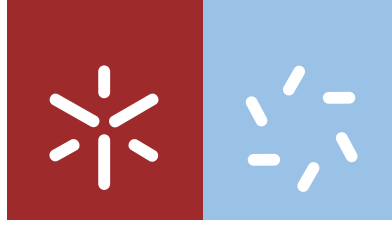




Universidade do Minho
Escola de Ciências

Ana Lúcia Fernandes da Costa Monteiro

Materiais poliméricos funcionais e inteligentes



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Ana Lúcia Fernandes da Costa Monteiro

Materiais poliméricos funcionais e inteligentes

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Biofísica e Bionanossistemas

Trabalho efetuado sob a orientação da
Doutora Sara Fernandes
e do
Professor Doutor Paulo José Gomes Coutinho

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Agradecimentos

Esta dissertação representa mais um desafio, uma vez que se enquadra na área da química, uma área que no início deste projeto me era pouco familiar. Apostei em alargar a minha área de conhecimento científico e no contato com o dia-a-dia no mundo do trabalho. Considero este estágio uma importante oportunidade para, ainda em contexto acadêmico, me poder preparar para cumprir com os requisitos que o mundo do trabalho me irá impor. Assim quero agradecer ao CeNTI e à Ana Rute Sampaio pela oportunidade, e a todos os colaboradores pelo acolhimento e disponibilidade que me dedicaram ao longo deste ano.

Ao professor Doutor Paulo Coutinho e à professora Andreia Gomes pela preocupação, prontidão e gentileza que demonstraram sempre que os procurei.

À minha atual orientadora Sara Fernandes, para quem não há agradecimento suficiente. Como orientadora desempenhou mais do que considero serem as suas funções, demonstrando-se compreensiva e sensível às minhas limitações. Pelo acompanhamento e paciência que teve para me explicar o funcionamento e procedimentos referentes ao desenvolvimento do trabalho laboratorial e de escrita.

Inerente ao significado da palavra “desafio”, posso descrever todo o período que envolveu este projeto como uma analogia a uma montanha russa, cheia de altos e baixos e por isso quero agradecer e demonstrar a minha gratidão a todos os que contribuíram para que os momentos “baixos” fossem curtos e menos penosos. Mas nada disto seria possível sem o apoio dos meus pais, que desde sempre contribuíram para a minha educação e formação, permitindo-me escolher livremente o meu percurso e a eles lhes devo aquilo que sou e que conquistei até hoje.

Ao meu namorado cujo o apoio não tem dimensão, foi quem me acompanhou de perto durante todo este processo, quem me ajudou a manter o equilíbrio emocional, tendo sido o meu ombro amigo, o meu conforto, um verdadeiro exemplo de força e resiliência às contrariedades da vida.

Às minhas amigas Inês Mendes, Ana Catarina Rodrigues, Sofia Mendes, Cristina Rodrigues e prima Anabella Rodrigues pelas palavras de apoio e de incentivo que me marcaram e me permitiram chegar mais além do que eu me achava capaz.

A todos que acreditaram nas minhas capacidades quando eu mesma duvidei delas.

Declaração de Integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Materiais poliméricos funcionais e inteligentes

Resumo

Os polímeros com memória de forma são materiais capazes de alterar a sua forma macroscópica mediante aplicação de um determinado estímulo. Esta tipologia de material destaca-se pelo potencial de reprodutibilidade, baixo peso, baixo custo e possibilidade de *tailoring* tendo em vista uma aplicação final.

A utilização de uma matéria-prima de origem vegetal na sua preparação, confere ainda ao polímero uma vertente de biocompatibilidade e sustentabilidade do ponto de vista ecológico, sendo por isso uma mais-valia.

Neste trabalho, foram sintetizados poliuretanos a partir de polietileno glicol, óleo de rícino, hexametileno diisocianato, e ainda como extensores de cadeia, o etileno glicol e o 1,4-butanodiol. Foi também estudada a viabilidade de com um ajuste adequado das proporções dos reagentes, otimizar de melhor forma as propriedades do material final para potenciais aplicações. Os materiais poliméricos desenvolvidos ao longo deste trabalho foram caracterizados por várias metodologias de forma a obter informação sobre algumas das suas propriedades de interesse, das quais são exemplo: a estabilidade térmica do material (com recurso à análise termogravimétrica - TGA), ocorrências de transições térmicas dentro de uma gama de temperaturas seleccionada (calorimetria diferencial de varrimento - DSC), a densidade, solubilidade, e ainda a hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície (ângulo de contacto da gota). Relativamente à propriedade de memória de forma, os polímeros preparados mais promissores revelam desempenhos na fixação superiores a 90%, e abaixo dos 66% na recuperação.

Palavras-chave: Efeito de memória de forma, poliuretano, *tailoring*, temperatura de transição.

Abstract

The shape-memory polymers are materials that can change their macroscopic shape, being this effect activated with the application of a specific stimuli. This type of polymeric materials stands out when compared to other type of shape-memory materials due to its ease of reproducibility, low weight, low cost, and the possibility of tailoring the structure-properties relationship.

The use of a raw materials, from a vegetable source, grants an additional property of biocompatibility and sustainability from the ecological point of view.

In this work, the synthesis of polyurethanes was performed using as reagents polyethylene glycol, castor oil, hexamethylene diisocyanate, and ethylene glycol or 1,4-buthanodiol as chain extenders. A study of the tailoring of the proportions among the reagents used was also performed to try and optimize the final properties for possible applications. The polymeric materials developed throughout this work were characterized by several methodologies in order to obtain information about some of its properties of interest, of which they are an example: the thermal stability of the material (using thermogravimetric analysis - TGA), occurrences of thermal transitions within a selected temperature range (differential scanning calorimetry - DSC), density, solubility, and even surface hydrophobicity / hydrophilicity (drop contact angle). As for the shape-memory properties, some of the synthesized polymers showed fixing rates above 90 %, while all recuperation rates were below 66 %.

Keywords: Shape-memory effect, polyurethane, tailoring, transition temperature.

Índice

Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Índice de figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xiii
Índice de Equações.....	xiv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xv
<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União internacional de química pura e aplicada).....	xv
Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1. Apresentação da Entidade de Acolhimento.....	1
1.2. Motivação e Objetivos gerais.....	1
1.3. Organização da dissertação.....	3
Capítulo 2 – Estado da Arte.....	4
2.1. Materiais funcionais e inteligentes.....	4
2.2. Materiais com memória de forma.....	4
2.3. Materiais poliméricos com memória de forma.....	4
2.3.1. Estrutura dos polímeros com memória de forma.....	6
2.3.2. Propriedades dos polímeros com memória de forma.....	8
2.4. Poliuretanos com memória de forma.....	11
Capítulo 3. Parte Experimental.....	15
3.1. Materiais.....	15
3.1.1. Polietileno glicol.....	15
3.1.2. Óleo de rícino.....	15
3.1.3. Etileno glicol.....	16
3.1.4. 1,4-butanodiol.....	16
3.1.5. Hexametileno diisocianato.....	16
3.2. Preparação dos materiais poliméricos.....	16
3.3. Métodos de caracterização.....	17

	3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR	17
	3.3.2. Análise por termogravimetria (TGA)	18
	3.3.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	19
	3.3.4. Determinação da densidade do material polimérico	20
	3.3.5. Determinação dos Ângulos de Contato da gota de água à superfície	21
	3.3.6. Estudo da solubilidade dos materiais poliméricos	22
	3.3.7. Avaliação da propriedade de Memória de forma	22
	Capítulo 4. Apresentação e discussão dos resultados	25
	4.1. Preparação dos materiais poliméricos	25
	4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR	28
	4.3. Análise por termogravimetria (TGA)	31
	4.4. Calorimetria diferencial de varrimento - DSC	35
	4.5. Determinação da densidade	37
	4.6. Ângulos de contato	38
	4.7. Estudo da solubilidade dos materiais poliméricos preparados	39
	4.8. Memória de forma	41
	Capítulo 5. Conclusões gerais e perspectivas futuras	46
	Bibliografia	48
	Anexos	50
	A1. Espectros de FTIR-ATR	50
	A2. Termogramas (TGA)	53
	A3. Curvas de DSC	60

Índice de figuras

- Figura 1 Representação de exemplos da arquitetura da rede polimérica que permite o efeito de memória de forma.
- Figura 2 Representação dos tipos de SMPs com base na sua estrutura/composição, estímulo e função da memória de forma que apresentam.
- Figura 3 Esquema de um processo de programação térmico com aplicação e remoção de carga.
- Figura 4 Mecanismo molecular do efeito de memória de forma com responsividade térmica.
- Figura 5 Esquema da estrutura química de elastómero de poliuretano.
- Figura 6 Esquema das interações, via pontes de hidrogénio, que o grupo uretano permite fazer com grupos éster, éter e entre grupos uretanos.
- Figura 7 Representação esquemática da estrutura de um poliuretano com óleo de rícino.
- Figura 8 Imagem do equipamento de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR – utilizado (Perkin Elmer Spectrum 100).
- Figura 9 Imagem do equipamento utilizado em análises de termogravimetria (TGA 209 F1 Libra da Netzsch).
- Figura 10 Imagem do equipamento utilizado para análise calorimétrica de varrimento (Pyris Diamond da Perkin Elmer com um Intracooler ILP).
- Figura 11 Imagem do equipamento para análise dos ângulos de contato (Contact Angle System Attension, Dataphysics Instrument).
- Figura 12 Imagem do equipamento utilizado para a realização dos testes de memória de forma.
- Figura 13 Esquemas de funcionamento do equipamento utilizado durante o processo de programação da memória de forma dos materiais poliméricos preparados (1 e 2).
- Figura 14 Esquema que diferencia cada conjunto de sínteses mediante o extensor de cadeia e proporções CO:PEG que as compõe.
- Figura 15 Imagem representativa do aspeto dos PUs obtidos com características físicas e mecânicas esperadas.
- Figura 16 Imagem representativa do aspeto quebradiço do conjunto de sínteses referentes ao PU14.
- Figura 17 Espectros de FTIR-ATR do óleo de rícino (CO), como recebido e após secagem.
- Figura 18 Sobreposição dos espectros de FTIR-ATR do polietileno glicol (PEG), como recebido e após secagem.

- Figura 19 Sobreposição dos espectros de FTIR-ATR durante o processo de síntese e findado o processo de cura do poliuretano.
- Figura 20 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 60:40.
- Figura 21 Termogramas (curvas TG) do conjunto de sínteses referentes aos PU13.
- Figura 22 Termogramas (curvas TG) do conjunto de sínteses referentes aos PU15.
- Figura 23 Termogramas (curvas TG) do conjunto de sínteses referentes aos PU16.
- Figura 24 Termogramas (curvas TG) do conjunto de sínteses referentes aos PU17.
- Figura 25 Curva de DSC referente ao PU13 na proporção 60:40, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 26 Imagem retirada do equipamento de análise dos ângulos de contato após 120 s de contato gota-substrato.
- Figura 27 Gráfico para os valores de recuperação de forma do conjunto de síntese PU13.
- Figura 28 Representação gráfica da recuperação de forma do conjunto dos PU15.
- Figura 29 Representação gráfica da recuperação de forma do conjunto dos PU16.
- Figura 30 Representação gráfica a recuperação de forma do conjunto dos PU17.
- Figura 31 Espectro de FTIR-ATR do hexametileno diisocianato (HDI), como recebido.
- Figura 32 Espectro de FTIR-ATR do etileno glicol (MEG), como recebido.
- Figura 33 Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU13 para as proporções 60:40, 40:60 e 20:80 (Ext:(CO+PEG)).
- Figura 34 Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU14 para as proporções 60:40 e 40:60 (Ext:(CO+PEG)).
- Figura 35 Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU15 para as proporções 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 e 0:100 (Ext:(CO+PEG)).
- Figura 36 Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU16 para as proporções 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 e 0:100 (Ext:(CO+PEG)).
- Figura 37 Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU17 para as proporções 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 e 0:100 (Ext:(CO+PEG)).
- Figura 38 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU13, proporção 60:40.
- Figura 39 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU13, proporção 40:60.
- Figura 40 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU13, proporção 20:80.
- Figura 41 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 60:40.
- Figura 42 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 60:40.

- Figura 43 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 40:60.
- Figura 44 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 50:50.
- Figura 45 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 40:60.
- Figura 46 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 20:80.
- Figura 47 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 0:100.
- Figura 48 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 50:50.
- Figura 49 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 40:60.
- Figura 50 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 20:80.
- Figura 51 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 0:100.
- Figura 52 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 60:40.
- Figura 53 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 50:50.
- Figura 54 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 40:60.
- Figura 55 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 20:80.
- Figura 56 Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 0:100.
- Figura 57 Curva de DSC referente ao PU13 na proporção 40:60, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 58 Curva de DSC referente ao PU13 na proporção 20:80, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 59 Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 60:40, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 60 Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 50:50, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 61 Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 40:60, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 62 Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 20:80, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 63 Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 0:100, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 64 Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 60:40, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 65 Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 50:50, segundo varrimento de aquecimento.

- Figura 66 Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 40:60, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 67 Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 20:80, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 68 Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 0:100, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 69 Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 60:40, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 70 Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 50:50, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 71 Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 40:60, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 72 Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 20:80, segundo varrimento de aquecimento.
- Figura 73 Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 0:100, segundo varrimento de aquecimento.

Índice de tabelas

- Tabela 1 Tabela com os conjuntos de síntese e referentes proporções (Ext:CO+PEG).
- Tabela 2 Tabela com as temperaturas de degradação e respectivas perdas percentuais de massa correspondentes a cada polímero.
- Tabela 3 Temperaturas de transição vítrea e transição de fusão da fase cristalina observadas por DSC.
- Tabela 4 Densidade média dos materiais poliméricos preparados.
- Tabela 5 Tabela com valores dos ângulos no primeiro contato e no final de 120 s de interação substrato-gota.
- Tabela 6 Perda de massa do material polimérico, em percentagem, após os estudos de solubilidade em água e etanol (25 °C).
- Tabela 7 Fixação média do ângulo (%) após etapa de programação de memória de forma.
- Tabela 8 Recuperação média da forma permanente após aplicação do estímulo térmico durante 5 minutos.

Índice de Equações

Equação 1	Cálculo da gravidade específica de um material polimérico.
Equação 2	Cálculo da densidade de um material polimérico.
Equação 3	Cálculo percentual da massa perdida do polímero.
Equação 4	Cálculo da taxa de fixação.
Equação 5	Cálculo da taxa de recuperação.

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos

¹ H-RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de próton (do inglês <i>Proton nuclear magnetic resonance</i>)
BDO	1,4-butanodiol
CEIIA	Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel
CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário
CO	Óleo de rícino (do inglês <i>Castor oil</i>)
CTD	<i>Composite Technology Development, Inc.</i>
CTIC	Centro Tecnológico da Indústria do Couro
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês <i>differential scanning calorimetry</i>)
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
Dual-SME	Efeito de memória de forma dupla (do inglês <i>dual-shape memory effect</i>)
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (do inglês <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflection</i>)
HDI	1,6-diisocianato hexano ou Hexametileno diisocianato
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União internacional de química pura e aplicada))
MEG	1,2-etanodiol ou Etileno glicol (do inglês <i>Ethylene glycol</i>)
MSDS	Ficha de segurança (do inglês <i>Material Safety Data Sheet</i>)
MWNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês <i>Multi-walled carbon nanotube</i>)
PEG	Polietileno glicol (do inglês <i>Polyethylene Glycol</i>)
PU	Poliuretano
R _f	Taxa de fixação de forma
R _r	Taxa de recuperação de forma
SME	Efeito de memória de forma (do inglês <i>shape-memory effect</i>)
SMMs	Materiais com memória de forma (do inglês <i>shape-memory materials</i>)
SMPs	Polímeros com memória de forma (do inglês <i>shape-memory polymers</i>)
T _c	Temperatura de recristalização
TG	Curva termogravimétrica

T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
T_m	Temperatura de fusão da fase cristalina
T_{trans}	Temperatura de transição
XRD	Difração de raios-X (do inglês <i>X-Ray Diffraction</i>)

Capítulo 1. Introdução

1.1. Apresentação da Entidade de Acolhimento

O CeNTI – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes foi fundado em 2006, resultando de uma intensa parceria entre o CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário), o CTIC (Centro Tecnológico da Indústria do Couro), o CEIIA (Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel) e as Universidades do Minho, Porto e Aveiro, e é composto por uma equipa altamente qualificada de técnicos e investigadores das mais variadas áreas do conhecimento, das engenharias e das ciências. É um centro europeu de investigação e desenvolvimento, com sede em Portugal, que trabalha com parceiros em todo o mundo e que tem como função impulsionar o desenvolvimento de novos produtos e materiais funcionais e inteligentes de modo a contribuir para a inovação em todos os estados de desenvolvimento do produto para a indústria.

1.2. Motivação e Objetivos gerais

Os polímeros com memória de forma são materiais mecanicamente ativos capazes de alterar a sua forma temporária, pré-definida, para a sua forma permanente, mediante a aplicação de um determinado estímulo. Esta característica tem despertado interesse nas mais diversas áreas, como a indústria aeroespacial, biomédica, de transportes, de construção, eletrónica e têxtil, não apenas pela versatilidade do material, mas também pelas vantagens comparativamente a outros materiais com efeito de memória de forma, destacando-se pelo baixo peso, baixo custo e facilidade de produção.

Especificamente, o poliuretano com efeito de memória de forma termo-responsivo é um material que tem vindo a ser estudado nas últimas décadas uma vez que possui propriedades que possibilitam um ajuste da temperatura de transição térmica e biocompatibilidade. Mais, a possibilidade de implementação de matérias-primas de base renovável, como óleos vegetais, na sua estrutura elevam este material uma vez que o tornam sustentável e reduzem o impacto ambiental associado à utilização de polímeros derivados do petróleo.

Face ao exposto, e ao interesse do CeNTI no desenvolvimento de materiais funcionais de alta performance, esta dissertação foi desenvolvida com o intuito de realizar trabalho exploratório ao nível dos procedimentos de síntese e caracterização de polímeros/poliuretanos com memória de forma, tendo por base o âmbito de atuação do CeNTI e validar uma metodologia com vista à aquisição e consolidação de

conhecimentos que permitirão uma futura implementação de linhas de investigação e desenvolvimento tecnológico na área dos polímeros funcionais com memória de forma.

Este trabalho tem como objetivo geral a preparação de uma série de poliuretanos com memória de forma, a partir de matérias-primas de base renovável, e a sua caracterização térmica, física e química, assim como a avaliação do seu desempenho relativamente à propriedade de memória de forma, de modo a tentar perceber a influência da variação das proporções de extensores de cadeia e/ou do polioliol de origem vegetal, ou ainda de diferentes extensores de cadeia nas características do material final. Pretende-se que estes testes preliminares sirvam como apoio e conhecimento teórico e experimental de base para futuros trabalhos de desenvolvimento de polímeros com memória de forma com as propriedades pretendidas de acordo com as aplicações a que se destinarem.

Em suma, as atividades que se propõe desenvolver serão as seguintes:

- Compreender os conceitos associados aos polímeros responsivos, nomeadamente aos polímeros com memória de forma responsivos à temperatura;
- Desenvolver polímeros - poliuretanos - com propriedades responsivas a estímulos térmicos externos;
- Desenvolver competências na caracterização das matérias-primas e dos materiais desenvolvidos;
- Avaliar o desempenho dos materiais desenvolvidos.

1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos de acordo com o sumário em seguida:

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo encontra-se a apresentação da entidade de acolhimento, sendo também expostos os objetivos definidos para o desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2 – Estado da Arte

Este capítulo abrange de forma geral a classe de materiais com efeito de memória de forma, com identificação de alguns exemplos e potenciais áreas de aplicação. Identifica também a estrutura, propriedades típicas de materiais poliméricos com efeito de memória de forma, tal como a programação para a obtenção do efeito termo-responsivo. Por último é apresentada uma breve introdução aos poliuretanos com efeito de memória de forma.

Capítulo 3 – Parte experimental

Neste capítulo encontra-se descrito todos os procedimentos experimentais realizados no decurso deste trabalho. Encontram-se também descritas as bases teóricas da caracterização efetuada, tal como as condições experimentais asseguradas/necessárias para cada técnica de análise realizada.

Capítulo 4 – Apresentação e discussão dos resultados

Este capítulo apresenta todos os resultados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho, e a respetiva discussão abrangendo não só a caracterização dos poliuretanos, mas também a sua performance nos testes de memória de forma.

Capítulo 5 – Conclusões gerais e perspetivas futuras

Neste último capítulo encontram-se as principais conclusões obtidas neste estudo, bem como uma visão crítica do mesmo e sugestões para a continuação deste trabalho num futuro.

Capítulo 2 – Estado da Arte

2.1. Materiais funcionais e inteligentes

Tendo em conta os mais recentes avanços em materiais tecnologicamente avançados, podemos considerar um material inteligente como sendo um material que permite a alteração de uma das suas principais propriedades de uma forma controlada, em resposta a um determinado estímulo externo ¹. Esta designação inclui dispositivos que incorporam materiais funcionais como materiais piezoelétricos, magneto-responsivos, polímeros com memória de forma, entre outros ². A sua estrutura molecular permite ao material detetar um estímulo, e reagir ao mesmo de uma forma específica, predeterminada e num período de tempo relativamente curto ³. Os estímulos a que os materiais inteligentes respondem podem ser diversos, como o calor, a humidade, um campo magnético, a corrente elétrica, a luz, o pH⁴, etc.

2.2. Materiais com memória de forma

Sob a designação de material inteligente, podemos encontrar uma classe de materiais identificados como materiais com memória de forma, ou do inglês *shape-memory materials* (SMMs) que são de especial interesse devido à grande variedade de aplicações possíveis ⁵. Este tipo de materiais são dotados de sensibilidade a um determinado estímulo externo que desencadeia a recuperação da sua forma macroscópica original após uma deformação significativa ⁵. Ou seja, um material com efeito de memória de forma, do inglês *shape-memory effect* (SME), possui a capacidade de memorizar uma dada forma macroscópica, designada de permanente, e de após sofrer uma programação para assumir uma outra forma, designada de temporária, pode recuperar a forma permanente mediante a sua exposição a de um determinado estímulo externo ⁴. A designação deste efeito foi inicialmente proposto em 1941 por Vernon e pode ser característico de materiais como cerâmicas, ligas metálicas e, com particular destaque neste trabalho, de polímeros ^{4,6}.

