel de guarda metalizado com ouro. Foram aplicadas tensões elétricas de valores 1V, 2V, 3V, 4V, 5V, 10V, 15V E 20V nos contatos.

Na Figura 5.3 mostra os resultados das medidas de condutividade elétrica feitas em borracha natural e em blendas preparadas com diversas camadas de PANI.

Figura 5.3 - Condutividade elétrica no volume da BN e das Blendas com diferentes camadas e diferentes tensões.

A condutividade elétrica volumétrica da borracha natural é da ordem e $10^{-12} \pm 10^2$ S/cm. Ao adicionar uma deposição de polianilina no substrato, pela primeira vez, observa-se que a condutividade elétrica não tem variação significativa devido ao fato da deposição da PANI não recobrir completamente a superfície da BN. Com a segunda deposição de PANI, a condutividade passa para 10^{-9} S/cm e com a terceira deposição para 10^{-6} S/cm. Com a quarta deposição a ordem de grandeza da condutividade cai para 10^{-9} S/cm.

CAPÍTULO 6 – COMPORTAMENTO TÉRMICO

O estudo do comportamento térmico da blenda é necessário para avaliar o desempenho do material em possíveis aplicações tecnológicas. Estudou-se a influência da polianilina na estrutura da BN pelos métodos de DSC, DMTA e TG, em filmes de BN pura, blendas dopadas e tratadas termicamente.

6.1 – Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O objetivo destas medidas foi investigar uma possível influência da deposição da PANI na temperatura de transição vítrea (T_g), na temperatura de cura (T_c), na fusão (T_m), e na cristalinidade da blenda, pois na síntese com HCl o agente oxidante e a anilina poderiam afetar a estrutura do filme de BN.

Na Figura 6.1 são mostrados os resultados das análises de DSC para os filmes de borracha natural e para as blendas de borracha natural com polianilinas preparadas nas condições de 1, 2, 3 e 4 deposições.

Figura 6.1- Curvas de DSC para os filmes de BN pura e para as blends BN/PANI com diversas deposições, enfatizando a temperatura de transição vítrea (T_g).

As medidas foram feitas numa taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de -120 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se nos termogramas um único desvio da linha de base de $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ em todos os filmes. Este desvio é atribuído a temperatura de transição vítrea da borracha natural. Por esta técnica, observa-se que a polianilina, não interfere na T_g da borracha natural.

A existência de uma única T_g em uma blenda caracteriza-se como miscível. Para materiais amorfos ou parcialmente amorfos, no caso da BN a T_g é um parâmetro relativamente fácil de determinar. Porém em sistemas muito cristalinos o uso deste método é limitado, talvez seja por isso que a T_g

da polianilina, 104 °C, não foi detectada. O uso de na determinação de miscibilidade de polímeros é baseado na premissa que o aparecimento de uma única T_g indica uma uniformidade a nível molecular. Por outro lado, uma mistura polimérica binária imiscível exibe duas T_g diferentes com valores próximos a T_g dos polímeros puros. Logo, no caso da blenda BN/PANI, a PANI não influencia na T_g da BN, e nem mesmo pode ser uma blenda parcialmente miscível, pois a T_g da BN não apresenta nenhum deslocamento em todas as medidas, mesmo aumentando-se o número de camadas de PANI. Mas é importante considerar que uma única T_g , em mistura de polímeros, não é medida de miscibilidade, mas somente de estado de interação entre os polímeros ^[85].

6.2 – Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Com objetivo de avaliar o efeito do recobrimento da PANI sobre a BN, fez-se análise das propriedades termo-dinâmico-mecânica dos filmes comparando as blendas com o substrato. Na Figura 6.2 estão mostrados as curvas de DMTA para os filmes de BN puro (utilizado na preparação da blenda) e para os filmes de blenda BN/PANI no estado dopado.