2.3. Materiais poliméricos com memória de forma

Os polímeros com memória de forma, ou do inglês *shape-memory polymers* (SMPs) foram descobertos nos anos 40, nos Estados Unidos da América ⁷. Esta classe de materiais possui a capacidade de fixar uma determinada forma temporária e de recuperar a sua forma original mediante aplicação de um determinado estímulo ⁸. Estes podem ser submetidos a uma deformação, através da aplicação externa de uma determinada força, que é posteriormente fixada resultando numa forma temporária. Esta

forma é então mantida intacta até à exposição de um determinado estímulo. Após a aplicação do estímulo o material reage revertendo a deformação mecânica recuperando a forma original ⁹.

A propriedade de memória de forma é conferida aos materiais através da aplicação de um determinado ciclo de memória de forma, que envolve diferentes etapas que podem variar dependendo das características do polímero. De uma forma geral, o ciclo de memória de forma inicia-se com a síntese do polímero, onde lhe é conferido a sua forma permanente durante o processo de cura. O material é posteriormente submetido a uma deformação mecânica para alcançar a forma temporária pretendida e então armazenado. Quando exposto a um determinado estímulo, o polímero recupera a forma permanente pré-estabelecida durante o processo de cura inicial. Conforme a função pretendida para este material, durante a fase de recuperação de forma, este poderá recuperar a sua forma permanente ou então, no caso do material se encontrar confinado espacialmente, poderá haver a criação de tensão ¹⁰.

Os materiais com memória de forma e base polimérica destacam-se em relação às cerâmicas e às ligas metálicas com memória de forma pela sua elasticidade, elevada recuperabilidade, baixa densidade, facilidade de processamento, elevada capacidade de design estrutural para ajustar as propriedades finais pretendidas, biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, baixo custo e, pela possibilidade do mesmo material apresentar comportamentos distintos mediante a aplicação de processos de programação diferentes ^{4,11,12}. Apesar do grande potencial dos materiais poliméricos com memória de forma para aplicações comerciais, este só foi reconhecido em 1960 (duas décadas após a sua conceção), com a utilização do polietileno para a preparação de filmes e tubos cardiovasculares retráteis. Os SMPs possuem características que hoje são amplamente exploradas nas mais diversas áreas como é o caso da biomedicina, a indústria têxtil, automobilística, aeroespacial, eletrónica, construção, produtos de consumo, entre outras ⁴.

Na área da medicina destaca-se Maitland *et al.* que desenvolveram um dispositivo que auxilia a extração de coágulos por intervenção cirúrgica não invasiva. Este dispositivo foi desenhado para que fosse possível a sua implementação através de um cateter. O procedimento passa pela penetração do SMP no coágulo, sendo de seguida aplicado um estímulo luminoso, que desencadeia uma resposta térmica que promove a alteração da forma do dispositivo, passando a assumir uma configuração em forma em saca-rolhas ou em guarda-chuva, permitindo assim a extração do coágulo ¹³.

Ainda na área da medicina mas mais direcionada para a área ortopédica, foi proposta por Yakacki *et al.* a utilização de polímeros como um biomaterial com memória de forma e alta resistência para a fixação de tecidos moles no caso de ocorrer uma rutura do ligamento cruzado anterior ¹³.

Na indústria automóvel, a empresa General Motors tem vindo a investigar materiais com memória de forma para implementação automóvel. O objetivo visa a criação de uma espuma que irá preencher os espaços suscetíveis a embates. O processo implica a injeção da espuma sob a sua forma temporária, que devido à absorção da energia gerada num impacto e consequente deformação da carroçaria, sofre ativação assumindo a sua forma original, devolvendo/regenerando o formato inicial da carroçaria ¹⁴.

Existem também materiais na indústria têxtil onde são implementados polímeros com memória de forma com vista a atuarem no sentido de regular as transferências de calor e humidade, tornando as estruturas têxteis mais confortáveis. A permeabilidade ao vapor que os SMPs apresentam é regulada através da temperatura corporal, quando o corpo aquece o material apresenta permeabilidade ao vapor de água permitindo a libertação do calor, quando não ocorre aumento de temperatura a permeabilidade do material encontra-se reduzida conservando a temperatura corporal ¹⁵.

Na indústria aeroespacial a CTD, do (*Composite Technology Development, Inc*) desenvolveu dobradiças para acoplar estruturas aeroespaciais como refletores e painéis solares ou ainda para implementar estabilizadores aerodinâmicos de forma a controlar a orientação dos satélites. Este componente é constituído por fibra de carbono e resistências que permitem, através de descarga elétrica, gerar uma resposta térmica na mesma de forma a controlar o dispositivo que se encontra acoplado à dobradiça ¹⁴.

Esta pequena descrição visa fazer uma breve revisão de aplicações em diferentes áreas e que permitem aferir o potencial explorado e ainda por explorar das propriedades que esta tipologia de materiais têm.

2.3.1. Estrutura dos polímeros com memória de forma

Os polímeros com efeito de memória de forma visam a combinação entre composição molecular, rede estrutural, morfologia e elasticidade suficiente que permite a deformação mecânica do polímero, salvaguardando que seja possível um processamento e programação ¹⁶. No que diz respeito à estrutura química do material propriamente dito, esta é, geralmente, formada por dois componentes: os pontos de rede e os interruptores moleculares ¹⁷. Os pontos de rede podem ser de natureza física (interações intermoleculares) ou química (ligações covalentes), diferenciando os polímeros termoplásticos, que exibem uma natureza reversível, dos polímeros termo-fixos, que não possuem as mesmas características reversíveis, respetivamente. A rede de natureza física ocorre quando o polímero possui pelo menos dois domínios segmentados que se distinguem por apresentarem fases diferentes com temperaturas de

transição também diferentes. No caso do material apenas incorporar dois domínios, o domínio com maior temperatura de transição designa-se de domínio rijo, representando os pontos de rede, enquanto o de menor temperatura de transição designa-se por domínio de transição correspondendo aos designados interruptores moleculares ¹⁸.

Na Figura 1 encontram-se representadas diferentes estruturas, anteriormente descritas, que permitem o efeito de memória de forma sendo possível observar a composição de interruptores moleculares a vermelho e pontos de rede representados a cinza. Na imagem a) encontram-se representados pontos de rede que ligam os segmentos de transição, em b) observam-se segmentos de comutação representados por cadeias laterais, em c) encontram-se representados grupos funcionais que desempenham a função de segmentos de transição, e por fim em d) o esquema apresenta segmentos tri-bloco do tipo ABA que conectam os pontos de rede ¹⁶.

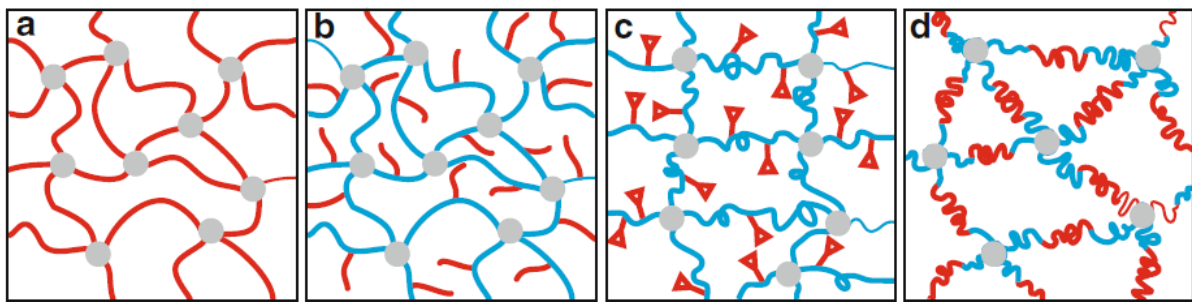


Figura 1 - Representação de exemplos da arquitetura da rede polimérica que permite o efeito de memória de forma. Adaptado de Behl, *et al.* ¹⁶.

Na Figura 1 a) encontra-se representada uma rede polimérica reticulada covalentemente, onde a solidificação dos segmentos de transição ou flexíveis são responsáveis pela fixação da forma temporária. Se a temperatura de transição corresponder à transição vítrea, este material exhibe apenas uma fase, tanto na forma permanente como na temporária. Se o segmento de transição cristalizar então a rede polimérica torna-se semicristalina na forma temporária, consistindo em duas fases diferentes. Na Figura 1 b) a rede polimérica ilustra uma adição de cadeias laterais comparativamente à anterior. Neste caso, se ocorrer imiscibilidades entre as cadeias da rede polimérica e as cadeias laterais observa-se uma morfologia multi-fase devido à segregação de fases. Assim ambos os segmentos atuam como segmentos de transição e são capazes de estabilizar a forma temporária se as reticulações físicas formadas nos pontos de rede forem fortes o suficiente para impedir a movimentação das cadeias. A Figura 1 c) representa o caso em que os segmentos de transição estabelecem ligações covalentes reversíveis através de grupos funcionais. Estas são capazes de serem formadas e quebradas com a exposição de um determinado estímulo como é exemplo em polímeros com estímulos luminosos. Para redes poliméricas com estrutura tri-bloco do tipo ABA, estas encontram-se a ilustração da Figura 1 d), mostrando que podem

formar morfologias com várias fases dependendo da imiscibilidade dos diferentes blocos que a compõe. No caso de não ocorrer imiscibilidade estes blocos podem atuar como domínios de transição da mesma forma que no caso de um tipo de segmento formar uma fase ⁹.

2.3.2. Propriedades dos polímeros com memória de forma

Como já referido os polímeros com memória de forma não apresentam este efeito como sendo uma propriedade intrínseca, esta resulta da combinação da morfologia do polímero com um processamento específico, e que pode ser considerada como uma funcionalização do material ¹⁷. A versatilidade dos polímeros com memória de forma permite a implementação de materiais capazes de responder a diversos estímulos e, assim, abranger uma maior área de aplicação.

A performance de um polímero com memória de forma só será adequada se este possuir fixação e recuperação aceitáveis mediante a aplicação pretendida. A fixação refere-se à capacidade que os segmentos de comutação possuem para fixarem a deformação mecânica, resultando na forma temporária. Os valores da taxa de fixação permitem verificar se o polímero permanece fiel à forma temporária programada. A recuperação refere-se à recuperação da forma permanente, ou seja, à capacidade do material recuperar a forma permanente após a aplicação do estímulo ¹⁶.

A classificação dos polímeros com memória de forma não é consensual, sendo ainda discutidos quais os parâmetros em que deve assentar essa mesma classificação ⁴. Na Figura 2, os SMPs encontram-se organizados por estrutura/composição, estímulo e função de memória de forma. De todos os

polímeros com memória de forma, os mais comuns são os polímeros sensíveis a um estímulo térmico ⁴.

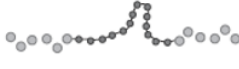
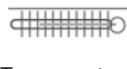
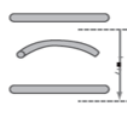


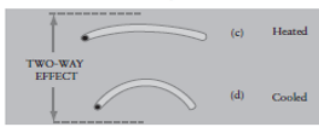


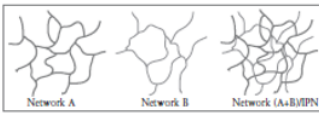


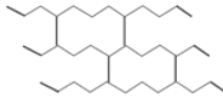

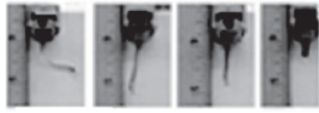
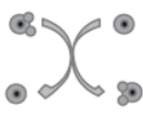

Composição e estrutura	Estímulo	Função de memória de forma
 Copolímero em Bloco	 Temperatura	 Efeito de memória de forma unidirecional
 Polímero supramolecular	 Eletricidade	 Efeito de memória de forma bidirecional
 Compósito/mistura	 Magnético	
 Rede de polímeros interpenetrantes	 Sensível à humidade	 Efeito de memória de forma triplo
 Homopolímero reticulado	 Luz/radiação	 Efeito de memória de forma multi-forma
	 Oxidação-redução	 Funcionalidade múltipla

Figura 2 - Representação dos tipos de SMPs com base na sua estrutura/composição, estímulo e função da memória de forma que apresentam. Adaptado de Hu ⁴.

Programação termomecânica

Para a programação de um polímero com resposta a um estímulo térmico, é necessário submeter o material a um processo termo-mecânico que envolve um ciclo térmico com aplicação e remoção de uma força. Na Figura 3 encontra-se esquematizado um possível processo de programação térmico. Nesta fase o polímero é submetido a temperaturas acima da temperatura de transição, T_{trans} onde vai ser sujeito a uma força que permite a deformação de modo a obter a forma temporária desejada. De seguida, e ainda sob efeito da força, o material é arrefecido com controlo da taxa de arrefecimento para

temperaturas inferiores à T_{trans} . A programação dá-se por terminada quando o polímero atinge a temperatura pretendida e a força deixa de ser aplicada. O polímero permanecerá com a forma temporária se as condições térmicas se mantiverem. Contudo, esta forma irá revertre-se, e o efeito de memória de forma é ativado, quando a temperatura a que o polímero se encontra for superior à T_{trans} . Uma das vantagens deste tipo de material é efetivamente a possibilidade de controlar o valor da temperatura de ativação do material, sendo este *tailoring* possível através da manipulação da composição química e/ou estrutural do polímero ^{19,20}.

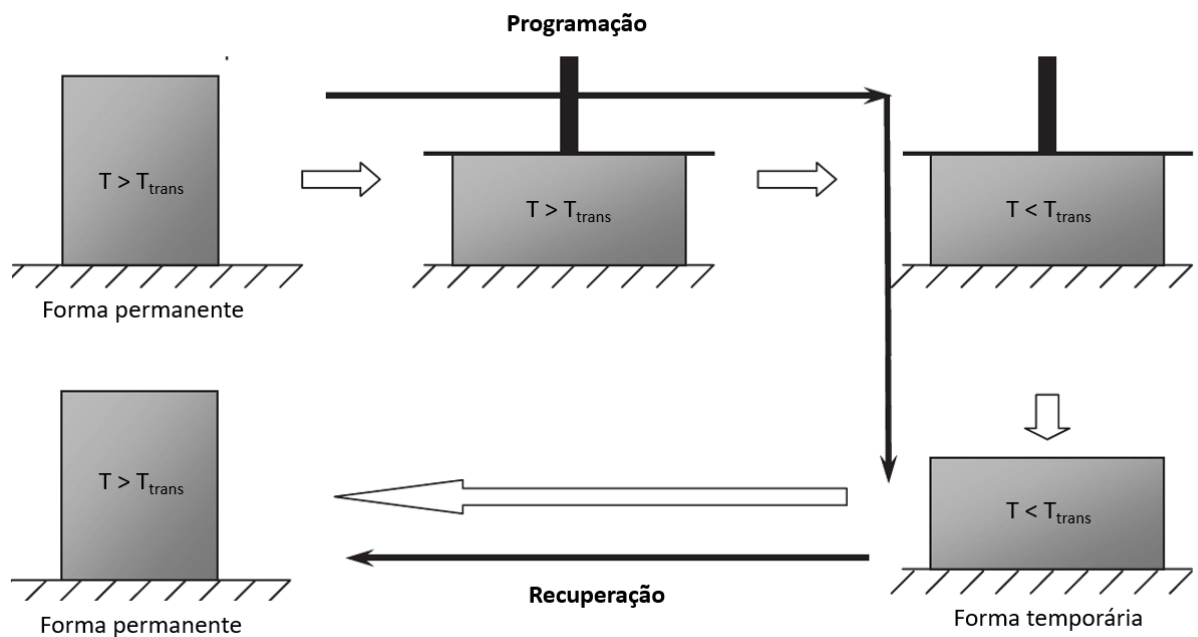


Figura 3 - Esquema de um processo de programação térmica com aplicação e remoção de carga (adaptado de Qi *et al.* ²⁰).

De forma geral, no estado macroscópico permanente, o polímero apresenta um *stress* interno nulo ou próximo disso. Esse estado relaxado é representado na Figura 4 pelas imagens (a) e (c). Quando se eleva a temperatura a cima da T_{trans} tornando as cadeias segmentadas flexíveis, se aplica uma deformação física por ação mecânica, e por fim o arrefecimento do polímero a valores inferiores à T_{trans} , ainda sujeito ao stress (imagem (b)), dá-se o “armazenamento” da energia resultante da deformação, que na prática é a formação de reticulações de natureza física entre os segmentos, que vão permitir a fixação da forma temporária, e que permanece latente. A aplicação de um estímulo térmico, para a recuperação, quebra essas reticulações, havendo libertação da energia “armazenada” e fazendo com que o material recupere a forma permanente (imagem (c)) ⁴.

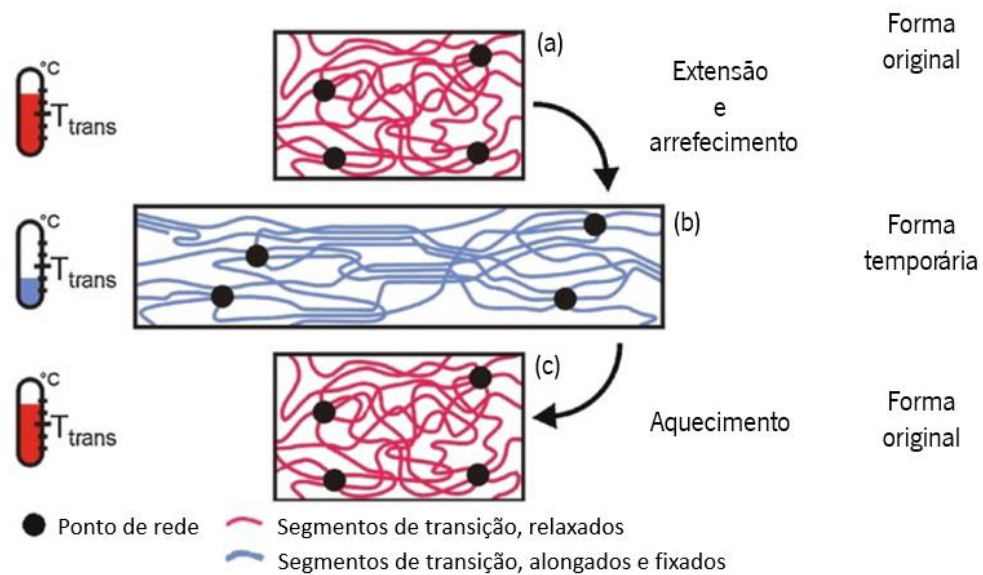


Figura 4 - Mecanismo molecular do efeito de memória de forma com responsividade térmica. Adaptado de Behl, *et al.* ²⁰.

Dependendo do tipo de programação a que são submetidos os polímeros com memória de forma podem apresentar efeitos de memória de forma diferentes, dependendo se o processo é unidirecional ou bidirecional.

2.4. Poliuretanos com memória de forma

Em 1937, nos laboratórios I.G. Farben, na Alemanha, Heinrich Rinke preparou hexametileno diisocianato líquido e Otto Bayer desenvolveu o processo de poliadição do diisocianato, desenvolvendo em conjunto o processo de síntese do poliuretano. Este desenvolvimento resultou da necessidade de substituir a borracha, que durante a 2ª Guerra Mundial era de difícil obtenção e dispendiosa ²¹.

De uma forma geral, um poliuretano é um polímero obtido por um processo de polimerização designado de poliadição, caracterizado pela reação entre os grupos isocianato ($-N=C=O$) de um diisocianato e os grupos hidroxilo ($-OH$) de um poliol, originando o grupo funcional típico uretano ($-NH-C(=O)-O-$). Para o polímero ser designado de poliuretano basta que esta macromolécula possua várias unidades do grupo uretano, que se encontra representado na Figura 5. Para além do diisocianato e do poliol, o poliuretano também pode conter um extensor de cadeia, um diol ou diamina de cadeia curta. O polímero resultante desta síntese pode ser considerado um copolímero, uma vez que as sequências constituídas pelo macrodiol são denominadas de segmento flexível e as sequências de diisocianato e extensor de cadeia são denominadas de segmento rijo ²¹.

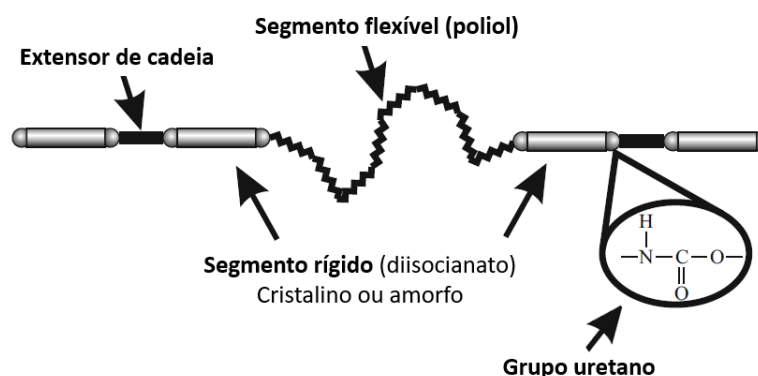


Figura 5 - Esquema da estrutura química de elastômero de poliuretano. Adaptado de Prisacariu ²².

Os poliuretanos com memória de forma destacam-se dos convencionais poliuretanos uma vez que apresentam uma estrutura segmentada e uma elevada abrangência de temperaturas de transição (transição vítrea, temperatura de fusão do segmento flexível cristalino, T_g/T_m). Relativamente à estrutura, os entrelaçamentos que podem ocorrer entre as cadeias que compõe a fase amorfa²³, ou ainda as interações dos segmentos rijos, podem ser considerados como fase fixa. Por outro lado, a fase reversível encontra-se relacionada com a T_g ou T_m do segmento flexível. ¹⁹

A alta cristalinidade das regiões do segmento flexível à temperatura ambiente e a formação de domínios estáveis, compostos pelos segmentos rijos, são condições necessárias para a existência do comportamento de memória de forma, sendo este efeito dependente da temperatura de fusão dos cristais do segmento flexível ou da temperatura de transição vítrea ¹⁹.

Devido à sua rigidez e à possível formação de pontes de hidrogénio, os segmentos rijos, aglomeram-se formando domínios e estabelecendo reticulações de natureza física, verificando-se, assim, a formação de aglomerados misturados numa matriz composta maioritariamente por segmentos flexíveis. A formação destes domínios só é possível se a polaridade e natureza química dos compostos forem diferentes, evitando a miscibilidade dos segmentos. No caso de incompatibilidade, ocorre a separação de fases, formando-se domínios que dependem da natureza e tamanho dos segmentos, do tipo de diisocianato, de poliol e de extensor de cadeia, bem como do peso molecular do segmento flexível envolvido na estrutura. Para além da composição química específica do poliuretano, os processos de síntese e as condições reacionais em que é produzido são fatores críticos para promover a separação de fases, bem como as pontes de hidrogénio que se podem formar entre os grupos uretano e entre as cadeias poliméricas. Na Figura 6 encontra-se esquematizada a versatilidade de interações entre grupos uretano e outros grupos presentes na estrutura. A separação de fases pode ser estudada através de diversas técnicas de caracterização, tendo já sido possível encontrar descrito na literatura os domínios

rígidos como pequenas esferas de 5 a 20 nm de diâmetro ou com formatos cilíndricos, com comprimentos entre os 50 e 300 nm e espessuras de 5 nm ^{24,25}.

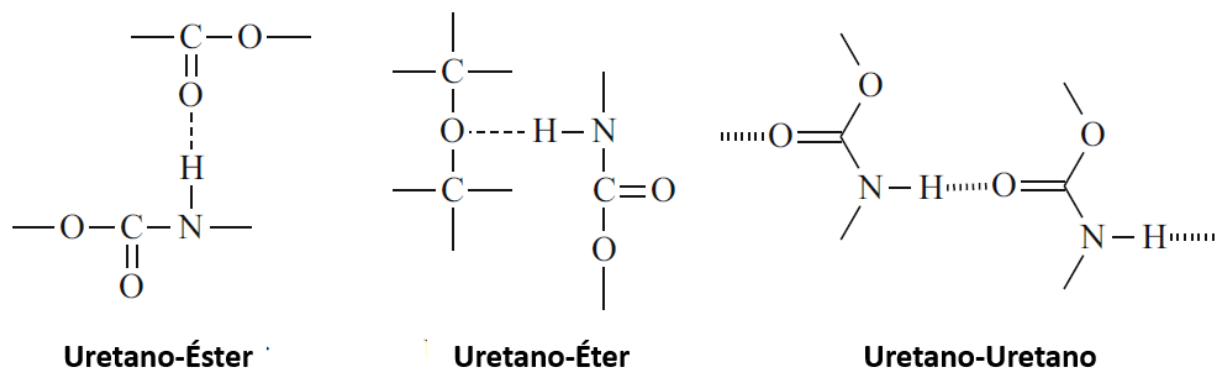


Figura 6 - Esquema das interações, via pontes de hidrogénio, que o grupo uretano permite fazer com grupos éster, éter e entre grupos uretanos. Adaptado de Prisacariu ²⁵.

As interações intermoleculares, neste caso as pontes de hidrogénio estabelecidas entre os grupos representados na Figura 6, conferem ao polímero uma determinada resistência. Estas interações ocorrem uma vez que o hidrogénio da ligação amina (-NH) atua como dador de próton e o átomo de oxigénio dos grupos éter, éster e uretano atua como aceitador. Assim são estabelecidas interações não covalentes, também designadas de reticulações físicas, significativamente fortes que permitem uma estabilização estrutural contribuindo para uma diminuição da mobilidade das cadeias moleculares ²⁵.

Incorporação do óleo de rícino na estrutura do poliuretano

Tirando partido da versatilidade que o poliuretano apresenta e do conhecimento e tecnologia disponíveis, é possível tornar este material ainda mais apelativo às demandas do mundo atual, onde o consumidor é consciencioso do impacto negativo que a poluição provoca no nosso ecossistema. Assim foi possível e vantajoso a introdução de um componente de origem vegetal que confere, a esta nova versão de poliuretano, um carácter de polímero bio-derivado. A importância da introdução de um componente de origem vegetal vem colmatar a necessidade de criação de materiais amigos do ambiente uma vez que o consumo de plástico tem vindo a aumentar e a preocupação com o meio ambiente é algo de elevada importância. Assim a introdução de componentes de base natural, como o óleo de rícino poderá tornar este tipo de materiais biodegradáveis ou parcialmente biodegradáveis, ou ainda tornando o processo de degradação menos nocivo para o ambiente.

Encontra-se descrito que a estrutura do poliuretano está dependente da reatividade dos compostos mas, para além dessa relação, é igualmente importante referir que o método de síntese também influencia diretamente a estrutura do polímero ²⁶. A síntese de poliuretanos pode ser realizada através de dois métodos: o método de pré-polímero, e o método de uma só etapa. O primeiro diferencia-

se por apresentar uma cadeia sequencial mais regular, uma vez que se favorece a reação entre o isocianato e o poliOL. O método de uma só etapa, inicia-se com a adição de todos os reagentes de uma vez o que não assegura controlo efetivo na reação de adição entre os monómeros. Este último é amplamente utilizado uma vez que é de execução simples, rápido e facilmente reproduzível resultando numa estrutura aleatória do copolímero ²⁷. Na Figura 7 encontra-se uma representação estrutural para os poliuretanos desenvolvidos.

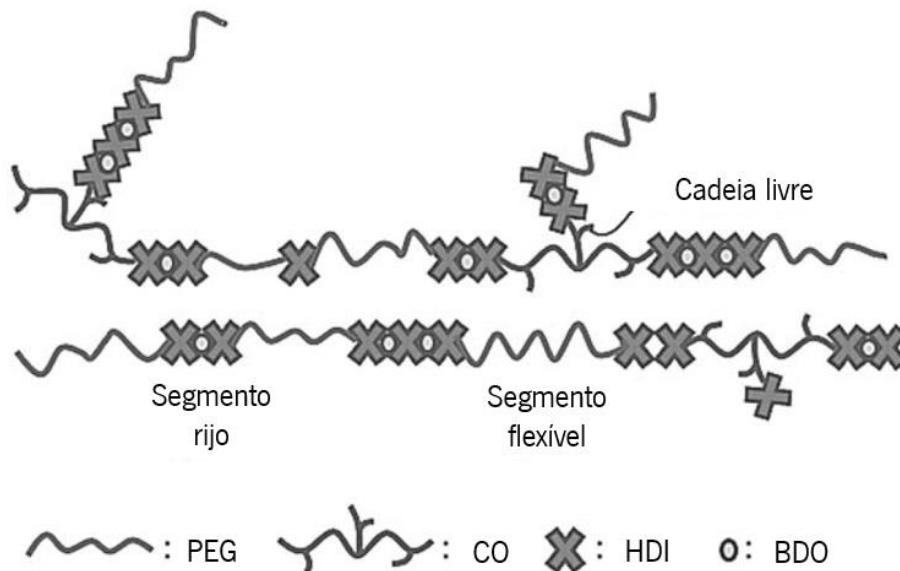


Figura 7 - Representação esquemática da estrutura de um poliuretano com óleo de rícino. Adaptado de Bonfil *et al.* ²⁵.

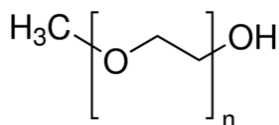
Capítulo 3. Parte Experimental

No desenvolvimento do trabalho experimental no âmbito desta dissertação foram utilizados vários reagentes químicos os quais são enumerados de seguida, juntamente com algumas propriedades de cada um. O procedimento de síntese e cura, as técnicas de caracterização empregues aos materiais poliméricos produzidos, e as metodologias de avaliação da propriedade de memória de forma - programação e recuperação - são também descritos.

3.1. Materiais

3.1.1. Polietileno glicol

O polietileno glicol para síntese, da Merck, foi utilizado nesta dissertação como polioli na síntese dos poliuretanos. A estrutura molecular e as características deste reagente encontram-se descritas abaixo.



Peso molecular médio: 2000,00 g/mol

Temperatura de fusão: 49-52 °C

Temperatura de inflamação: 250 °C

Solubilidade: 600 g/L (20 °C)

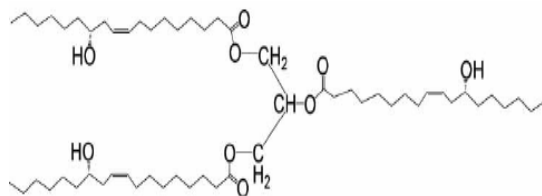
pH: 4-7 (100 g/L, H₂O, 20 °C)

Densidade: 1,21 g/cm³

CAS: 25322-68-3

3.1.2. Óleo de rícino

O óleo de rícino, da VWR Chemicals, foi utilizado como polioli de base sustentável na síntese dos poliuretanos. As propriedades como peso molecular, estrutura e outras características deste reagente encontram-se descritas em seguida.



Peso molecular: 933,43 g/mol

Temperatura de fusão: - 10 °C

Temperatura de inflamação: > 113 °C

Temperatura de ebulição: 313 °C

Densidade: 0,96 g/cm³

CAS: 8001-79-4

3.1.3. Etileno glicol

O etileno glicol ou 1,2-etanodiol utilizado para síntese, da Sigma Aldrich, foi utilizado nesta dissertação como extensor de cadeia na síntese dos poliuretanos. A estrutura molecular e as características deste reagente encontram-se descritas abaixo.



Peso molecular: 62,07 g/mol

Temperatura de fusão: -13 °C

Temperatura de inflamação: 398 °C

Temperatura de ebulição: 197 °C

Densidade: 1,1 g/cm³ (20°C)

CAS: 107-21-1

3.1.4. 1,4-butanodiol

O 1,4-butanodiol, da Merck, foi utilizado como extensor de cadeia na síntese de poliuretano. As características deste reagente encontram-se descritas a seguir.



Peso molecular: 90,12 g/mol

Temperatura de fusão: 19,5 – 20,0 °C

Temperatura de inflamação: 115 °C

Temperatura de ebulição: 230 °C

Densidade: 1,02 g/cm³ (20 °C)

CAS: 110-63-4

3.1.5. Hexametileno diisocianato

O hexametileno diisocianato para síntese, da Merck, foi utilizado como iniciador para a ocorrência de polimerização durante a síntese de poliuretano. As propriedades deste composto encontram-se descritas a seguir.



Peso molecular: 168,20 g/mol

Temperatura de fusão: -67 °C

Temperatura de inflamação: 130 °C

Temperatura de ebulição: 255 °C

Densidade: 1,05 g/cm³ (25 °C)

CAS: 822-06-0

3.2. Preparação dos materiais poliméricos

Da pesquisa realizada na literatura foram selecionados alguns procedimentos considerados promissores no âmbito desta dissertação ²⁸. Estes foram re-desenhados com vista a integrar os

componentes/monómeros definidos. Adicionalmente, o método de preparação dos materiais poliméricos foi alvo de algumas modificações ao longo dos trabalhos experimentais, pelo que nesta secção irá ser somente descrita o procedimento otimizado e efetivamente empregue para a preparação dos materiais posteriormente estudados.

Um balão de fundo redondo de 250 mL de capacidade, e 3 tubuladuras, contendo um agitador magnético e uma quantidade apropriada de polietileno glicol foi colocado num banho de óleo a 70 °C e sob agitação magnética. De seguida, as 3 tubuladuras do balão foram fechadas com tampas de borracha apropriadas, e um fluxo de N₂ foi introduzido de modo a garantir uma atmosfera inerte no interior do balão. Após se verificar a fusão do polietileno glicol dentro do balão, foi adicionada a quantidade apropriada de óleo de rícino. Após 10 minutos de agitação, o extensor de cadeia (etileno glicol ou 1,4-butanodiol) foi também adicionado na quantidade apropriada. Após 10 minutos de agitação, o fluxo de N₂ foi cortado, e as possíveis entradas e saídas de ar seladas para garantir a continuidade da atmosfera inerte. O hexametileno diisocianato (HDMI) foi então adicionado com uma seringa, gota a gota, e sob agitação vigorosa. Após 5 minutos de agitação da mistura reacional, 7 mL desta foram vertidos para formas circulares de silicone com 8 cm de diâmetro interno. Foi então iniciada a etapa de cura com recurso a uma estufa à temperatura de 90 °C durante 12 horas. A reação de cura foi acompanhada por análise de FTIR-ATR onde se observou o consumo do reagente hexametileno diisocianato (controlo de intensidade de banda característica).

3.3. Métodos de caracterização

3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR

A espectroscopia de absorção de infravermelho permite realizar a análise de um composto de modo a identificar ligações químicas presentes na amostra de uma forma simples, rápida e quase universal em relação ao tipo de amostra. Esta técnica baseia-se no facto de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas. Assim, quando se faz incidir radiação infravermelha (de 4000 a 400 cm⁻¹) numa amostra, as ligações químicas presentes no composto vão absorver radiação a frequências específicas para cada tipo de ligação, originando um espectro, em que cada banda identifica a presença de um tipo de ligação, ou o mesmo tipo de ligação mas com modos de vibração diferentes.

No decorrer deste trabalho, para a análise orgânica estrutural foi utilizado um Espectrofotómetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, Perkin Elmer Spectrum 100, equipado com acessório

de Refletância Total Atenuada universal com cristal de diamante, Figura 8. As medições foram realizadas recorrendo a 16 ciclos de varrimento, sendo a transmitância de cada amostra expressa num espectro compreendido entre 650 e 4000 cm^{-1} . As análises foram iniciadas pela leitura do espectro de transmitância do ar (branco), seguido dos espectros de infravermelho das matérias-primas e por fim dos materiais poliméricos preparados. A análise dos espectros obtidos foi focada em três tipos de ligações diferentes: a ligação isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) cuja banda se observa entre 2100 a 2300 cm^{-1} , e as ligações amina (N-H) e carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) que se observam entre 3200 a 3500 cm^{-1} e de 1500 a 1800 cm^{-1} , respetivamente ²⁸. A ausência da banda correspondente à ligação isocianato indica que todo o diisocianato presente na mistura reacional foi consumido, isto é, a reação de polimerização está completa, enquanto a presença das ligações amina e carbonilo são concordantes com a formação da ligação uretano.



Figura 8 - Imagem do equipamento de Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR – utilizado (Perkin Elmer Spectrum 100).

3.3.2. Análise por termogravimetria (TGA)

A termogravimetria estuda as variações de massa da amostra durante um processo de aquecimento a que esta é submetida fornecendo informações sobre a estabilidade térmica e perfil de decomposição da amostra com a temperatura. O programa de controlo de temperatura pode ser isotérmico, onde a temperatura se mantém constante ou não isotérmico, onde a temperatura varia ao longo do tempo a uma determinada taxa. O mecanismo e processo cinético, tal como as alterações de massa, podem influenciar a forma e posição das curvas de termodegradação, TG.²⁹

De modo a avaliar a estabilidade térmica dos poliuretanos preparados, estes foram analisados no equipamento TGA 209 F1 Libra da Netzsch representado na Figura 9. O equipamento foi previamente

calibrado segundo as indicações do fornecedor. Num cadinho depositado numa balança de alta precisão, previamente tarado, e foi registada a massa novamente. O cadinho com o material polimérico foi submetido a um intervalo de temperatura de 20 a 900 °C, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min, numa atmosfera reativa (ar comprimido), com a análise da perda de massa, foi possível registar o traçado da curva termogravimétrica da amostra, automaticamente pelo software do equipamento.



Figura 9 - Imagem do equipamento utilizado em análises de termogravimetria (TGA 209 F1 Libra da Netzsch).

3.3.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento, do inglês *differential scanning calorimetry*, é uma técnica de caracterização que submete a amostra a um programa térmico controlado, onde é medida a diferença de quantidade de calor que é necessária fornecer a uma amostra, em relação a uma referência, para o aumento/diminuição da temperatura ser equivalente nas duas, sendo esta diferença registada em função da temperatura ao longo do programa térmico. A referência utilizada não pode sofrer transformações térmicas na gama de temperaturas em estudo. Assim, esta técnica permite identificar eventos endotérmicos ou exotérmicos devido a transições de fase ou outras reações que ocorrem na amostra ao longo do programa térmico. É um método versátil que pode ser aplicado numa vasta gama de materiais (polímeros, fibras, compósitos, pastas, géis, líquidos, cerâmicas, metais e ligas, entre outros) em diversos domínios científicos e indústrias, pois avalia processos térmicos e possibilita não só a sua caracterização qualitativa (endo- ou exotérmica, reversível ou não), mas também a determinação de temperaturas de

fusão, cristalização e transição vítrea, entalpia, calor específico, entre outras propriedades. Geralmente, é reportado os resultados obtidos no segundo varrimento do programa térmico, uma vez que é necessário ter em consideração a existência de um “historial térmico” proveniente da síntese, do processamento e/ou do armazenamento da amostra. Assim, no primeiro varrimento efetua-se a eliminação desse mesmo “histórico térmico” para que não interfira com a interpretação dos resultados.

No decorrer deste trabalho, as análises de DSC foram realizadas num calorímetro de varrimento diferencial por compensação de calor Pyris Diamond da Perkin Elmer com um Intracooler ILP, Figura 10. Foram efetuados dois varrimentos de aquecimento, com uma etapa de arrefecimento entre eles, sob atmosfera de inerte (azoto, 20 mL/min), desde -80 a 90 °C e com uma velocidade de varrimento de 10 °C/min. O segundo varrimento foi utilizado para avaliar a temperatura de transição de vítrea (T_g) e a temperatura de fusão da fase cristalina (T_m) que corresponde à temperatura mínima para efeitos de transição na propriedade de memória de forma.



Figura 10 - Imagem do equipamento utilizado para análise calorimétrica de varrimento (Pyris Diamond da Perkin Elmer com um Intracooler ILP).

3.3.4. Determinação da densidade do material polimérico

O procedimento para a determinação da densidade dos polímeros preparados baseou-se na norma D 792-08 *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*.

A preparação das amostras para o ensaio consistiu no recorte de 3 proporções de formato circular com 10 mm de diâmetro para cada polímero. Para a determinação rigorosa da densidade do polímero foi efetuada a medição da massa de cada uma das amostras secas retiradas dos materiais

preparados (a), de uma proveta de vidro com capacidade para 10 mL contendo 9 mL de água desionizada (w), e também a massa da proveta com 9 mL de água e com a amostra completamente submersa e sem bolhas de ar agarradas (b). Com os dados obtidos até ao momento foi possível calcular a gravidade específica (*sp gr – specific gravity*) de cada amostra através da Equação 1.

$$sp\ gr\ \frac{25}{25}^{\circ}C = \frac{a}{(b-w)} \quad \text{Equação 1}$$

Ao longo do ensaio foi medida a temperatura da água desionizada utilizada, 25°C, e tendo em conta o valor da densidade da água desionizada tabelado correspondente a esta temperatura, 997,048 Kg/m³, foi possível calcular a densidade (D) dos materiais preparados através da Equação 2.

$$D^{25^{\circ}C}, \frac{Kg}{m^3} = spgr\ \frac{25}{25}^{\circ}C \times 997,048 \quad \text{Equação 2}$$

3.3.5. Determinação dos Ângulos de Contato da gota de água à superfície

O equipamento de medição de ângulos de contacto possui a capacidade de analisar, através de um sistema ótico preciso, o ângulo que é formado à superfície de um substrato sólido pela gota de um líquido que lá seja depositado. Para isso, o substrato a analisar é posicionado num suporte de forma a que este se encontre plano e horizontal, e de seguida é depositada na sua superfície uma gota de um líquido. De seguida o equipamento faz a leitura do ângulo de contato da gota na superfície em estudo ao longo de um tempo pré-determinado. De um modo geral, usando água desionizada para a análise, é possível aferir as características hidrofílicas ou hidrofóbicas de um substrato, isto é: ângulos de contacto < 90 ° são indicativos de superfícies hidrofílicas enquanto ângulos de contacto superiores são indicativos de superfícies hidrofóbicas ³⁰.

No decorrer deste trabalho, os ângulos de contato foram medidos num Contact Angle System Attension (Dataphysics Instrument) representado na Figura 11. Durante o ensaio foram colocadas 9 gotas de 5 µL de água desionizada em cada réplica. Foram registados os valores do ângulo ao primeiro contato da gota e após 120 segundos. Esta metodologia de registo teve em conta o comportamento da gota sobre a superfície da amostra, uma vez que esta apresentava alguma instabilidade.

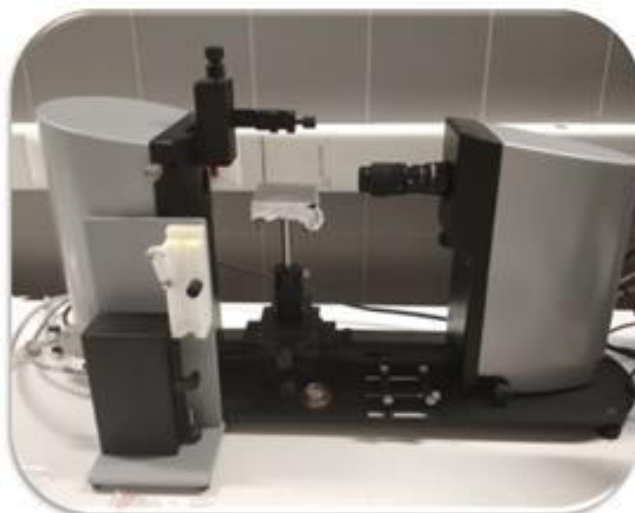


Figura 11 - Imagem do equipamento para análise dos ângulos de contato (Contact Angle System Attension, Dataphysics Instrument).

3.3.6. Estudo da solubilidade dos materiais poliméricos

O procedimento utilizado para a avaliação da solubilidade dos materiais poliméricos preparados foi baseado na norma D570-98 *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*. A preparação das amostras para o ensaio consistiu no recorte de 3 porções de formato circular com 10 mm de diâmetro para cada polímero. De seguida, numa primeira etapa, foi efetuada a secagem prévia das amostras numa estufa a 70 °C, durante 24h. As massas iniciais das amostras foram registadas, e de seguida estas foram inseridas em frascos de modo a ficarem submersas num solvente. Os solventes escolhidos para este ensaio foram a água e o etanol. Após 17h deram-se por terminados os ensaios de submersão, as amostras foram novamente secas numa estufa 70 °C, durante 24h, e as respetivas massas novamente registadas. Por último foi calculado a percentagem de massa de material polimérico dissolvido durante o ensaio através da Equação 3.

$$\text{Massa de polímero (\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}}}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

3.3.7. Avaliação da propriedade de Memória de forma

A preparação das amostras para o ensaio consistiu no recorte de 3 porções de formato retangular de 1,5 x 5 cm, para cada um dos materiais poliméricos preparados.