Figura 6.2 - Curvas de DMTA das amostras de BN pura e BN/PANI com diversas camadas

Onde se apresentam a relação do módulo de perda (E'') pelo módulo de armazenamento (E'), denominado $\tan \delta$, em função a temperatura e do módulo de armazenamento (E'). Observa-se que as curvas do $\tan \delta$, para as quatro amostras um largo pico na faixa de temperatura entre -100 á -25 °C, com máximo em aproximadamente de -69 °C para a amostra de BN, de $-76,4$ °C para a amostra de BN/PANI com 1 camada e também para de 2 camadas, de -76 °C para amostra de BN/PANI com 3 camadas e para a amostra de BN/PANI com 4 camadas $-64,3$ °C. Este máximo é considerado a temperatura T_g destes filmes. Uma pequena variação da T_g é observada nas blendas e a intensidade apresenta um decréscimo. Esta variação pode

estar relacionada com a interação entre cadeias em que a polianilina pode ter ocorrido com a estrutura da BN.

Comparando os resultados apresentados nas medidas de DMTA com os do DSC, os picos evidentes do $\tan \delta$ que caracteriza o T_g das amostras de BN e BN/PANI são equivalentes ao ligeiro desvio da linha de base das medidas de DSC que caracteriza o T_g , mas nas medidas de DSC não foi detectada esta variação.

6.3 – Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 6.3, são mostrados os resultados das medidas de análise termogravimétrica dos filmes de borracha natural e das blends com diversas camadas.

Figura 6.3 - Medidas de análise termogravimétrica de filmes de borracha natural e de blends de borracha natural com polianilina obtidas em diferentes condições.

Na Figura 6.4 tem se a amplificação da medida da análise termogravimétrica. Para as amostras de BN e de BN/PANI, a primeira perda de massa de 15% ocorre por volta de 90 °C e a segunda em 250 °C, esta perda está associada à presença de material volátil de baixa massa molecular. A segunda em 371 °C, característico de degradação térmica dos materiais orgânicos. A partir de 600 °C não possui mais resíduos.

Figura 6.4 – Âmplificação das medidas de análise termogravimétrica de filmes de borracha natural e de blendas de borracha natural com polianilina obtidas em diferentes condições.

Observa-se que para as amostras das blendas de BN pura e as blendas de BN/PANI com 1, 2, 3 e 4 camadas têm a primeira perda de massa por volta de 380 °C na região de degradação térmica, Figura 6.4 mostra aumento dessa degradação.

Essa variação de massa é atribuída à decomposição térmica da parte orgânica da borracha natural, que corresponde a aproximadamente 85% da massa total do material orgânico e a segunda por volta de 530 °C está associada à decomposição térmica dos grupos laterais orgânicos presentes na estrutura da borracha juntamente com a polianilina.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO

Como resultado dos estudos realizados e apresentados neste trabalho, verifica-se que, com as técnicas de preparação utilizadas foram produzidos filmes de BN de espessura uniforme com boa elasticidade. Os filmes das blendas de BN/PANI foram preparados com até quatro deposições por polimerização “*in situ*”, através da síntese química convencional diluída à temperatura ambiente (SQCDTA).

Ao inserir a BN no meio reacional da polimerização da PANI, deposita-se uma camada superficial do polímero condutor. Na fase inicial do trabalho, por verificar que a borracha ficava com a coloração esverdeada em seu volume, acreditava-se que haveria a difusão da PANI no volume da BN. No entanto verificou com MO e com MEV que há apenas o preenchimento de poros existente na borracha. Destaca-se ainda que as medidas de transição vítrea (T_g) através de análises dinâmico-mecânica (DMTA) e de DSC, bem como medidas de espectroscopia de infravermelho não mostram variações que podem ser atribuídas à interação da PANI com a BN, portanto, não confirmam a formação de blenda. Assim, não deve denominar o material produzido de blenda. Trata-se de uma estrutura multicamadas.

Há uma dependência das propriedades elétricas e da morfologia da PANI depositada com o número de camadas. A melhor condutividade e a melhor homogeneidade da superfície condutora é conseguida com a deposição da terceira camada. Assim, considera que para a finalidade proposta de preparar uma blenda condutora, a metodologia ideal é fazer três deposições consecutivas.