A programação da forma temporária do polímero foi iniciada pela colocação das amostras num equipamento desenhado e construído no CeNTI, durante o decorrer do presente trabalho para este

propósito, e cujo equipamento e esquema de funcionamento se encontra representado na Figura 12 e Figura 13 respetivamente.

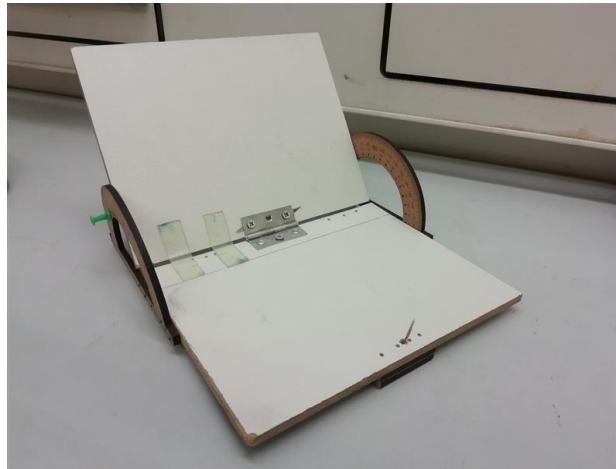


Figura 12 - Imagem do equipamento utilizado para a realização dos testes de memória de forma.

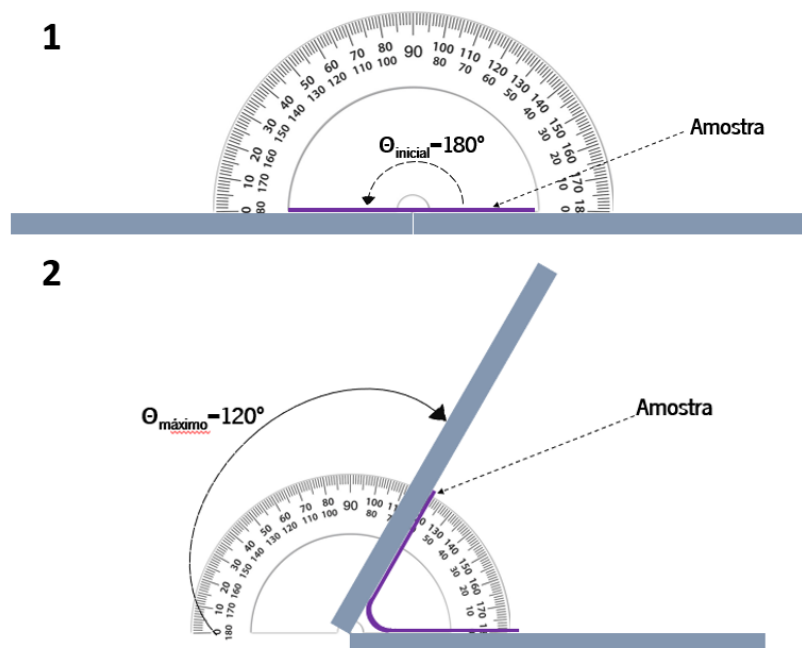


Figura 13 - Esquemas de funcionamento do equipamento utilizado durante o processo de programação da memória de forma dos materiais poliméricos preparados (1 e 2).

Após a fixação das amostras no dispositivo com um ângulo externo inicial de 180° (Figura 13 (1)), isto é, sem qualquer tipo de deformação, todo o conjunto – equipamento e amostra - foi colocado numa estufa a 70°C , durante 15 minutos. De seguida, foi aplicada uma deformação ao material

resultando num ângulo externo máximo ($\theta_{\text{máx.}}$) de 120 ° (Figura 13 (2)), e o conjunto foi deixado na estufa a 70 °C durante mais 5 minutos. Após esta fase estar concluída, o conjunto foi retirado da estufa e deixado à temperatura ambiente (23 °C) até ser atingido o equilíbrio térmico. A força de deformação foi retirada e o ângulo externo apresentado pelo material polimérico, designado por ângulo fixo (θ_{fixo}), foi medido e registado. A taxa de fixação da forma foi calculada através da Equação 4.

$$R_f = \frac{\theta_{\text{fixo}}}{\theta_{\text{máx.}}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Para a avaliação da recuperação de forma dos materiais poliméricos, as amostras voltaram a ser colocadas numa estufa a 70 °C. Após 5 minutos de se ter atingido o equilíbrio térmico, as amostras foram retiradas da estufa e os ângulos externos finais (θ_{final}) foram medidos e registados - ângulos de recuperação. Uma vez que o comportamento de recuperação do polímero poderá variar com o tempo de exposição ao estímulo térmico, as medições dos ângulos foram repetidas ao longo do tempo de exposição à temperatura de 70 °C com intervalos de 5 minutos. A taxa de recuperação foi calculada pela Equação 5.

$$R_r = \frac{\theta_{\text{fixo}} - \theta_{\text{final}}}{\theta_{\text{fixo}}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Capítulo 4. Apresentação e discussão dos resultados

4.1. Preparação dos materiais poliméricos

Com base no levantamento de estado da arte realizado e com o intuito de efetuar uma adaptação dos procedimentos de síntese e caracterização de materiais poliméricos que apresentem propriedades de memória de forma às condições de trabalho existentes na instituição de acolhimento, e validar a metodologia com vista à aquisição e consolidação de conhecimentos que permitiria uma futura implementação de linhas de investigação e desenvolvimento tecnológico na área dos polímeros com memória de forma, conforme os objetivos especificados para a realização desta dissertação, foi dado início aos trabalhos experimentais pela identificação dos reagentes necessários para a síntese dos materiais poliméricos.

Segundo a literatura, os polióis utilizados na síntese de poliuretanos deverão ser previamente submetidos a uma etapa de secagem, isto é, remoção de água/humidade, de modo a garantir que os grupos isocianatos não sofrem reações secundárias de hidrólise. Os autores realizam este processo por dois métodos: no caso do PEG utilizam um evaporador rotativo com vácuo durante 6 h a uma temperatura de 90 °C; enquanto que para o CO e o extensor de cadeia utilizam uma estufa com vácuo durante 24 h, a 80 e 50 °C, respetivamente ²⁸. O método de secagem empregue neste trabalho foi o evaporador rotativo, e só foram testados o PEG e o CO. Para tal, foram utilizados balões de fundo redondo com 250 mL de capacidade, onde foram colocados os reagentes. O balão foi posteriormente montado no evaporador rotativo de modo a que também estivesse em contacto com um banho de óleo a 80 °C, e o ensaio ocorreu sob vácuo contínuo. O progresso desta etapa foi sendo controlado por pesagens da massa do balão contendo o reagente e ainda pela técnica de FTIR-ATR. No entanto, foi observada uma massa constante do reagente desde o início do ensaio, e também a falta de alteração no espectro de FTIR-ATR do reagente após o ensaio relativamente ao inicial (Secção 4.2., Figura 17) para os dois reagentes testados. Assim, foi decidido não fazer o mesmo ensaio para os extensores de cadeia utilizados, e passar para a fase de síntese utilizando todos os reagentes como recebidos do fornecedor, uma vez que não se verificou nenhuma diferença significativa nesta fase.

A síntese do poliuretano foi efetuada segundo o procedimento experimental descrito na Secção 3.2 com quantidades estequiométricas pré-definidas (moles de -OH : moles de -NCO 1:1) e o término da reação foi determinado pela técnica de FTIR-ATR (Secção 4.2, Figura 19). No entanto, a agitação magnética da mistura reacional foi difícil devido à sua viscosidade, e o material obtido apresentava características físicas e mecânicas pouco desejosas, isto é, tinha a forma de um “gel” que se

desagregava muito facilmente e com uma consistência muito pegajosa. Tendo em conta que esta última observação pode ser explicada pela formação de cadeias poliméricas de baixo peso molecular, foi decidido testar o aumento da quantidade estequiométrica do HDI em relação aos polióis (moles de -OH : moles de -NCO 1:1,2). Assim, desta forma foi introduzida uma maior disponibilidade de grupos -NCO para que a reação com os grupos -OH ocorresse. Com esta otimização, os materiais poliméricos foram obtidos com características físicas e mecânicas de acordo com o esperado Figura 14, pelo que se manteve estas condições nas sínteses de todos os poliuretanos estudados.



Figura 14 - Imagem representativa do aspeto dos PUs obtidos com características físicas e mecânicas esperadas.

As quantidades relativas dos reagentes, e ainda o tipo de diol utilizado como extensor de cadeia são fatores importantes na preparação de poliuretanos. Assim, e uma vez que diferentes variáveis afetam a eficácia de memória de forma, considerou-se pertinente estudar o efeito de diversos parâmetros, nomeadamente dois tipos de extensor de cadeia, 1,4-butanodiol ou etileno glicol, a quantidade de extensor de cadeia no material, e ainda a substituição de alguma porção de PEG por CO. De uma forma geral, foi efetuado um conjunto de sínteses para preparação de uma série de poliuretanos que se

designaram por PU15, utilizando o 1,4-butanodiol como extensor de cadeia em diferentes proporções, Figura 15.

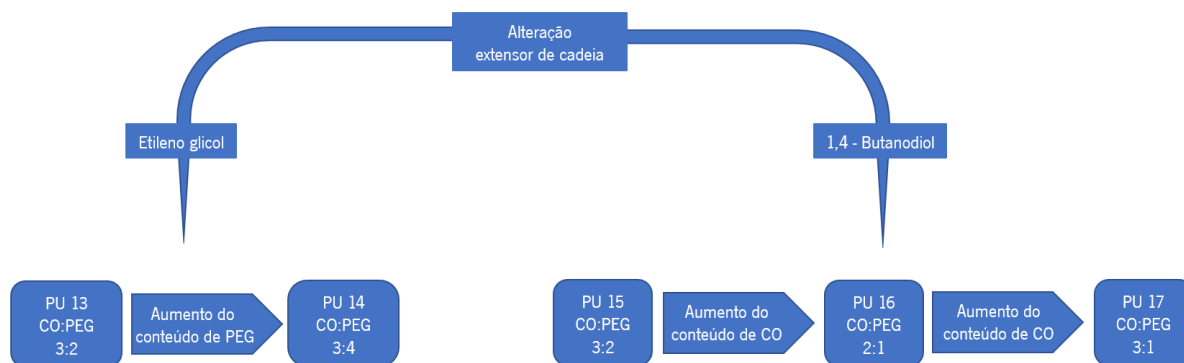


Figura 15 - Esquema que diferencia cada conjunto de sínteses mediante o extensor de cadeia e proporções CO:PEG que as compõe.

Os PU15 foram os materiais escolhidos como controlo para comparação com os resultados obtidos após alterações à composição dos poliuretanos preparados (Tabela 1).

Tabela 1 - Tabela com os conjuntos de síntese e referentes proporções (Ext:CO+PEG).

Polímero	CO:PEG	Proporções em nº de moles de grupos -OH				
		Extensor de Cadeia: (CO+PEG)				
		60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
PU13	3:2	✓		✓	✓	
PU14	3:4	✓				
PU15	3:2	✓	✓	✓	✓	✓
PU16	4:2	✓	✓	✓	✓	✓
PU17	6:2	✓	✓	✓	✓	✓

De forma a estudar o efeito da alteração de tamanho do extensor de cadeia, foi repetido um conjunto de sínteses para preparação de uma segunda série de poliuretanos, designados por PU13, desta vez utilizando o etileno glicol como extensor de cadeia. Mais, com o intuito de estudar a substituição gradual do PEG por CO, que é de base sustentável, foram planeadas e realizadas dois conjuntos de sínteses que permitiram preparar os poliuretanos designados por PU16 e PU17 (crescente substituição do PEG por CO). O estudo da substituição de uma porção de CO por PEG também foi testada (PU14). Contudo, as características físicas e mecânicas do material obtido não são as mais apropriadas, tendo

sido observada uma grande tendência quebradiça e uma consistência parecida com cera, pelo que se abandonou esta linha de estudo, Figura 16.

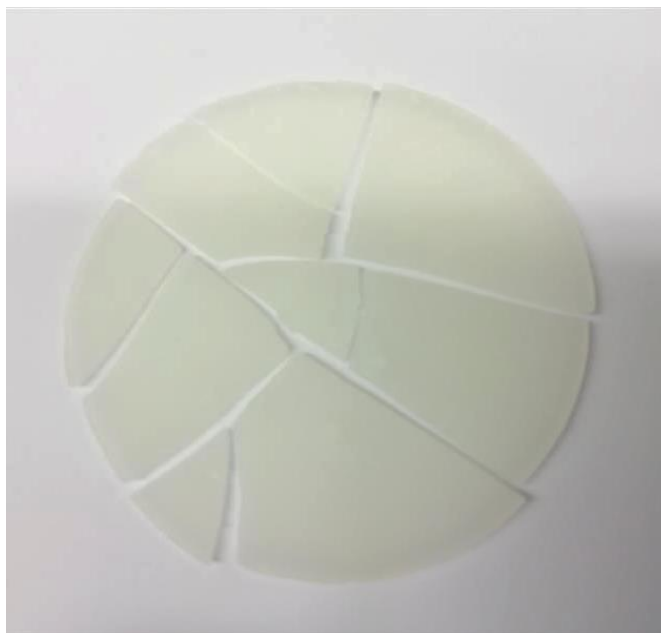


Figura 16 - Imagem representativa do aspeto quebradiço do conjunto de sínteses referentes ao PU14.

4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR

O acompanhamento da reação através da análise de FTIR-ATR permite perceber quando é que a polimerização/cura se encontra completa e se os materiais se encontram prontos para serem caracterizados e estudados. De acordo com a literatura, a análise dos espectros obtidos foi focada em três zonas de interesse correspondentes a três tipos de ligações diferentes: a ligação isocianato ($N=C=O$) cuja banda de vibração se observa entre 2100 a 2300 cm^{-1} , e a vibração das ligações amina ($N-H$) e carbonilo ($C=O$) que se observam entre 3200 a 3500 cm^{-1} e de 1500 a 1800 cm^{-1} , respetivamente. A ausência da banda correspondente à ligação isocianato indica que todo o diisocianato presente na mistura reacional foi consumido, isto é, a reação polimerização está completa, enquanto a presença das ligações amina e carbonilo são concordantes com a formação da ligação uretano.

Desta forma, foram efetuadas análises por FTIR-ATR de todos os reagentes utilizados na síntese dos poliuretanos de forma a ter uma base de comparação.

Conforme já referido anteriormente (Secção 4.1.), os reagentes foram também estudados por FTIR-ATR após tentativa de secagem num evaporador rotativo, mas como se pode observar pela Figura 17, a banda que também se pode atribuir à presença de humidade numa substância não se altera.

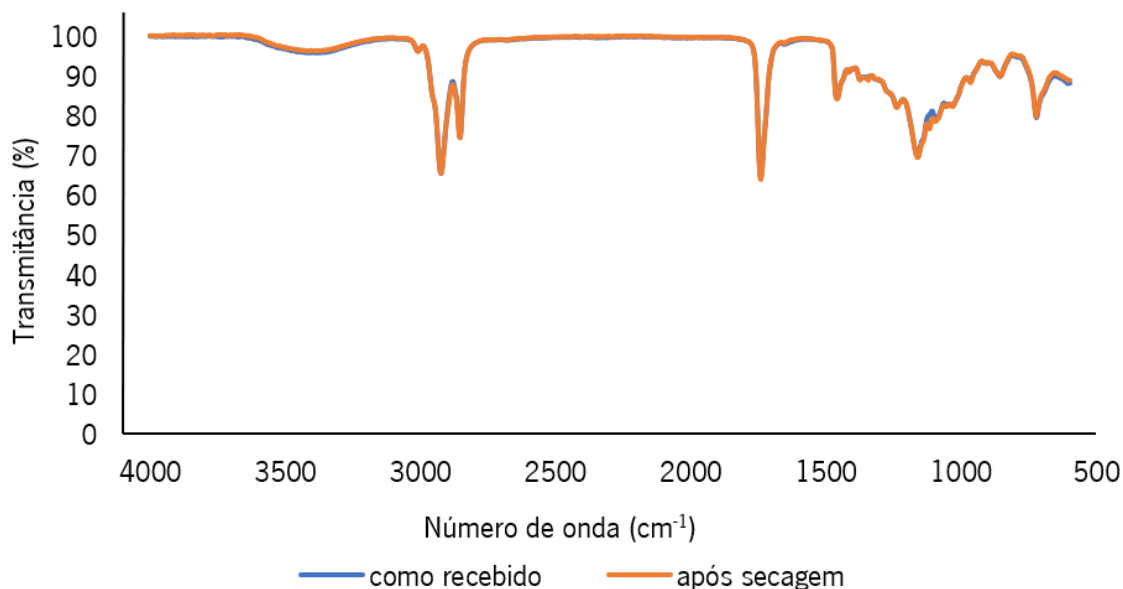


Figura 17 - Espectros de FTIR-ATR do óleo de rícino (CO), como recebido e após secagem.

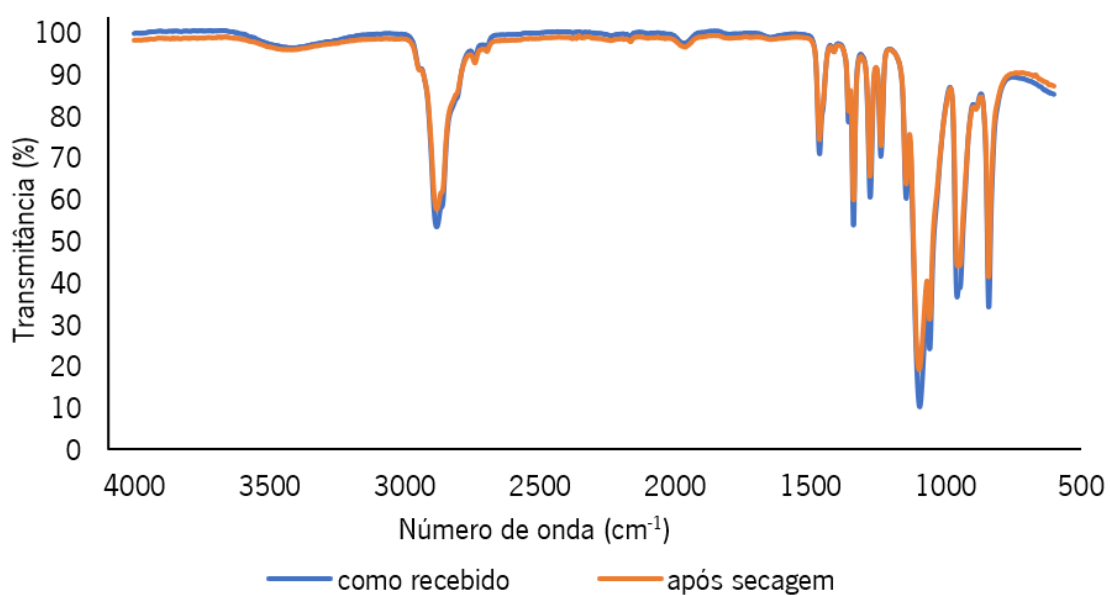


Figura 18 - Sobreposição dos espectros de FTIR-ATR do polietileno glicol (PEG), como recebido e após secagem.

O acompanhamento da progressão da reação de polimerização por FTIR-ATR foi efetuado pela remoção de uma alíquota de mistura reacional durante a cura, a intervalos de tempo definidos. Na Figura 19 podem ser observadas os resultados das análises periódicas que acompanharam o processo de polimerização da mistura reacional, e onde é possível verificar a alteração da banda na região dos 3300-3500 cm^{-1} que é concordante com o desaparecimento dos grupos hidroxilo presentes na mistura reacional e com a formação das ligações amina (N-H) integrantes do grupo uretano pretendido. O desaparecimento do pico referente à ligação isocianato $\text{C}=\text{N}=\text{O}$, na região 2250-2300 cm^{-1} , é a indicação

que mais traduz a progressão da reação de polimerização, uma vez que, ao longo do tempo, se verifica uma diminuição de grupos isocianatos disponíveis na mistura reacional, até se verificar o consumo do reagente e o término da polimerização.

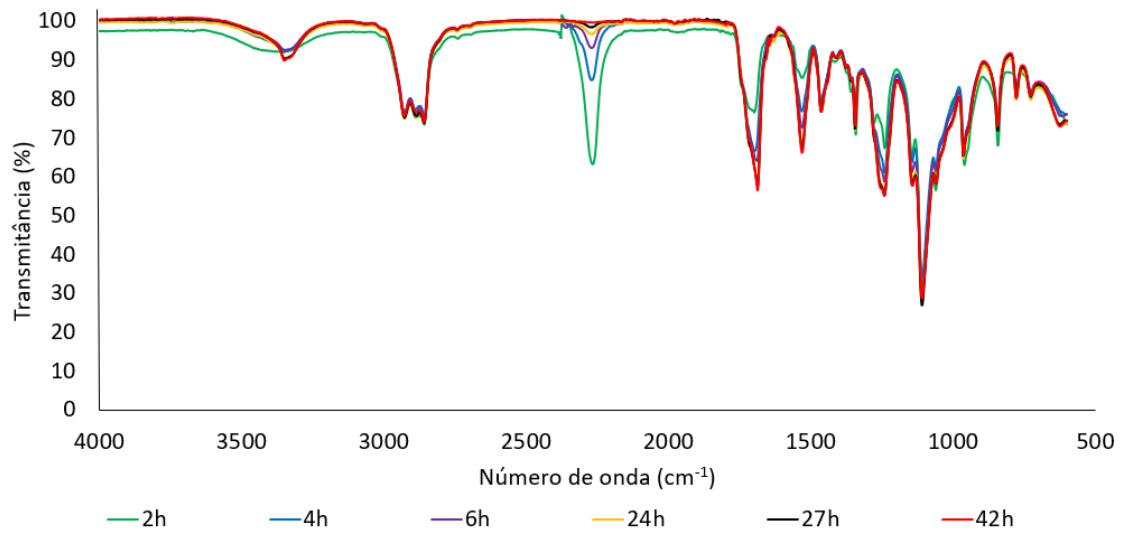


Figura 19 – Sobreposição dos espectros de FTIR-ATR durante o processo de síntese e findado o processo de cura do poliuretano.

4.3. Análise por termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica revela o perfil de perda de massa associada à decomposição do polímero preparado. Os resultados obtidos para os materiais poliméricos preparados encontram-se resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Tabela com as temperaturas de degradação e respetivas perdas percentuais de massa correspondentes a cada polímero.

		Decomposição térmica				
		(T início de decomposição, perda de massa aproximada em percentagem)				
Polímero	CO:PEG	Ext : (CO+PEG)				
		60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
13	3:2	262 °C, 6 %		265 °C, 4 %		
		296 °C, 21 %	-	309 °C, 20 %	306 °C, 18 %	-
		403 °C, 70 %		402 °C, 76 %	400 °C, 79 %	
15	3:2	324 °C, 32 %	316 °C, 27 %	315 °C, 22 %	315 °C, 22 %	313 °C, 18 %
		400 °C, 65 %	405 °C, 70 %	405 °C, 75 %	405 °C, 76 %	402 °C, 79 %
16	4:2	323 °C, 37 %	310 °C, 32 %	306 °C, 26 %	299 °C, 22 %	311 °C, 18 %
		410 °C, 60 %	408 °C, 65 %	407 °C, 70 %	406 °C, 75 %	406 °C, 78 %
17	6:2	311 °C, 41 %	303 °C, 36 %	313 °C, 33 %	314 °C, 25 %	314 °C, 25 %
		411 °C, 56 %	409 °C, 61 %	407 °C, 64 %	407 °C, 71 %	407 °C, 71 %

Tomando como exemplo o termograma da Figura 20, correspondente ao PU15 60:40, é possível observar uma curva termogravimétrica (TG), linha contínua a castanho, e uma curva que representa a derivada da curva termogravimétrica (DTG), linha a tracejado preta. A curva termogravimétrica apresenta um perfil contínuo e decrescente, uma vez que representa a perda de massa do polímero em estudo com o aumento da temperatura. A curva da DTG surge de um cálculo matemático que permite observar de forma mais clara a possibilidade de existir mais do que uma fase de perda de massa durante a decomposição do material polimérico. Assim, é possível fazer uma interpretação do termograma da seguinte forma: o primeiro pico representado pela reta a tracejado (pouco perceptível) poderá ser atribuído à desidratação/perda de humidade do material, uma vez que representa uma perda de massa inferior a 3 % e se encontra num intervalo térmico a cerca de 100 °C; de seguida são verificadas duas fases de perda de massa, uma entre 324-348 °C (31,80 % de perda) e outra entre os 400-455 °C (64,55 % de perda). Os termogramas individuais para cada polímero

preparado e o respetivo tratamento com DTG podem ser consultados na Secção A2. Termogramas (TGA)

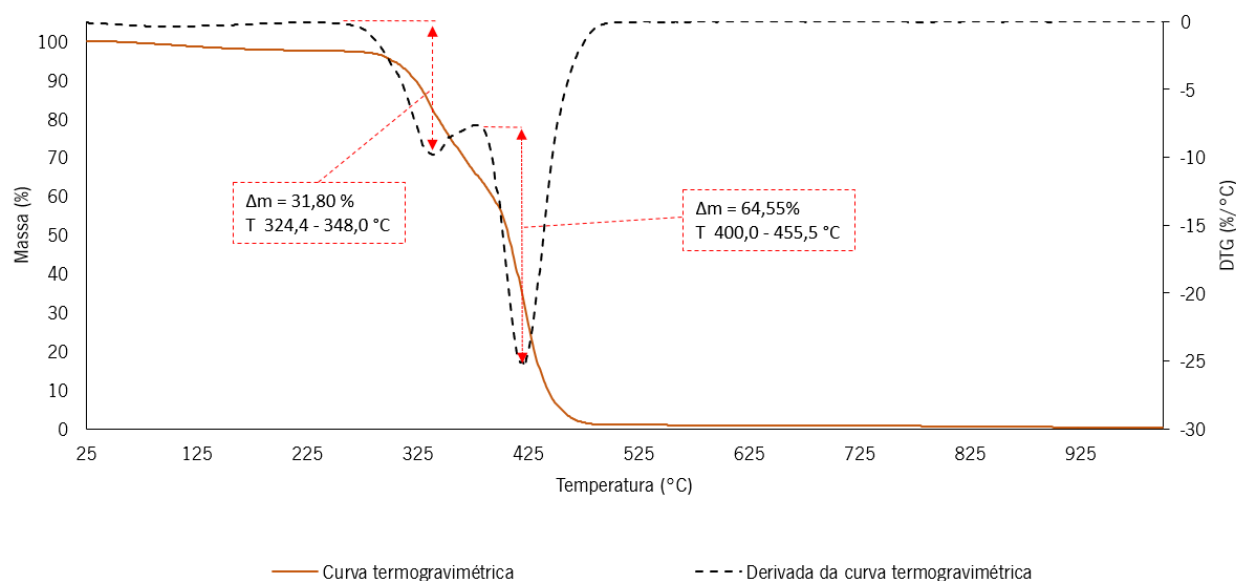


Figura 20 – Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 60:40.

Com a análise termogravimétrica dos materiais poliméricos preparados (Tabela 2, Figura 21, Figura 22, Figura 23, Figura 24) foi possível concluir, de um modo geral, os poliuretanos com etileno glicol como extensor de cadeia, PU13, apresentam estabilidade térmica até cerca dos 260 °C, com a exceção da proporção com menor extensor de cadeia, enquanto os poliuretanos com 1,4-butanodiol como extensor de cadeia só começam a sua degradação térmica após os 303 °C. Deste estudo resultou que os polímeros com o extensor de cadeia maior, o 1,4-butanodiol, são termicamente mais estáveis.

Relativamente ao termograma representado da Figura 21, para os PU13, o polímero com proporção 60:40 começa a degradar aos 262,4 °C com uma perda de massa de 6,16 %. Observa-se uma segunda perda de massa, de 20,57 %, que se inicia aos 296,5 °C, e uma terceira entre 403,9-449,7 °C que corresponde a uma diminuição de massa de 69,55 %. Todos os PU13 começam a degradar a temperaturas equivalentes, observando-se uma ligeira diferença na velocidade inicial de perda de massa que se poderá relacionar com o conteúdo de extensor de cadeia, isto é, observa-se que com a diminuição da quantidade de extensor de cadeia no polímero, a perda de massa associada à decomposição inicial dos materiais é mais lenta. Contudo, para todos os polímeros deste conjunto é observada a decomposição térmica completa a partir dos 450 °C.

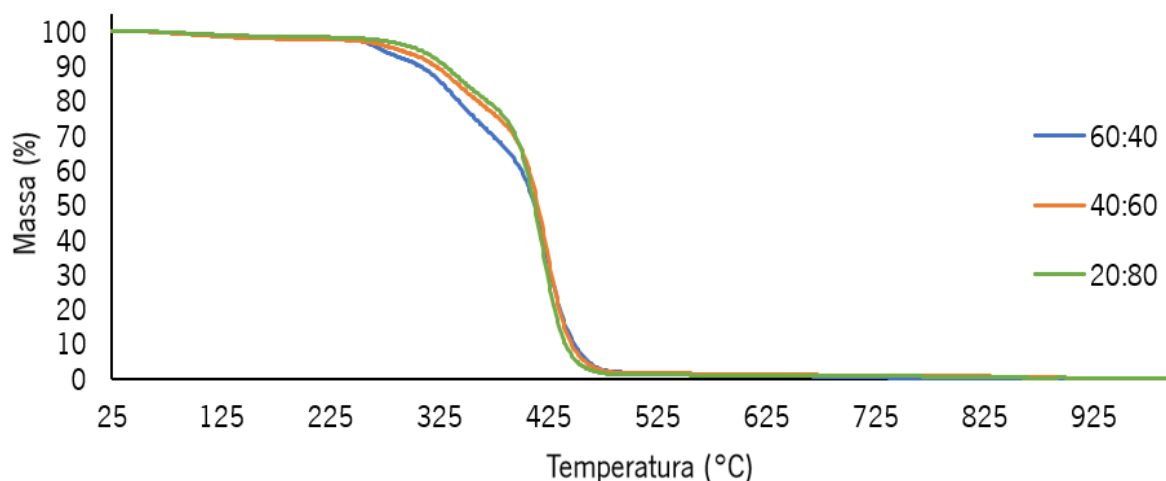


Figura 21 – Termogramas (curvas TG) do conjunto de sínteses referentes aos PU13.

No que respeita aos PU15, PU16 e PU17, cujos termogramas se encontram representados na Figura 22, Figura 23 e Figura 24, respetivamente, estes apresentam-se muito semelhantes. Para cada um deles, a diminuição da quantidade de extensor de cadeia no polímero traduz-se numa menor velocidade de perda de massa associada à decomposição inicial dos materiais. De um modo geral, todos os polímeros destes três conjuntos apresentam duas fases de decomposição térmica, a primeira a iniciar entre 299-368°C e a segunda por volta dos 400-461 °C, verificando-se uma decomposição térmica completa após os 450 °C.

Sobre o efeito da substituição de uma porção de PEG por CO, não foi observável algum efeito significativo nos perfis de decomposição térmica uma vez que os intervalos de temperatura de todas as fases de decomposição se encontram muito próximas entre si. Relativamente às percentagens de perda de massa para cada uma dessas fases observa-se um ligeiro aumento de perda de massa na primeira fase com o aumento da quantidade de CO, verificando-se que o PU17 apresenta os maiores valores de perda para todas as proporções de extensor de cadeia estudados.

Em estudos realizados por Bonfil *et al.*³¹ também se observam 2 etapas de decomposição que se encontram entre os 300-400 e 400-500, respetivamente. Comparativamente ao efeito das variações das proporções de CO os valores encontram-se muito próximos pelo que não revelam influencia direta do conteúdo de CO na estabilidade térmica.

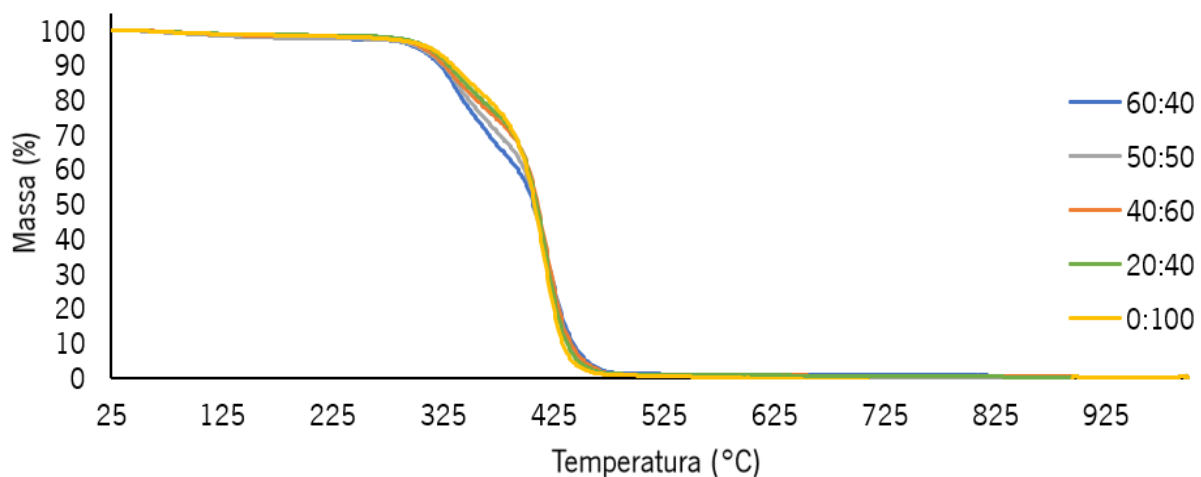


Figura 22 - Termogramas (curvas TG) do conjunto de sínteses referentes aos PU15.

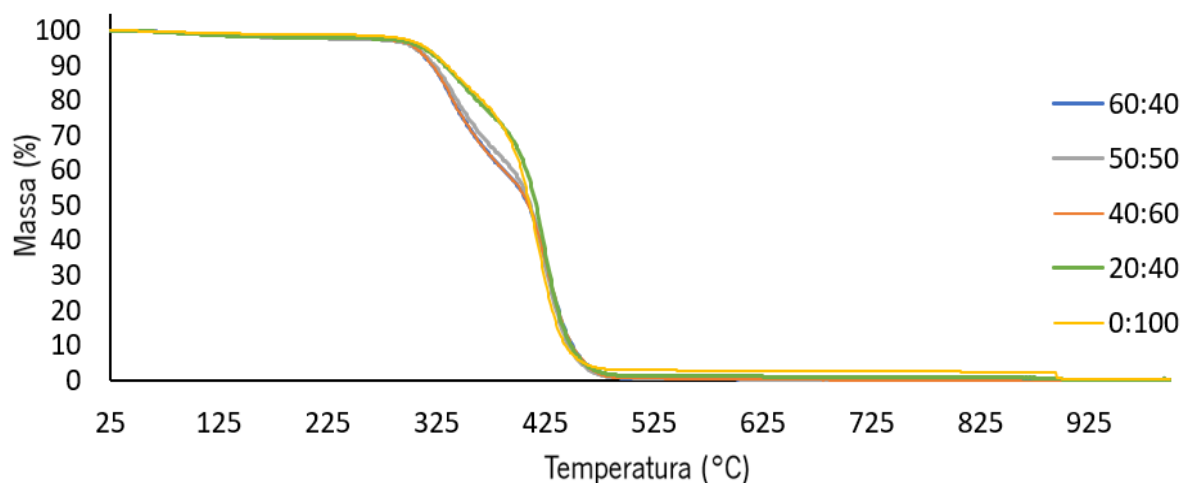


Figura 23 - Termogramas (curvas TG) do conjunto de sínteses referentes aos PU16.

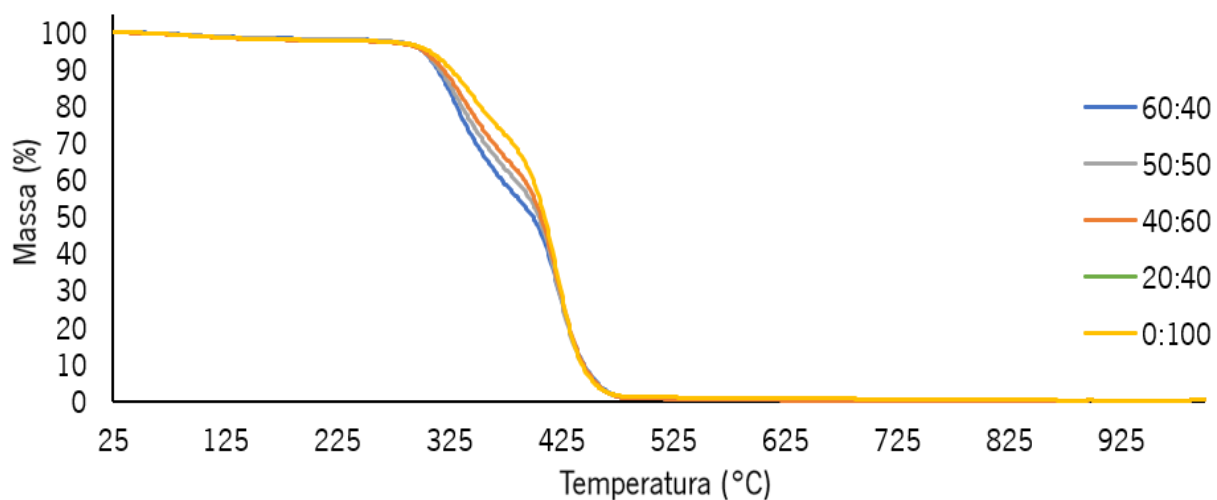


Figura 24 - Termogramas (curvas TG) do conjunto de sínteses referentes aos PU17.

4.4. Calorimetria diferencial de varrimento - DSC

A análise por calorimetria diferencial de varrimento permite obter informações sobre possíveis transições térmicas que ocorrem no material. Assim torna-se relevante fazer este estudo com os materiais poliméricos preparados, na medida em que também nos permite determinar a que temperatura ocorre a transição responsável por desencadear o efeito de memória de forma. Na Figura 25 é possível observar a curva representativa de todas as análises de DSC das amostras de poliuretano sintetizadas. Na Figura 25 encontra-se o perfil revelado no segundo ciclo de aquecimento, permitindo neste último identificar variações no fluxo térmico que revelam: um pico exotérmico referente à temperatura de transição vítrea que para o PU13 60:40 corresponde a T_g -48 °C; e ainda um pico endotérmico, T_m a 28 °C, referente à temperatura de fusão da fase cristalina, sendo este último de grande interesse para o estudo das propriedades de memória de forma. Assim, a presença de um pico endotérmico em conjunto com o declive identificado no gráfico indica a presença de uma estrutura semicristalina, o que se traduz na capacidade do material apresentar um número mais elevado de estados físicos comparativamente a um material amorfo³². Segundo Münstedt *et al.*²³, a ocorrência de um segundo pico exotérmico, neste caso de -20 a -10 °C deve-se ao processo de recristalização, T_{rc} , que poderá acontecer se a velocidade de varrimento no aquecimento for menor comparativamente à velocidade de varrimento no arrefecimento.

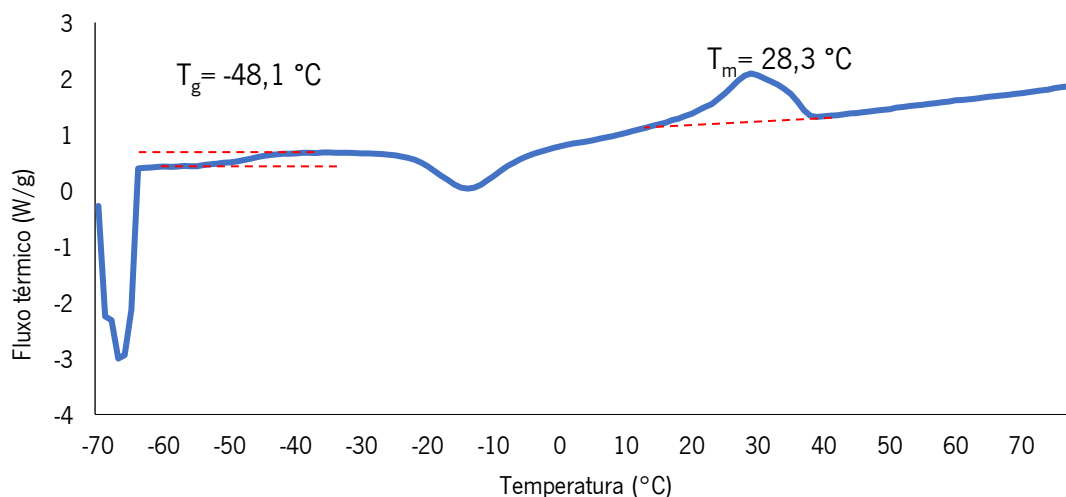


Figura 25 - Curva de DSC referente ao PU13 na proporção 60:40, segundo varrimento de aquecimento.

Os resultados obtidos para todos os materiais poliméricos sintetizados encontram-se resumidos na

Tabela 3, e os respectivos termogramas DSC podem ser consultados na A2. Termogramas (TGA).

Tabela 3 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) e transição de fusão da fase cristalina (T_m) observadas por DSC.

Polímero	CO:PEG	T_g (°C)					T_m (°C)				
		Ext : (CO+PEG)									
		60:40	50:50	40:60	20:80	0:100	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
13	3:2	-48,1		-49,1	-51,2		28,3		28,1	32,7	
15	3:2	-52,4		-50,1	-50,1	-50,3	33,0	37,6	35,9	41,9	42,7
16	4:2	-50,7	-50,1	-49,5	-46,2	-49,0	29,3	31,2	31,8	35,2	40,7
17	6:2	-50,0	-49,6	-47,8	-51,7		23,5	26,8	23,5	32,6	36,2

Para o conjunto dos PU15 e PU16 verifica-se o aumento da T_m com a diminuição da quantidade de extensor de cadeia, observando-se estas transições entre 33-43 °C e 29-41 °C, respetivamente. Esta tendência, de um modo geral, também se observa para o conjunto dos PU17, com exceção da proporção 50:50. No entanto, os valores de temperatura de transição estão todos muito próximos entre si, pelo que esta incoerência pode dever-se a erro experimental. Em todos os casos a inexistência de extensor revela os valores de temperatura de transição mais elevados. Também se observa, de um modo geral que o aumento da proporção de CO tem influência na variação da temperatura de transição causando o seu decréscimo. Este encontra-se reportado por Bonfil *et al.*, que apresenta resultados onde o aumento da proporção de CO se traduz na diminuição da T_m , relacionando-se diretamente com a diminuição da cristalinidade do polímero, determinada por XRD e DSC.

Num trabalho realizado por Mondal S. e Hu J. L.¹⁹ foram avaliados poliuretanos sintetizados com MDI, 1,4-butanodiol, PEG3400 e politetrametileno glicol. Foram estudados PUs com diferentes percentagens de PEG e, os resultados referentes à análise de DSC revelaram que o PU sem PEG possuía a maior cristalinidade e com o incremento de 5% de PEG verificaram que a ordem da estrutura foi reduzida uma vez que se criaram entrelaçamentos entre as cadeias de PEG. Com o aumento de 10% e 15% observaram um aumento da cristalinidade do polímero, sugerindo que para um determinado

conteúdo de PEG pode ocorrer agregação do mesmo em domínios que se ordenam de tal forma resultando num polímero mais cristalino.

Nos nossos resultados verificou-se uma relação direta entre o aumento de CO (consequente diminuição do PEG) e a diminuição de T_m sugerindo que o PEG confere a cristalinidade à estrutura.

Ainda, de forma a compreender o efeito que o tamanho do extensor de cadeia pode ter nos valores de temperatura de transição, foram comparados os resultados obtidos para o conjunto dos PU15 e PU13, onde apenas o tamanho do extensor de cadeia varia. Foi possível, então observar que os valores da T_m são mais elevados quando se utiliza o 1,4-butanodiol (cadeia mais longa) como extensor de cadeia.