Considerando o objetivo de preparar blenda condutora pela deposição superficial de PANI, podemos concluir que este método permite obter amostras com propriedades semicondutoras, pois o material produzido apresenta condutividade da ordem de 10^{-7} S/cm. Ou seja, o método utilizado permite aumentar a condutividade da borracha de cinco ordens de grandeza, mantendo praticamente inalteradas as propriedades elásticas inerente à borracha.

CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões são:

1. Estudo comparativo do percentual da massa da PANI na blenda em relação à espessura da camada da PANI depositada na superfície da BN.
2. Caracterização das blendas utilizando as técnicas de MEV e AFM na determinação da espessura da camada de PANI depositada na superfície da BN.
3. Com os resultados obtidos nos itens 1 e 2 anterior, pode-se calcular a condutividade elétrica tanto da superfície como do volume da blenda com menor variação de erros.
4. Estudar possíveis aplicações dos filmes BN/PANI em dispositivos optoeletrônicos (como eletrodo de dispositivo emissores de luz polimérica), sensores para radiação X e gama, embalagens e etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LOUIS, C.; CHAILAN, J.F.; BARTOLOMEO, P.; VERNET, J.L.; *Morphological, thermal and mechanical properties of rubber and polysulfone blends*. Polymer, v.42, p.7107-7115, 2001.
- [2] LI, H.C.; KHOR, E.; *Interection of collagen with polypyrrole in the production of hybrid materials*. Polymer International, v.35, p.53-59, 1994.
- [3] PIZA, M.A.; *Blendas condutoras de colágeno e Poli(O-Etoxianilina): Preparação e Caracterização*. Tese (Doutorado) – Ciências e Engenharia de Materiais. USP de São Carlos, São Carlos, 2001.
- [4] SCHEMID, A.L.; TORRESI, S.I.C.N.; BASSETTO, A.N.; CARLOS, I.A.; *Structura, Morphological and Spectroelectrochemical Characterization of Poly(2-ethyl aniline)*. J. Braz. Chem Soc., v.11, p.3, 2000.
- [5] MATTOSO, L.H.; *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*. Química Nova, v.19, p.388-399, 1996.
- [6] GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. AND TSINTAVIS, C.; *Synth. Met.*, v.36, p.139, 1990.
- [7] GAZOTTI, W. A., DE PAOLI, M. A., *Synth. Met.*, v.80, p.263-269, 1996.
- [8] LUNARDI, G.; BRETAS, R.E.S.; *Polímeros intrinsecamente condutores elétricos*. v.10,3, p.34-40, 1987.
- [9] MATTOSO, L.H.; *Plásticos que Conduzem Eletricidade: Ficção ou Realidade?*. Polímeros: Ciências e Tecnologia - Jul/St – 96.
- [10] EPSTEIN, A.J.; *Editorial. Synth. Met.*, v.116, 2001.