A temperatura de transição vítrea T_g , corresponde à temperatura ou intervalo de temperatura onde ocorre uma alteração da mobilidade das cadeias que integram o material. Na análise DSC de algumas das amostras não é visível a T_g , o que poderá dever-se ao facto do varrimento térmico não abranger o valor onde ocorre a transição vítrea ou pela possibilidade do varrimento ter sido feito a uma velocidade demasiado elevada, não permitindo a observação da mesma. Relativamente às temperaturas de transição vítrea observadas para os materiais poliméricos preparados, estas encontram-se muito próximas entre si e variam dentro da gama de -46 a -52 °C. À semelhança dos resultados obtidos, resultados de DSC reportados por Bonfil *et al.* também demonstram variações muito próximas para as temperaturas de transição vítrea de poliuretanos equivalentes.

4.5. Determinação da densidade

A determinação da densidade dos materiais poliméricos preparados foi também realizada, e o procedimento utilizado encontra-se descrito na Secção 3.3.4. Segundo o trabalho Çakmak *et al.* ²⁸, reportado sobre esta temática, o crescente conteúdo de óleo de rícino, ou ainda o crescente conteúdo de extensor de cadeia, têm influência na densidade dos materiais, verificando-se o seu decréscimo em ambos os casos. Contudo, os valores de densidade obtidos para cada um dos polímeros sintetizados neste trabalho, são bastante próximos entre si, 0,995-1,022 g/cm³, não sendo possível concluir sobre alguma variação relacionada com a alteração da composição destes (Tabela 4). De um modo geral, os valores de densidade obtidos são muito semelhantes aos reportados em literatura por Bonfil *et al.*, para este tipo de compostos (1,04-1,08 g/cm³), apresentando-se, no entanto, ligeiramente menores.

Tabela 4 – Densidade média e respetivo erro (desvio-padrão) dos materiais poliméricos preparados.

Polímero	CO:PEG	Densidade (g/cm ³)				
		Ext : (CO+PEG)				
		60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
13	3:2	1,004 ± 0,002	-	1,000 ± 0,002	1,003 ± 0,001	-
15	3:2	1,006 ± 0,000	0,998 ± 0,001	0,995 ± 0,000	0,997 ± 0,002	1,007 ± 0,001
16	4:2	1,022 ± 0,001	0,997 ± 0,002	0,998 ± 0,000	0,996 ± 0,000	1,000 ± 0,004
17	6:2	0,998 ± 0,003	0,995 ± 0,002	0,999 ± 0,001	0,996 ± 0,002	1,001 ± 0,001

4.6. Ângulos de contato

A análise do ângulo de contacto da interface dos materiais poliméricos preparados e a gota de água foi também estudada de modo a obter alguma informação sobre as propriedades de superfície dos materiais. Nesta avaliação foi tido em conta o ângulo ao primeiro contacto da gota e o comportamento durante os 120 segundos seguintes uma vez que se observou alguma instabilidade da parte da gota Figura 26. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 5.

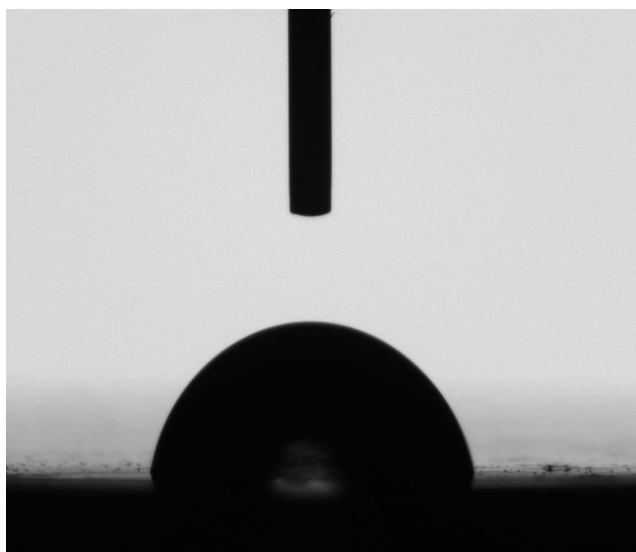


Figura 26 - Imagem retirada do equipamento de análise dos ângulos de contato após 120 s de contato gota-substrato.

Para o conjunto dos PU15 verifica-se uma gama de ângulos da gota ao primeiro contacto entre os 70 a 105 °. De um modo geral, observa-se um aumento da hidrofobicidade com o aumento da quantidade de óleo de rícino no material, e também um aumento da variação do ângulo de contacto ao longo de 120 s com a diminuição da quantidade de extensor de cadeia. No que respeita ao conjunto dos PU13 observa-se uma gama de ângulos de contacto compreendida entre 96 e 101 °, que em comparação com os materiais equivalentes do conjunto dos PU15 se mostram ligeiramente maiores. Este ligeiro aumento pode ser atribuído à alteração do tipo de extensor de cadeia, uma vez que a diferença

se torna cada vez menor com a diminuição da quantidade de extensor. O conjunto dos PU16 apresenta valores crescentes com a diminuição da quantidade do extensor de cadeia, com valores de ângulo da gota ao primeiro contacto compreendidos entre 58 e 105 °. Quanto à variação do valor do ângulo de contacto da gota para com o substrato a proporção 0:100 apresenta a maior estabilidade ao fim de 120 segundos de contato. Para o conjunto dos PU17, verificam-se ângulos da gota ao primeiro contacto entre 69 e 114 °.

De todos os conjuntos de polímeros sintetizados, os PU17 destacam-se como sendo os que possuem proporções pontuais com maiores valores de ângulo da gota ao primeiro contato: 20:80 (113,99°), 0:100 (108,89°) e 60:40 (105,85°), sendo estas também as que possuem menor variação no ângulo de contacto durante os 120 s, revelando maior estabilidade. Segundo os resultados reportados por Bonfil *et al.* em ensaios semelhantes, seria de esperar que os valores dos ângulos de contato medidos fossem proporcionais ao conteúdo de segmento rijo e, portanto, inversamente proporcional à quantidade de segmento flexível devido à hidrofiliçidade característica do PEG. No entanto, esta observação só se verificou apenas no caso dos PU16.

Tabela 5 - Tabela com valores dos ângulos no primeiro contato e no final de 120 s de interação substrato-gota.

		Ângulo ao primeiro contacto da gota de água e respetiva variação após 120 s (°)									
		Ext : (CO+PEG)									
Polímero	CO:PEG	60:40		50:50		40:60		20:80		0:100	
		Φ_1	$\Delta\Phi_{120}$	Φ_1	$\Delta\Phi_{120}$	Φ_1	$\Delta\Phi_{120}$	Φ_1	$\Delta\Phi_{120}$	Φ_1	$\Delta\Phi_{120}$
PU13	3:2	96,4 ± 0,8	84,6 ± 2,1			104,8 ± 1,8	86,4 ± 0,4	106,9 ± 1,8	73,1 ± 1,4		
PU15	3:2	69,9 ± 2,1	33,8 ± 0,5	97,3 ± 1,7	41,6 ± 1,4	82,0 ± 1,4	47,1 ± 0,5	96,9 ± 2,5	73,0 ± 0,8	105,9 ± 2,8	87,2 ± 0,5
PU16	4:2	57,6 ± 1,2	27,6 ± 1,1	64,6 ± 0,8	25,9 ± 0,1	72,4 ± 3,1	34,1 ± 0,4	84,1 ± 4,0	40,5 ± 1,0	105,1 ± 0,9	97,1 ± 0,5
PU17	6:2	105,9 ± 1,3	92,5 ± 2,3	69,7 ± 4,0	25,8 ± 1,1	69,5 ± 0,8	25,9 ± 0,5	114,0 ± 2,5	94,53 ± 3,5	108,9 ± 0,6	92,52 ± 0,5

4.7. Estudo da solubilidade dos materiais poliméricos preparados

Com o manuseamento dos materiais poliméricos preparados durante todas as etapas de preparação e caracterização, tornou-se interessante fazer o estudo da solubilidade dos polímeros em solventes mais comuns, dos quais são exemplos a água e o etanol. O procedimento experimental executado para este estudo encontra-se descrito na Secção 3.3.6 e os resultados obtidos resumidos na Tabela 6.

Mediante a avaliação destas perdas de massa é possível inferir que ocorreu solubilização do polímero, revelando que os materiais preparados apresentam solubilidade em água e em etanol. Pela análise do conjunto de resultados obtidos, observa-se que, de um modo muito geral, a diminuição da quantidade de extensor de cadeia ou de óleo de ricino traduz-se numa maior solubilidade dos polímeros em ambos os solventes utilizados no estudo. Ou seja, o PU15 na proporção 0:100 verifica-se o polímero mais solúvel para ambos os conjuntos de solventes. Quando se compara os resultados obtidos entre solventes, observa-se uma maior solubilidade em etanol, com uma perda máxima de 86 % da massa para o material mais solúvel, enquanto que em água essa perda é de 16 %. Relativamente a todos os conjuntos destaca-se o PU17 com a menor perda de massa para todas as proporções em ambos solventes. Mais, a diminuição da cadeia do extensor, isto é, a substituição do 1,4-butanodiol pelo etileno glicol, também origina uma maior solubilidade dos materiais em ambos os solventes.

Tabela 6 – Perda de massa do material polimérico, em percentagem, após os estudos de solubilidade em água e etanol (25 °C).

Polímero	CO:PEG	Perda de massa do polímero (%)									
		Água					Etanol				
		Ext : (CO+PEG)									
		60:40	50:50	40:60	20:80	0:100	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
13	3:2	2,5 ± 1,1		3,2 ± 0,1	5,2 ± 1,1		25,4 ± 0,9		21,5 ± 0,4	37,2 ± 2,7	
15	3:2	0,8 ± 0,0	1,0 ± 0,2	2,4 ± 0,6	3,3 ± 0,1	15,9 ± 2,9	14,1 ± 0,9	19,6 ± 2,3	17,5 ± 0,4	81,4 ± 2,5	85,6 ± 2,4
16	4:2	0,5 ± 0,0	0,7 ± 0,1	1,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,9 ± 0,0	5,1 ± 0,7	13,1 ± 3,0	12,6 ± 1,3	15,9 ± 1,1	41,3 ± 0,7
17	6:2	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	5,3 ± 1,3	6,1 ± 0,9	5,6 ± 0,8	10,2 ± 0,4	11,1 ± 1,1

Contudo, são notáveis algumas exceções às tendências verificadas. Para o conjunto dos PU16, o aumento da solubilidade não se verifica linear com a diminuição da quantidade do extensor de cadeia, observando-se a maior perda de massa (1,1 %) para a proporção 40:60. No conjunto dos PU17 verifica-se a maior perda de massa para a proporção 60:40, no entanto, os valores obtidos são muito próximos entre si, pelo que não é possível concluir definitivamente sobre a tendência.

Assim, de forma a melhor compreender o que estes resultados traduzem do ponto de vista estrutural, recorreu-se a trabalhos já reportados. Džunuzović *et al*³³, realizaram um estudo onde pretendiam compreender a influência do solvente no comportamento de dilatação do polímero, e verificaram, através de análises de ¹H-RMN à estrutura dos materiais, que através da inserção de um *crosslinker* na estrutura, durante os testes de dilatação ocorria menor solubilidade. Ou seja, concluíram que as amostras que apresentavam menor solubilidade eram mais reticuladas e possuíam uma maior resistência aos solventes utilizados. Logo, seguindo o mesmo raciocínio, o conjunto dos PU17, como apresentam a menor solubilidade de todos os materiais sintetizados, seriam os que apresentam maior

reticulação, sendo que esta observação se poderá atribuir à maior quantidade de óleo de rícino na sua composição e à sua estrutura ramificada.

Estes resultados entram em concordância com os dados obtidos nos ensaios de ângulos de contato uma vez que os conjuntos de proporções com maior solubilidade se apresentam com os maiores valores de instabilidade da gota nos primeiros 120 s.

4.8. Memória de forma

Como já descrito anteriormente, a programação do polímero deve ter em conta os valores de temperatura de transição de cada amostra (24-43 °C) e, como tal, considerou-se programar as amostras a uma temperatura superior, considerando um intervalo mínimo de cerca de 20 °C, isto é a uma temperatura de 70 °C¹⁹. O procedimento utilizado encontra-se descrito na Secção 3.3.7. e os resultados obtidos estão representados na Tabela 7 e na

Tabela 8.

A fixação (R_f) permite avaliar a capacidade do polímero para manter exatamente a forma temporária que lhe é programada. No conjunto dos PU15 encontram-se os melhores resultados de fixação, de 100 e 96 % para as proporções 20:80 e 0:100, respetivamente, tendo o valor mais baixo de fixação sido encontrado para a proporção 60:40 a 59 % de fixação. No conjunto dos PU13 verifica-se um valor máximo de fixação para a proporção 0:100, sendo este só de 43 %. Para o conjunto dos PU16, o valor máximo de fixação, 65 %, é novamente apresentado para a proporção 0:100, enquanto que para o conjunto dos PU17, o valor máximo de fixação, 48%, corresponde à proporção 50:50. É possível observar que a substituição do extensor de cadeia por outro de cadeia menos longa altera os valores de fixação, havendo um decréscimo na performance da programação quando se compara o conjunto dos PU15 com o conjunto dos PU13. Outra tendência linear que se destaca é a diminuição da fixação com a substituição gradual de PEG por CO. É de ressaltar que estes materiais são resultado de uma mistura onde as quantidades dos reagentes que a compõe influenciam diretamente as suas propriedades, para além de outras variáveis, como é exemplo o método de síntese, programação, etc., e que por isso estes resultados são muito sensíveis a todas as condições experimentais a que foram sujeitos, tornando-se assim um desafio, alcançar o objetivo pretendido.

Tabela 7 – Fixação média do ângulo (%) após etapa de programação de memória de forma.

Polímero	CO:PEG	Fixação do ângulo após etapa de programação (%)				
		Ext : (CO+PEG)				
		60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
13	3:2	30 ± 1,0	-	6 ± 0,0	0 ± 0,0	-
15	3:2	59 ± 2,5	64 ± 0,4	75 ± 5,4	100 ± 0,0	96 ± 0,4
16	4:2	53 ± 2,5	64 ± 0,4	43 ± 1,7	33 ± 0,8	65 ± 2,5
17	6:2	39 ± 4,6	48 ± 0,4	33 ± 4,2	15 ± 2,9	23 ± 1,3

O estudo do comportamento referente à recuperação de forma descrito na literatura é efetuado com apenas 5 minutos de estímulo térmico. No entanto, dependendo da aplicação, o polímero poderá apresentar uma recuperação total após um período mais alongado. Assim considerou-se estudar a recuperação da forma permanente do polímero com a aplicação do estímulo térmico durante 55 minutos, efetuando-se medições de 5 em 5 minutos. Uma vez que a recuperação depende diretamente da fixação, o seguimento dos ensaios refere-se somente para as amostras com fixação mais elevadas (> 25 %).

No conjunto que se destaca como o melhor no teste de fixação, os PU15, a recuperação encontra-se entre os 25 e os 48 % para as proporções 20:80 e 0:100, respetivamente. Para o conjunto dos PU13 observa-se uma recuperação de 62 % para a única proporção estudada. Para os PU16, os valores de recuperação referente às proporções com melhor desempenho de fixação da forma temporária apresentam valores de 35% para a proporção 50:50 e 66% para a 0:100. Já os PU17 apresentam uma recuperação de 50% para a proporção 50:50. É de salientar que, de uma forma geral, as proporções cujos valores de recuperação são altos, muitas das vezes são as mesmas que apresentam fixação mais baixas, já que mais facilmente se recupera de uma fixação menor do que de uma maior. Isto deve-se à energia armazenada sob a forma de reticulações físicas durante a programação da forma temporária, uma baixa fixação traduz-se uma baixa capacidade de armazenamento de energia através dessas mesmas reticulações, pelo que será necessária menos energia para as quebrar, conferindo uma maior reprodutibilidade da forma permanente.

Tabela 8 – Recuperação média da forma permanente após aplicação do estímulo térmico durante 5 minutos.

Polímero	CO:PEG	Recuperação do ângulo após estímulo térmico (%)									
		Ext : (CO+PEG)									
		60:40		50:50		40:60		20:80		0:100	
13	3:2	62	± 7,4	-	-	-	-	-	-	-	-
15	3:2	37	± 4,4	38	± 2,9	25	± 5,5	25	± 6,2	48	± 2,8
16	4:2	54	± 3,8	35	± 0,2	53	± 4,7	65	± 0,4	66	± 3,2
17	6:2	55	± 4,2	50	± 3,9	39	± 3,9	-	-	-	-

De forma a facilitar a compreensão da evolução da recuperação da forma permanente após a aplicação constante do estímulo térmico com medições periódicas, foram selecionadas apenas as proporções que apresentam os valores mais elevados na fixação. Assim sendo, os resultados obtidos encontram-se representados nas Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30.

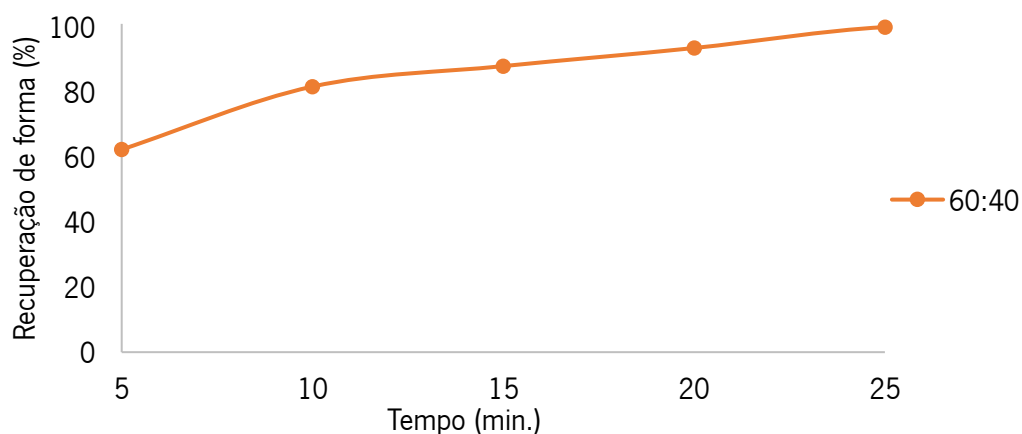


Figura 27 - Gráfico para os valores de recuperação de forma do conjunto de síntese PU13.

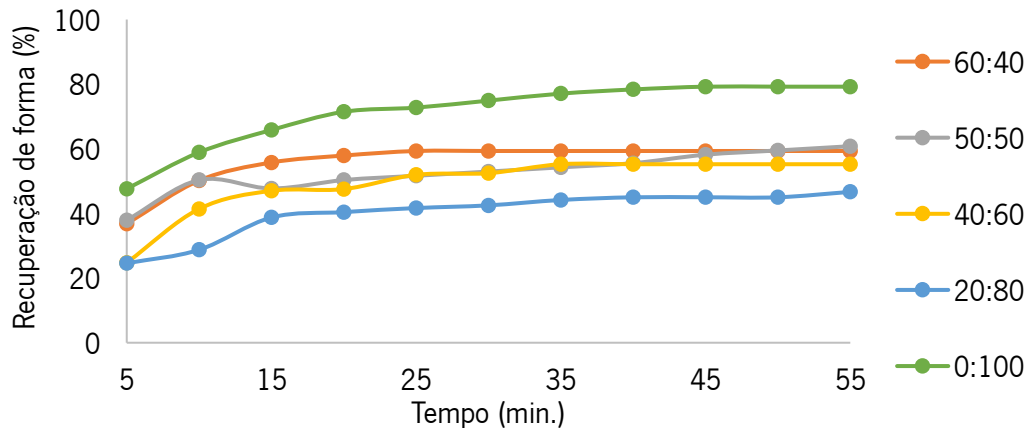


Figura 28 – Representação gráfica da recuperação de forma do conjunto dos PU15.

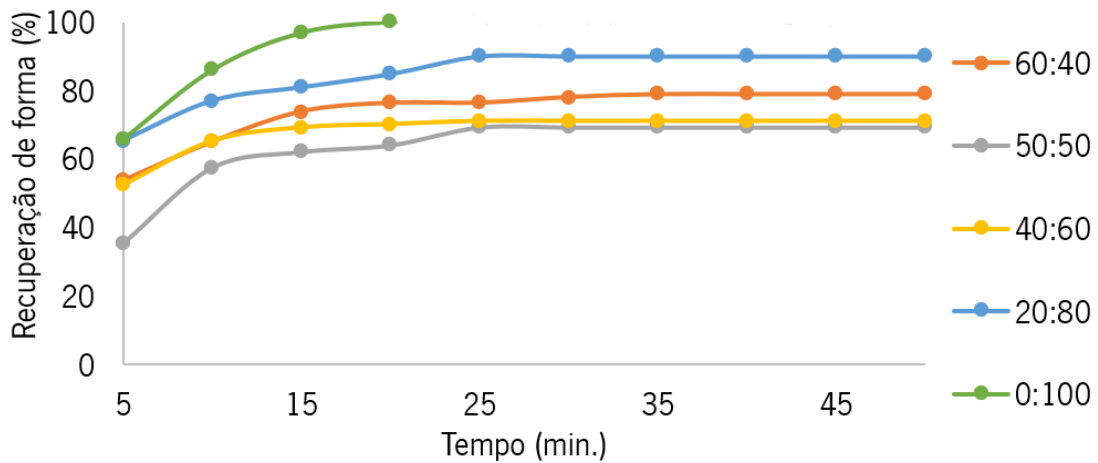


Figura 29 – Representação gráfica da recuperação de forma do conjunto dos PU16.

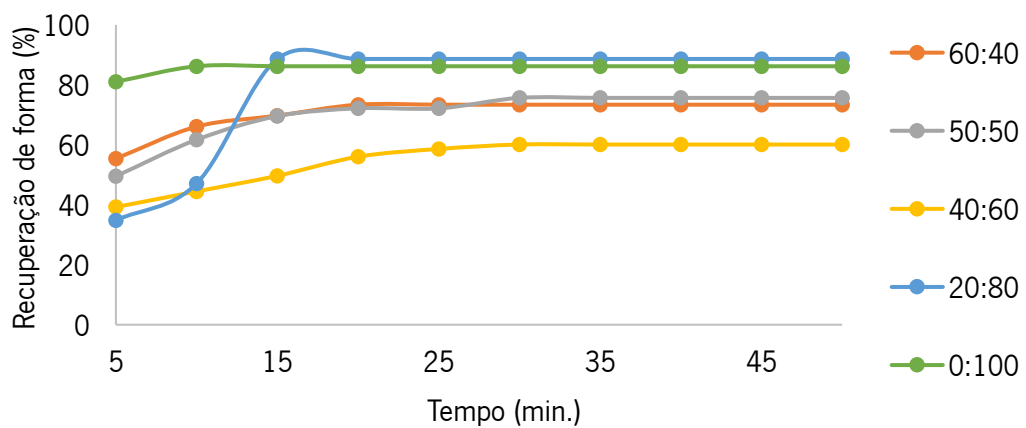


Figura 30 – Representação gráfica a recuperação de forma do conjunto dos PU17.