-
- [11] HEEGER, A.J.; *Semiconducting and metallic polymers: the forth generation of polymeric materials*. Synthetic Metals, v. 125, p.23-42, 2002.
- [12] YU, G.; CAO, Y.; ANDERSON, M.; GAO, J.; HEEGER, A.J.; Adv. Mater., v.10, p.385. 1998.
- [13] STRUKELJ, M.; PAPADIMITRAKOPOULOULOS, F.; MILLER, T.M.; ROTHBERG, L.J.; Science. v. 267, 1969, 1995.
- [14] COLVIN, V.L.; SCHLAMP, M.C.; ALIVISATOS, A.P.; Nature, v.370, p. 354, 1994.
- [15] YAMAMOTO, T.; INOUE, T.; KANBARA, T.; Jpn J. Appl. Phys. V. 33, L250, 1994.
- [16] HEYWANG, G.; JONAS, F.; Adv. Mater. V.4, p. 116, 1992
- [17] ASANUMA, T.; TAKEDA, J.; Jpn. Kokai Tokkoyo Koho JP, V. 60, 228,544, Apud Chem. Abstr. 1987.
- [18] FOLHA DE SÃO PAULO, AGROFOLHA, *Nariz artificial evita vazamento de óleo*. Ciência, 4 de outubro de 2000.
- [19] HEEGER, A.J.; *The Critical regime of the metal-insulator transition in conducting polymers: Experimental studies*. Physica Scripta, T102: 30-35, 2002.
- [20] GUPTA, R.; STEVENSON, M.; HEEGER, A.J.; *Low threshold distributed feedback lasers fabricated from blends of conjugated polymers: Reduced losses through Forster transfer*. Journal of Applied Physics, 92 (9): 4874-4877, Nov. 1, 2002.
- [21] EPSTEIN, A.J.; HSU, F.C.; CHIOU, R.N.; PRIGODIN, V.N.; *Electric-field induced ion-leveraged metal-insulator transition in conducting polymer-based field effect devices*. Current Applied Physics, 2 (4): 339-343, Aug., 2002.
- [22] DING, K.; JIA, Z.; MA, W.; TONG, R.; WANG,X.; *Polyaniline and polyaniline-thiokol rubber composite coatings for the corrosion*

protection of mild steel. Materials Chemistry and Physics, v.76, p.137-142, 2002.

[23] FAEZ, R.; REZENDE, M.C.; MARTIN, I.; DE PAOLI, M.A.; *Polímeros condutores intrínsecos e Seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas*. Polímeros, v.10, 3, São Carlos july/Sept., 2000.

[24] MACDIARMID, A.G. AND EPSTEINS, A.J.; Science and tecnology of conducting polymers, Proceed. First Conference on Frontiers of Polymer Reseach, Índia, Jan/1991.

[25] LETHEBY, H.; J. Chiem. Soc., v.15, p.161, 1862.

[26] NEOH, K.G.; KANG, E.T. AND TAN K.L. *Evolution of polyaniline structure during synthesis*. Polymer, v.34, p.3921-3927, 1993.

[27] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; AND MACDIARMID A.G.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. v.28, p.2385, 1986.

[28] MACDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.; AND EPSTEIN, A.J.; Synth. Met., v.18, p.285, 1987.

[29] SU, W.P.; SCHRIEFFER, J.R.; AND HEEGER, A.J.; Phys. Rev. B, v.22, p.2099, 1980.

[30] BREDAS, J.L. AND STREET, G.B.; Acc. Chem. Res. v.18, p.309, 1985.

[31] MELO, C.P.; Ciência Hoje, v.6, p.38, 1987.

[32] JOB, A.E.; *Estudo em filmes de Poli(Tereftalato de Etileno) recoberto com Polianilina Condutora*. Tese (Doutorado) – Ciências E Engenharia De Materiais. Usp De São Carlos, São Carlos, 1998.