Assim, verifica-se que para o PU15 na proporção 20:80 há uma melhoria na recuperação de 25 para 47%, enquanto que na proporção 0:100 também há uma melhoria de 48 para 79 %. No caso dos PU16, as melhorias observadas são de 35 para 69 % e de 66 para 100 %, nas proporções 50:50 e 0:100, respetivamente. Esta última recuperação de 100 % até é alcançada bem antes do final do ensaio, aos 20 minutos. Por último o PU17 na proporção 50:50 revela uma recuperação máxima de 76% ao fim de 30 minutos de estímulo térmico. Com base nos resultados apresentados o PU15 e o PU16, ambos na proporção 0:100 são os polímeros sintetizados com o melhor desempenho nos testes de memória de forma.

Capítulo 5. Conclusões gerais e perspectivas futuras

Neste capítulo pretende-se expor as conclusões gerais retiradas do estudo realizado ao longo deste trabalho, tal como perspectivas a ter em conta para o seguimento futuro deste trabalho.

Neste trabalho foram preparados vários conjuntos de poliuretanos, tendo sido também estudado o efeito do tamanho do extensor de cadeia, a influência da variação da proporção do mesmo bem como variações na proporção CO:PEG. Assim é possível concluir que o BDO confere maior estabilidade térmica, valores de temperatura de transição mais elevados, bem como os melhores resultados de memória de forma. O MEG destaca-se por conferir um aumento ligeiro de hidrofobicidade ao material, e os resultados dos testes de solubilidade concluir que estes também apresentam indícios de possuir uma rede menos reticulada. Quanto à proporção de extensor de cadeia, na vertente da variação da sua proporção, verificou-se que a diminuição do mesmo se encontra relacionada com a diminuição da velocidade à qual se verifica a decomposição na primeira fase, contribuindo também para o aumento da temperatura de transição e da hidrofobicidade do material. A densidade também se relaciona com a variação de extensor de cadeia, tendo-se verificado em literatura que o crescente conteúdo de extensor de cadeia traduz-se no seu decréscimo. Contudo, os valores de densidade obtidos para cada um dos polímeros sintetizados neste trabalho, são bastante próximos entre si, não se sendo possível retirar conclusões definitivas. As variações entre os componentes CO:PEG revelam interferir nos resultados das análises realizados indicando que os materiais com proporção de CO mais elevada possuem menores densidades, redes mais reticuladas e maior hidrofobicidade, e ainda maior estabilidade da gota no contato substrato-gota de água. Para proporções decrescentes de óleo de rícino observa-se uma menor perda de massa na primeira etapa de degradação, um aumento dos valores da temperatura de transição (T_m) e melhores resultados de memória de forma.

Estes resultados revelam que é necessário um perfil definido tendo vista uma aplicação final, isto porque o tipo de extensor, a proporção do mesmo e a proporção de CO:PEG devem ser ajustadas adequadamente uma vez que são variáveis que interferem com as propriedades finais do polímero. Para além deste *tailoring* e uma vez revelado, por intermédio da análise calorimétrica, a sensibilidade do material polimérico às variações térmicas em função do tempo, seria interessante observar o comportamento do mesmo em condições experimentais onde fossem variadas as taxas de arrefecimento a que o material se encontra sujeito. Esta observação poderia esclarecer de que forma a agregação dos componentes em domínios afeta o comportamento térmico do material. Para além do perfil calorimétrico e uma vez que a morfologia se encontra intrinsecamente relacionada com o desempenho de memória de forma, seria pertinente estudar programas de memória de forma onde fosse possível observar o efeito

que as taxas de arrefecimento têm no desempenho de fixação e recuperabilidade do material. Posteriores análises de XRD iriam permitir tirar conclusões diretas dos níveis de cristalinidade do material, bem como o estudo morfológico possível através microscopia eletrónica de varrimento. Outros testes adicionais de interesse seriam ensaios adequados para compreender o comportamento biodegradável deste tipo de material em condições que simulem variações térmicas e de humidade, e ainda a sua citotoxicidade. Seria também interessante uma análise mais abrangente do comportamento do polímero em solventes apolares.

Na preparação dos reagentes utilizados é necessário assegurar secagem na ausência de humidade pelo que a utilização de *molecular sieves* adequados se poderá revelar mais eficaz que o método utilizado, uma vez que estas partículas absorvem eficazmente as moléculas de água existentes na solução.

Relativamente ao equipamento que envolve a síntese e cura do material, a utilização de uma linha de *Schlenck* para acoplar à montagem do sistema de síntese de forma a garantir a atmosfera inerte, e a utilização de uma estufa a vácuo durante o processo de cura, são duas abordagens interessantes possíveis de implementar. Estas indicações devem-se ao facto de se considerar que uma atmosfera inerte poderá influenciar o processo de síntese, uma vez que impede qualquer tipo de reação entre a mistura reacional e componentes presentes no ar, como é exemplo a humidade.

O processo de síntese também poderá ser otimizado se for adotado o método de síntese de pré-polímero que permite um maior controlo da cadeia sequencial tornando-a mais regular. Durante o processo de síntese a utilização de agitação mecânica em vez da agitação magnética poderá também aumentar a homogeneização da mistura reacional uma vez que esta apresenta uma viscosidade que dificulta a agitação com um agitador magnético.

Bibliografia

1. Mendes-Felipe, C., Oliveira, J., Etxebarria, I., Vilas-Vilela, J. L. & Lanceros-Mendez, S. State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies. *Adv. Mater. Technol.* **4**, 1800618 (2019).
2. Wang, Z. L., Kang, Z. C. & Uchino, K. Functional and Smart Materials: Structural Evolution and Structure Analysis. *Phys. Today* **51**, 70–71 (1998).
3. Abdullah, Y. S. & Al-Alwan, H. A. S. Smart material systems and adaptiveness in architecture. *Ain Shams Eng. J.* (2019). doi:<https://doi.org/10.1016/j.asej.2019.02.002>
4. Hu, J. *Shape memory polymers: fundamentals, advances and applications*. Smithers Rapra (2014).
5. Lendlein, A. & Kelch, S. Shape-Memory Effect From permanent shape. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**, 2034–2057 (2002).
6. Hu, J., Zhu, Y., Huang, H. & Lu, J. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 1720–1763 (2012).
7. Mirafteb, M. 1 - Shape memory polymers in medical textiles. in *Woodhead Publishing Series in Textiles* (ed. van Langenhove, L. B. T.-A. in S. M. T.) 3–17 (Woodhead Publishing, 2016). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-379-9.00001-3>
8. Smart polymer nanocomposites: A review - ProQuest. Available at: <https://search.proquest.com/openview/2daa191b8bae89835b0329de7fb81afd/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2044900>. (Accessed: 23rd April 2020)
9. Lendlein, A. & Behl, M. (Marc). *Shape-memory polymers*. (Springer, 2010).
10. Yakacki, C. M. *et al.* Strong, Tailored, Biocompatible Shape-Memory Polymer Networks. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2428–2435 (2008).
11. Leng, J., Lan, X., Liu, Y. & Du, S. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1077–1135 (2011).
12. Van Langenhove, L. *Advances in Smart Medical Textiles: Treatments and Health Monitoring*. *Advances in Smart Medical Textiles: Treatments and Health Monitoring* (2015). doi:10.1016/C2014-0-01419-0
13. Small Ward, I. V., Singhal, P., Wilson, T. S. & Maitland, D. J. Biomedical applications of thermally activated shape memory polymers. *J. Mater. Chem.* **20**, 3356–3366 (2010).
14. Safranski, D. L. & Griffis, J. C. Chapter Six - Applications of Shape-Memory Polymers. in *Plastics Design Library* (eds. Safranski, D. L. & Griffis, J. C. B. T.-S.-M. P. D. D.) 189–222 (William Andrew

- Publishing, 2017). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37797-3.00006-3>
15. Thakur, S. Shape Memory Polymers for Smart Textile Applications. in *Textiles for Advanced Applications* (InTech, 2017). doi:10.5772/intechopen.69742
 16. Behl, M., Zotzmann, J. & Lendlein, A. Shape-Memory Polymers and Shape-Changing Polymers. in 1–40 (2009). doi:10.1007/12_2009_26
 17. Behl, M. & Lendlein, A. Shape-memory polymers. *Mater. Today* **10**, 20–28 (2007).
 18. Lendlein, A. *Shape-Memory Polymers*. (Springer Berlin, 2013).
 19. Mondal, S. & Hu, J. L. Studies of Shape Memory Property on Thermoplastic Segmented Polyurethanes: Influence of PEG 3400. *J. Elastomers Plast.* **39**, 81–91 (2007).
 20. Qi, H. J., Nguyen, T. D., Castro, F., Yakacki, C. M. & Shandas, R. Finite deformation thermo-mechanical behavior of thermally induced shape memory polymers. *J. Mech. Phys. Solids* **56**, 1730–1751 (2008).
 21. Prisacariu, C. Chemistry of polyurethane elastomers. in *Polyurethane Elastomers* 1–22 (Springer Vienna, 2011). doi:10.1007/978-3-7091-0514-6_1
 22. Prisacariu, C. Deformation induced morphological developments. in *Polyurethane Elastomers* 203–217 (Springer Vienna, 2011). doi:10.1007/978-3-7091-0514-6_5
 23. Münstedt, H., Schwarzl, F. R., Münstedt, H. & Schwarzl, F. R. Physical Structure of Macromolecules. in *Deformation and Flow of Polymeric Materials* 7–41 (Springer Berlin Heidelberg, 2014). doi:10.1007/978-3-642-55409-4_2
 24. Li, C., Goodman, S. L., Albrecht, R. M. & Cooper, S. L. Morphology of segmented polybutadiene-polyurethane elastomers. *Macromolecules* **21**, 2367–2375 (1988).
 25. Prisacariu, C. & Prisacariu, C. Chemistry of polyurethane elastomers. in *Polyurethane Elastomers* 1–22 (Springer Vienna, 2011). doi:10.1007/978-3-7091-0514-6_1
 26. Petrović, Z. S. & Ferguson, J. Polyurethane elastomers. *Prog. Polym. Sci.* **16**, 695–836 (1991).
 27. Karak, N. & Karak, N. Fundamentals of polymers. *Veg. Oil-Based Polym.* 1–30 (2012). doi:10.1533/9780857097149.1
 28. Gizem ÇAKMAK, E., Dalgakıran, D. & Guner, S. Castor oil and PEG-based shape memory polyurethane films: effect of chain extender amount on some polymer properties and performance. *TURKISH J. Chem.* **42**, 1161–1173 (2018).
 29. Ng, H. M. *et al.* Thermogravimetric Analysis of Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 1–29 (2018). doi:10.1002/0471440264.pst667
 30. Marmur, A. Hydro- hydro- oleo- omni-phobic? Terminology of wettability classification. *Soft Matter*

- 8, 6867–6870 (2012).
31. Bonfil, M., Sirkecioglu, A., Bingol-Ozakpinar, O., Uras, F. & Güner, F. S. Castor oil and PEG-based shape memory polyurethane films for biomedical applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, (2014).
 32. Münstedt, H., Schwarzl, F. R., Münstedt, H. & Schwarzl, F. R. Structure and States of Polymers. in *Deformation and Flow of Polymeric Materials* 77–120 (Springer Berlin Heidelberg, 2014). doi:10.1007/978-3-642-55409-4_4
 33. Džunuzović, J. V., Pergal, M. V., Jovanović, S. & Vodnik, V. V. Synthesis and swelling behavior of polyurethane networks based on hyperbranched polymer. *Hem. Ind.* **65**, 637–644 (2011).

Anexos

A1. Espectros de FTIR-ATR

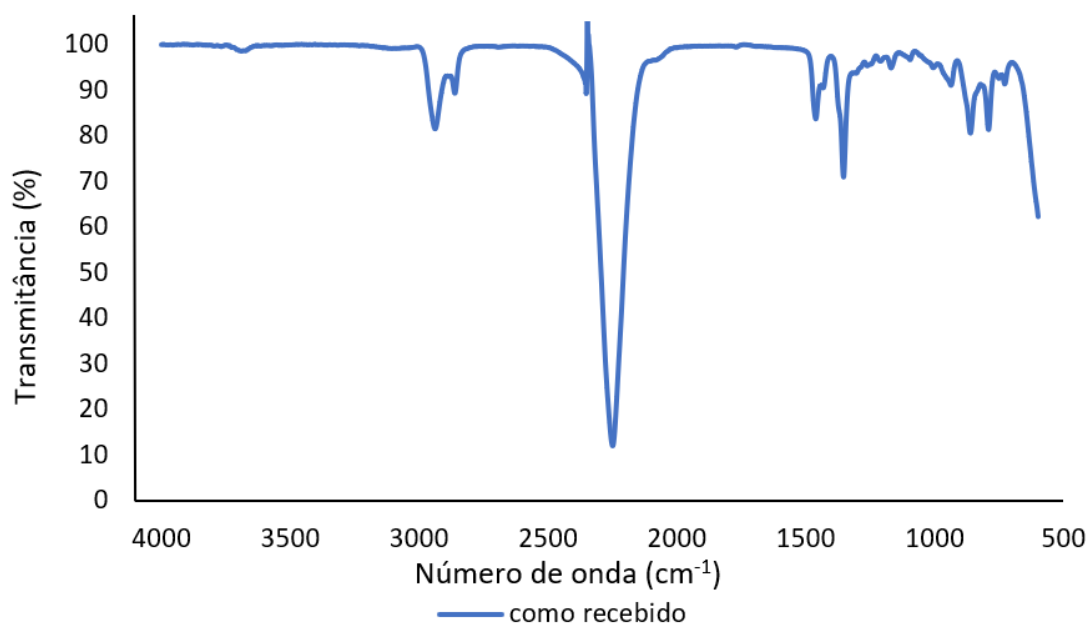


Figura 31 - Espectro de FTIR-ATR do hexametileno diisocianato (HDI), como recebido.

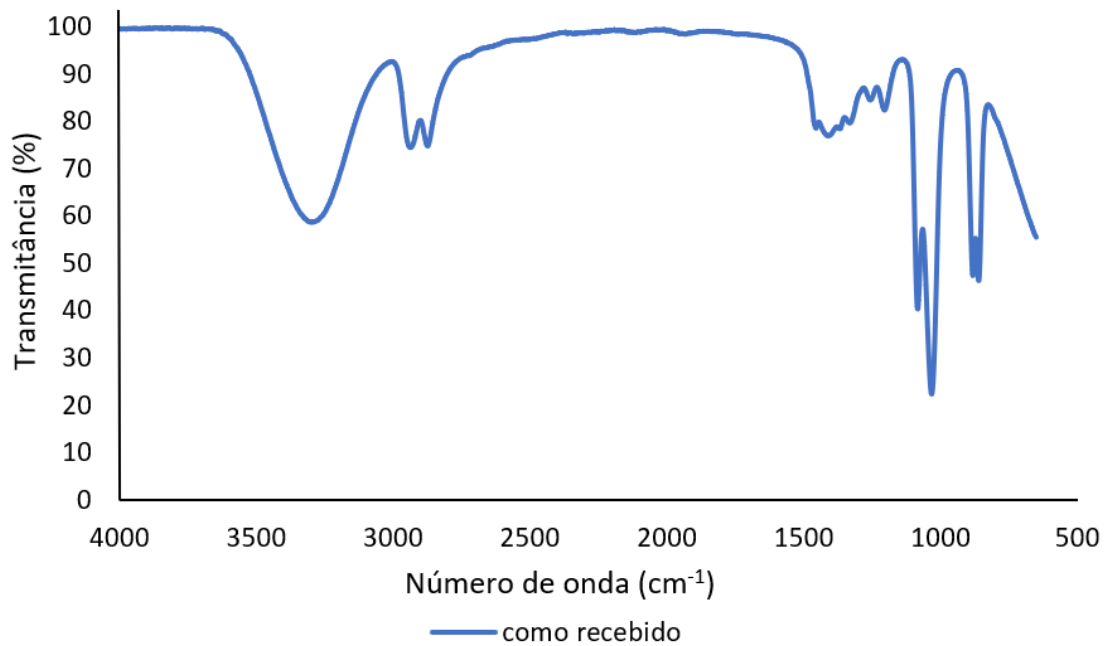


Figura 32 - Espectro de FTIR-ATR do etileno glicol (MEG), como recebido.

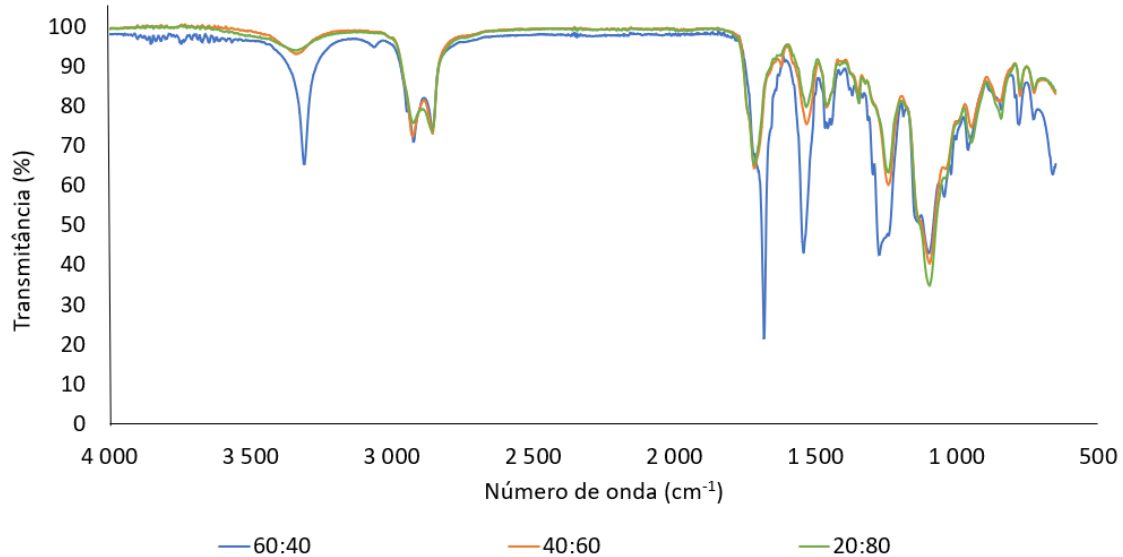


Figura 33 - Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU13 para as proporções 60:40, 40:60 e 20:80 (Ext:(CO+PEG)).

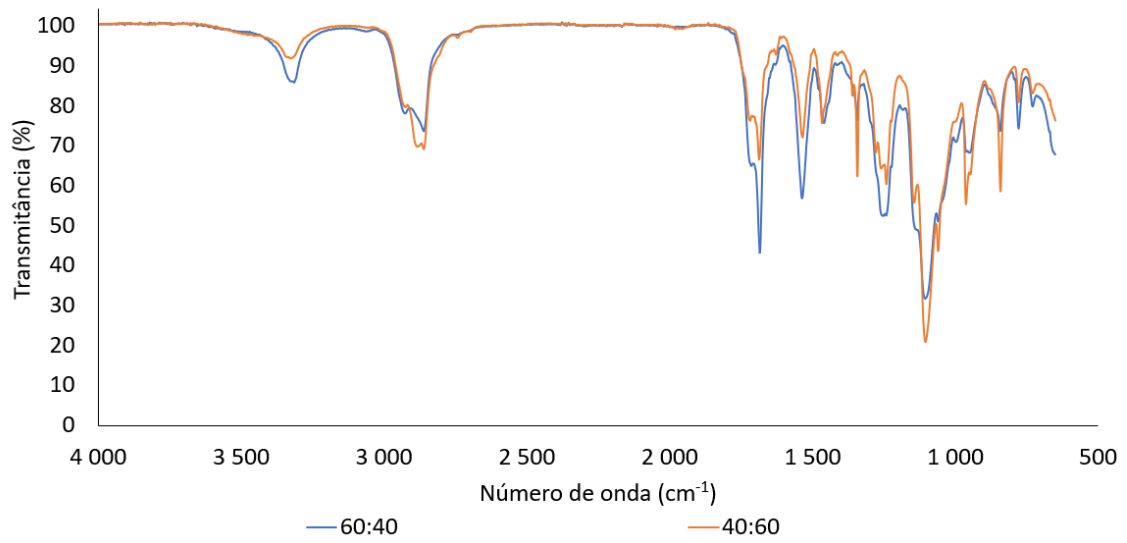


Figura 34 - Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU14 para as proporções 60:40 e 40:60 (Ext:(CO+PEG)).

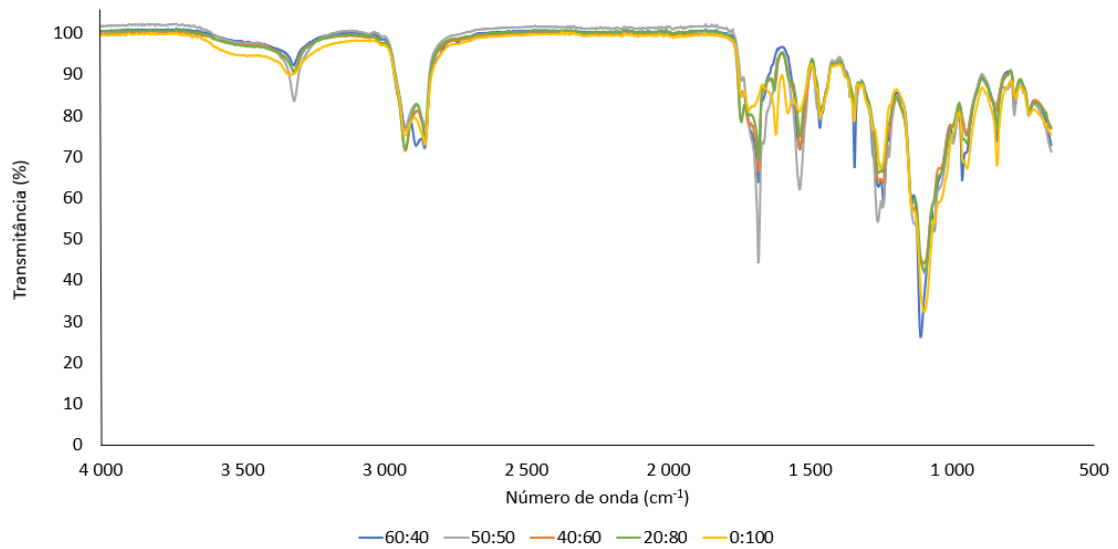


Figura 35 - Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU15 para as proporções 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 e 0:100 (Ext:(CO+PEG)).