[33] www.heveatec.com.br

[34] www.interlatex.com.br/borracha.htm

-
- [35] MANO, E.B.; MENDES, L.C.; *Introdução a polímeros*, 2ª ed., Ed. Edgard Blücher LTDA, p.75-89, São Paulo, 1999.
- [36] FOLHA DE SÃO PAULO, AGROFOLHA, *Produção de borracha cresce 5,9% em 2002*. p. B12, terça-feira, 7 de Janeiro de 2003.
- [37] HASMA, H.; *Lipids associated with rubber particles and their possible role in mechanical stability of latex concentrates*. Journal of Natural Rubber Research. v.62, p.105-114, 1991.
- [38] SANTOS, E. L. I Congresso de Tecnologia de Borracha, ABTB (Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha), p. 463-470. 1985.
- [39] CAMPOS, V. E., Dissertação de Mestrado, IPEN, 1997.
- [40] MORENO, R. M. B., Dissertação de Mestrado, UFSCar-DEMA, (1998)
- [41] FERREIRA, M., Dissertação de Mestrado, IQSC-USP, (1999).
- [42] FURTADO, A.M.; PERES, A.C.C.; NUNES, R.C.R.; VISCONDE, L.L.Y.; FURTADO, C.R.G.; *Avaliação do processo de Cura da Borracha Nitrílica(NBR) pela resina Fenólica através do Cálculo da Constante de Cura*. Polímeros, v.11,1, São Carlos, Jan/Mar.2001.
- [43] MAUSSER, R. F., *The Vanderbilt Latex Handebook*, 3. Ed. Norwalk.: R. T. Vanderbilt Company, Inc. 1987.
- [44] WAHAB, S.; MAKUUCHI, K.; DEVENDRA, R., Proceeding... Takasaki: JAERI: p.216-224, 1990.
- [45] ZHONGHAI, C.; MAKUUCHI, K. Porceeding... Takasaki:JAERI, p.326-335, 1990.

-
- [46] MAKUUCHI, K.; *Progress in radiation vulcanization of natural rubber latex*. Takasaki: JAERI 2233, 1994.
- [47] CANAVEL, V.; Dissertação de Mestrado, IPEN, 1993.
- [48] SOFIARTI, W.; SUNDARDI, F.; UTAMA, M.; Proceeding...
Tajasaki:JAERI, p.350-357, 1990.
- [49] SADER, S.L.; COUTINHO NETTO, J.; BARBIERI NETO, J.; MAZZETO S.A.; ALVEZ JR, P.; VANNI, J.C.; SADER, A.A.; *Substituição parcial do pericárdio de cães por membrana de látex natural*. Revista Brasileira De Cirurgia Cardiovascular, v.15,4, p.338-344, 2000.
- [50] MANTOVANI, G. L., *Blendas Condutoras Elétricas de Borracha Termoplástica e Polianilina*. Dissertação (Mestrado) - UFSCar, 1996.
- [51] ZHANG, H. AND LI, C.; Synth. Met., v.44, p.143, 1991.
- [52] KUHN, H. H; KIMBRELL, W. C.; FOWLER, J.E.; AND BARRY, C. N.; Synth. Met., v.55-57, p.3707, 1993.
- [53] HEISEY, C. L, WIGHTMAN, J. P., PITTMAN, E. H. AND KUHN, H. H., Textiles Res. J., v.63, p.247, 1993.
- [54] JOB, A. E.; VELENCIANO, G. R.; MATTOSO, L. H. C.; *Polymer Communications*, v.41, p.4757, 2000.
- [55] SHIMA, S.; SAKAMOTO, Y.; KOTERA, H.; *Simulation of rubber isostatic pressing and shape optimization of rubber mold*. International Journal of Mechanical Sciences, v.44, p.1603-1623, 2002.
- [56] LOWSON, D. R., LIANG, W., MARTIN, C. R., Chem. Mater., v.5, p.400, 1993.

-
- [57] LI, C.; SONG, Z.; Synth. Met. v.40, p.23, 1991.
- [58] RUCKENSTEIN, E.; YANG, S.; Polymer, v.60, p.4655, 1993.
- [59] Ikkala, O. T.; Lindholm, T.M.; Ruohonen, H.; Selantaus, M.; Vakiparta, K.; Synth. Met., v.69, p.135-136, 1995.
- [60] DAVIES, S. J.; RYAN, T. G.; WILDE, C. J.; BEYER, G.; Synth. Met., v.69, p.209-210, 1995.
- [61] MANTOVANI, G.L.; MACDIARMID, A. G.; MATTOSO, L. H. C.; Synth. Met. , v. 84, p.73-74, 1997.
- [62] SILVA, G.G.; LEMES, N.H.T.; POLO DA FONSECA, C.N.; DE PAOLI, M.A.; Solid State Ionics, v.93, p.105-116, 1997.
- [63] DE PAOLI, M.A.; CASALBORE-MICELI, G.; GIROTTO, E.M.; GAZOTTI, W.A.; Electrochim. Acta, v.44, p.2983-2991, 1999.
- [64] GAZOTTI, W.A.; CASALBORE-MICELI, G.; GERI, A.; BERLIN, A.; DE PAOLI, M.A.; Adv. Mater., v.10, n.18, p.1522-1525, 1998.
- [65] FAEZ R.; SCHUSTER, R.H AND DE PAOLI, M.A.; *Conductive based on EPDM and polyaniline II. Effect of the crosslinking method*, European Polymer Journal, v. 38, p. 2459-2463, 2002.
- [66] ALBUQUERQUE, J.E.; MATTOSO, L.H.C.; BALOGH, D.T.; FARIA, R.M.; MASTERS, J.G.; MACDIARMID, A.G.; *A simple method to estimate the oxidationstate of polyanilines*, Synthetic Metals, v.113, p. 19-22, 2000.
- [67] VICKERSTAFF, T.; *The Physical Chemistry of Dyeing* - InterSci. Publ. Ives, N.Y., 1954.

-
- [68] PETERS, R.H.; - *Terxtile Chemistry: The Physical Chemistry of dyeing*. v.3, Elsevier Sci. Publ. Co., N.Y., 1975.
- [69] GREGORY, R.V.; KIMBRELL, W.C. AND KUHN, H.H.; *Synth. Met.*, v.28, C823, 1989.
- [70] LI, C. AND SONG, Z.; *Synth. Met.*, v.40, p. 23, 1991.
- [71] ZHANG, H. AND LI, C.; *Synth. Met.*, v.44, p. 143, 1991.
- [72] KUHN, H.H.; KIMBRELL, W.C.; FOWLER, J.E. AND BARRY, C.N.; *Synth. Met.*, v.55-57, 3707, 1993.
- [73] HEISEY, C.L; WIGHTMAN, J.P.; PITTMAN, E.H. AND KUHN, H. H.; *Textiles Res. J.* 63, p.247, 1993.
- [74] SMITS, F.M.; *The Bell System Tech. J.*, v.20, p.711-718, 1958.
- [75] SKOTHEIM, TERJE A.; *Handbook of conducting polymers*. New York: Marcel Dekker, p.223-225, 1986.
- [76] CAMPOLI, C.S.; *Preparação e Caracterização de Blendas de Polianilina com Poliuretana*, dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia, campus de Ilha Solteira, UNESP, 2001.
- [77] MARISELMA, F. - *Dissertação de Mestrado* - IQSC/USP- 1998.
- [78] OTHOMAN A.B.; HEPBURN, C.; HASMA, H. *Influence of Non-Rubber Constituents on Elastic Properties of Natural Rubber Vulcanizates, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, v.19, p.185-194, 1993.
- [79] SILVERSTEIN, R.M.; BASSER, G.C.; MORRILL, T.C.; *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*, Ed. Guanabara Koogan, 1994.

-
- [80] CALLISTER, cap. 16, p. 504-505, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [81] MORENO, R.M.B., *Avaliação e monitoramento das propriedades da borracha natural de seringais da região de Votuporanga/SP*. Tese (Doutorado) – Ciência e Engenharia de Materiais – USP de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [82] POUGET, J.P.; JÓZEFOWICH, M.E.; EPSTEIN, A.J.; TANG, X. AND MACDIARMID, A.G.; *X-ray structure of polyaniline*. *Macromolecules*, v.24, p. 779-789, 1991.
- [83] GÈNIES, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWISKI, M. AND TSINTAVIS, C.; *Polyaniline: a historical survey*. *Synth. Met.*, v.36, p. 3921, 1993.
- [84] SAPURINA I., RIEDE ^a, STEJSKAL J.; *In Situ polymerized polyaniline films 3. Film formation*. *Synthetic Metals*, v.123, p.503-507, 2001.
- [85] SHULTZ, A.R.; HARTMANN, B.; *Macromolecules*, v.13,p.663, 1980.