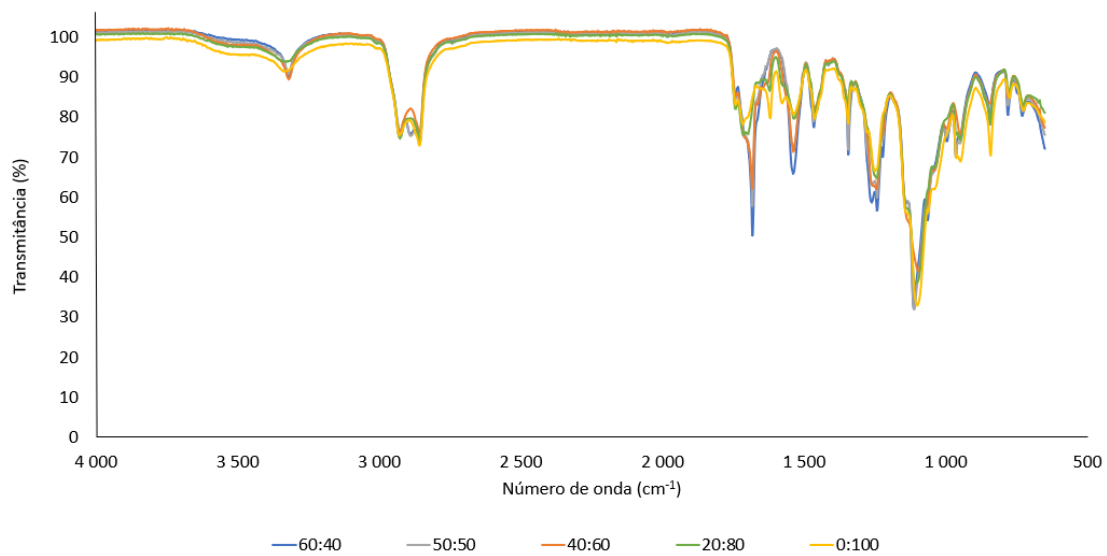


Figura 36 - Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU16 para as proporções 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 e 0:100 (Ext:(CO+PEG)).

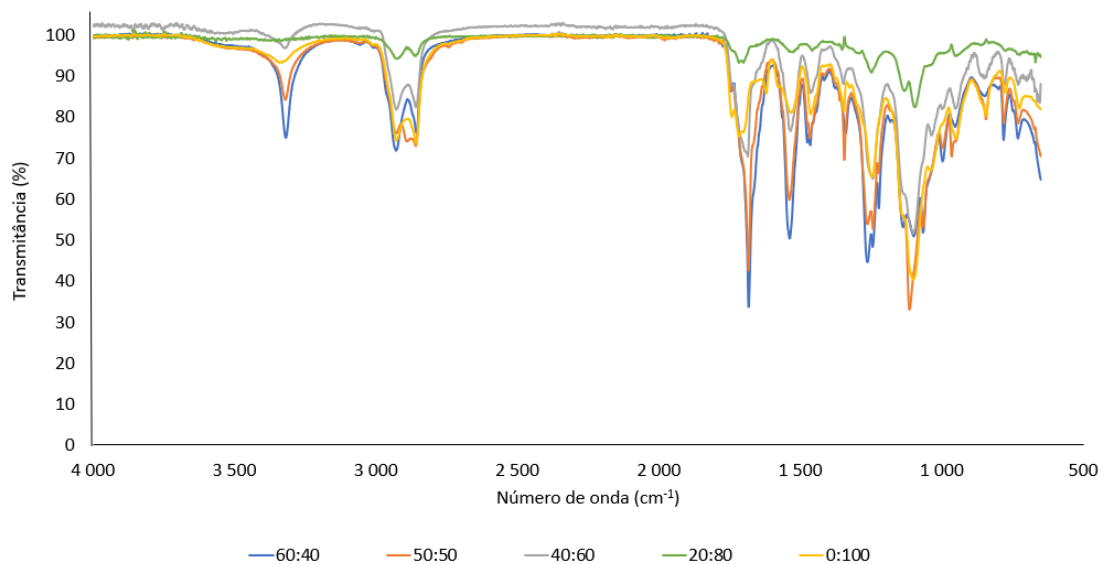


Figura 37 - Espectro de FTIR-ATR do poliuretano PU17 para as proporções 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 e 0:100 (Ext:(CO+PEG)).

A2. Termogramas (TGA)

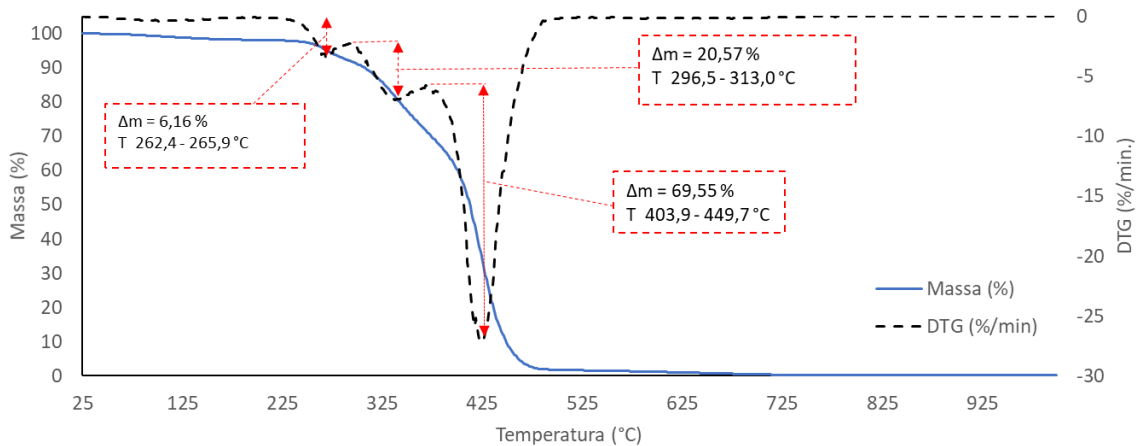


Figura 38 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU13, proporção 60:40.

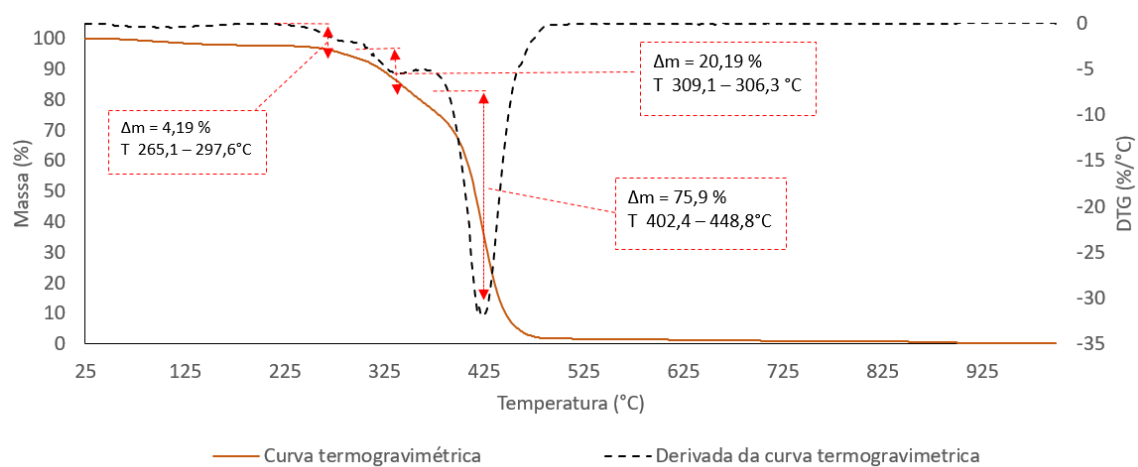


Figura 39- Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU13, proporção 40:60.

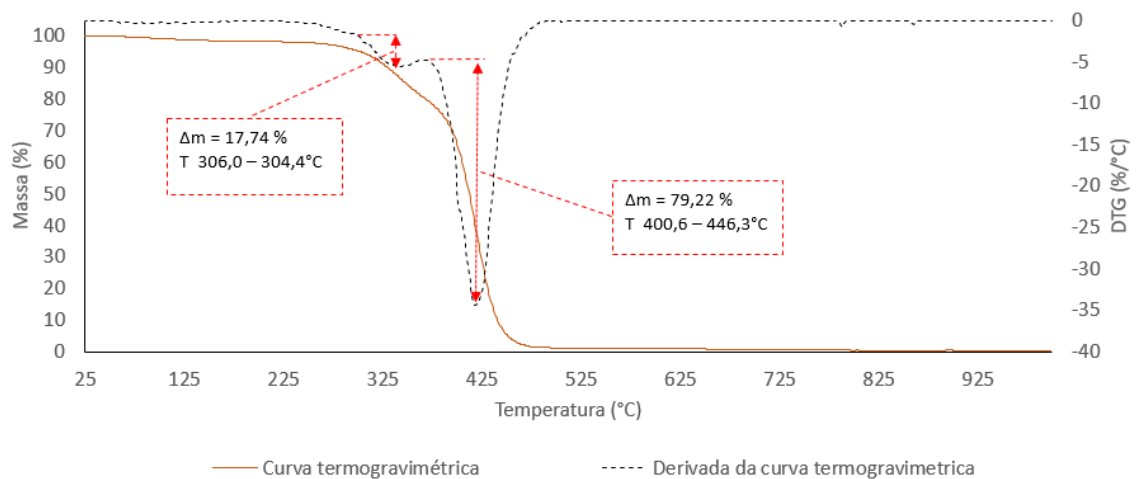


Figura 40 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU13, proporção 20:80.

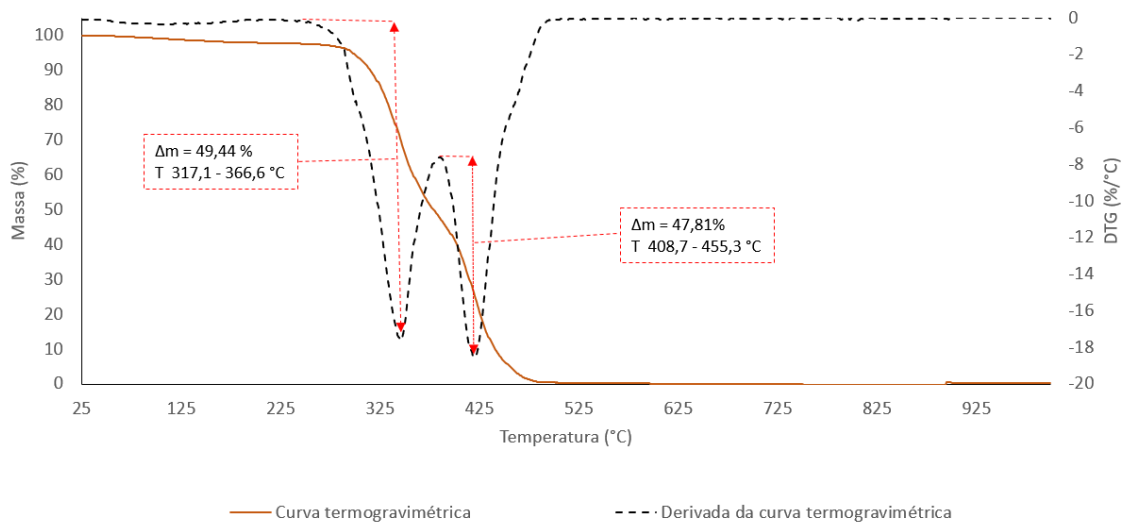


Figura 41 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 60:40.

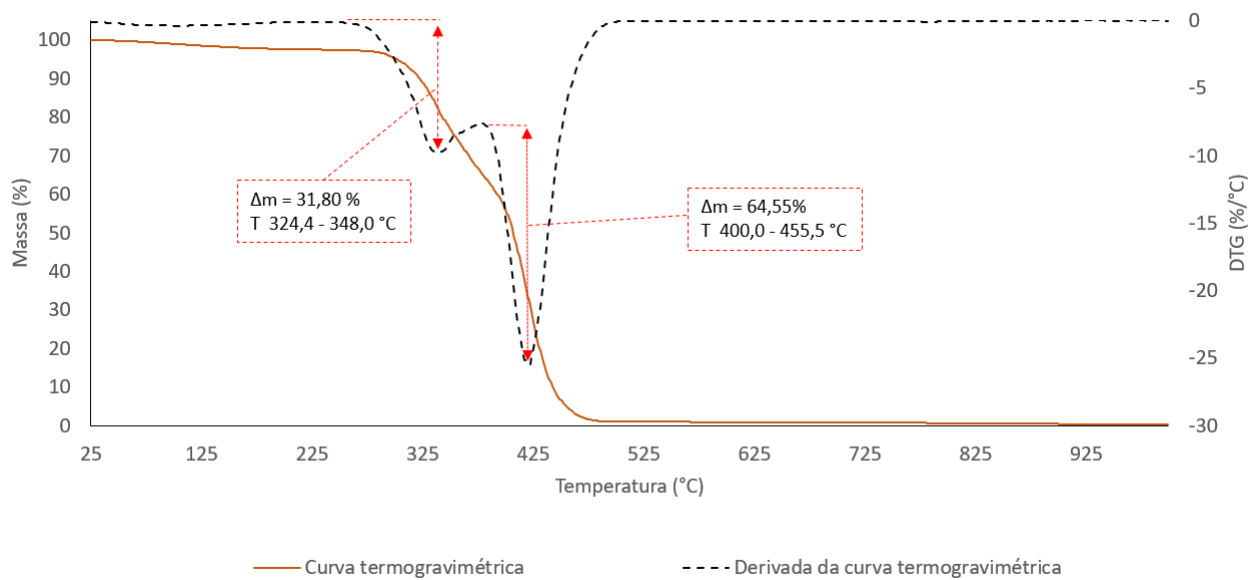


Figura 42 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 40:60.

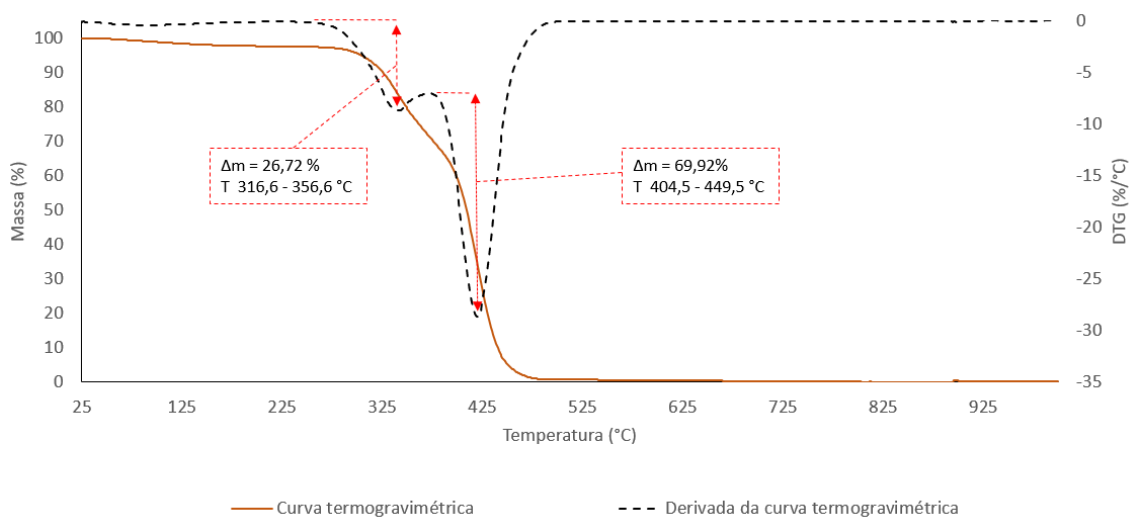


Figura 43 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 50:50.

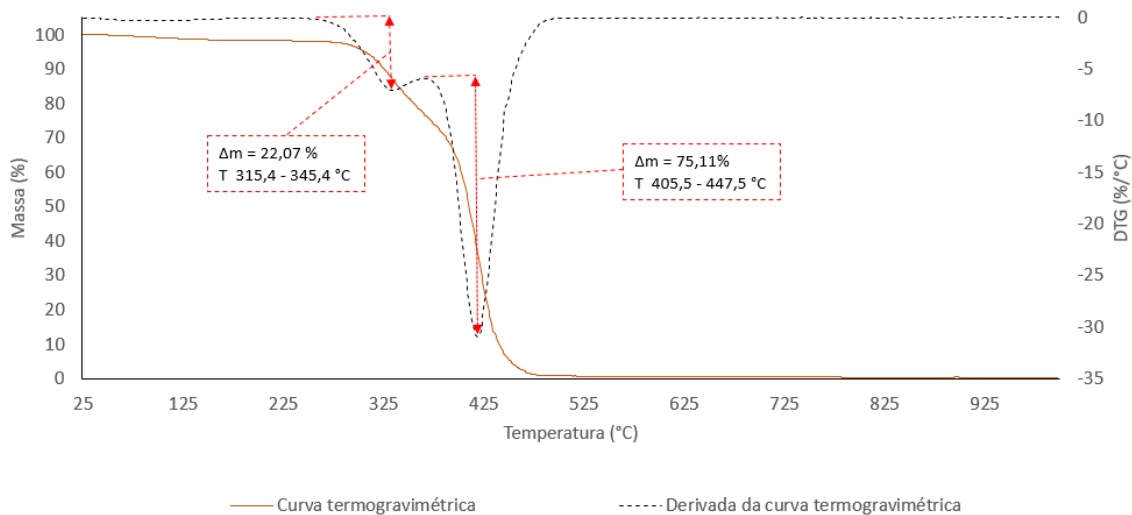


Figura 44 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 40:60.

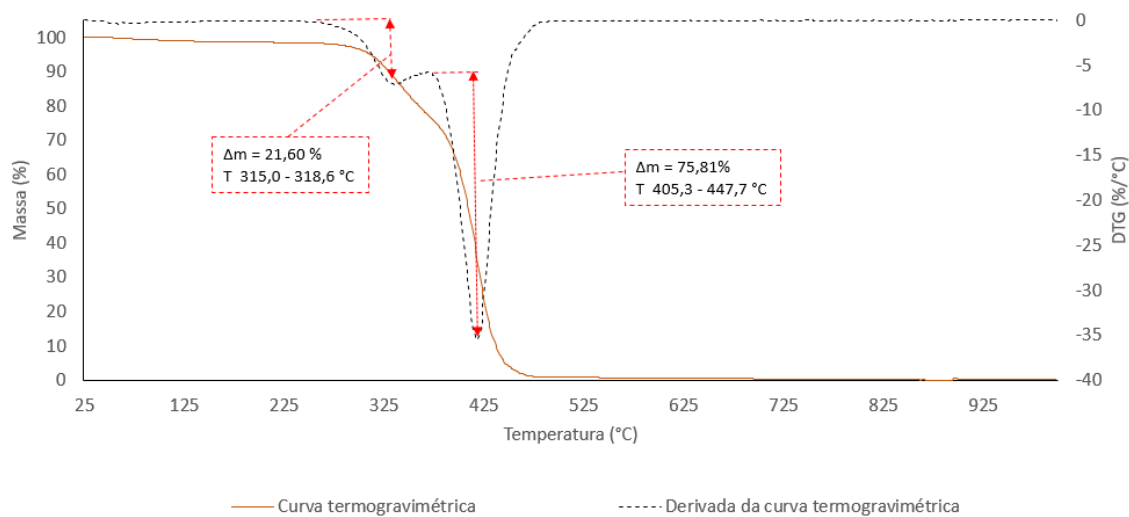


Figura 45 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 20:80.

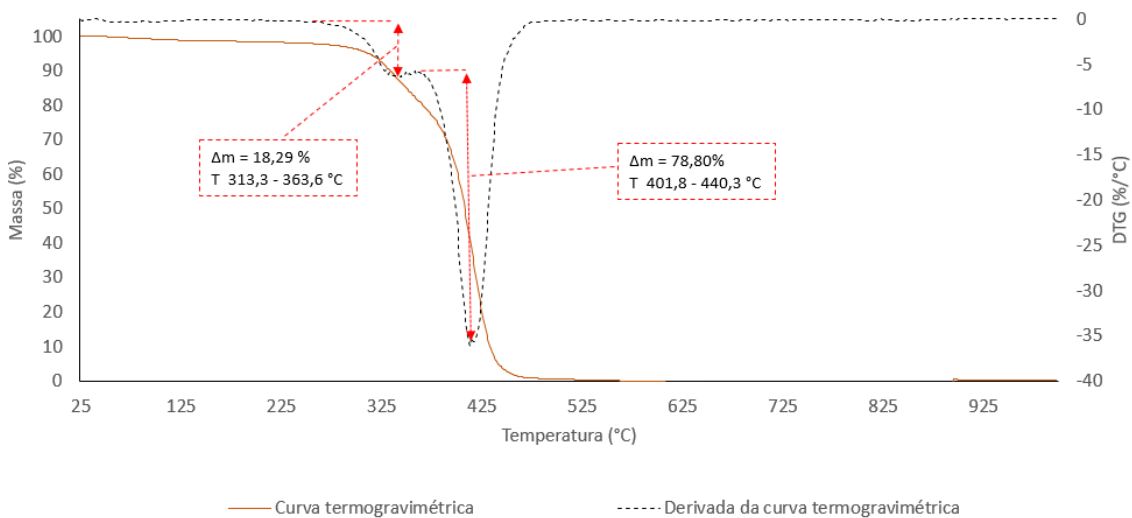


Figura 46 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU15, proporção 0:100.

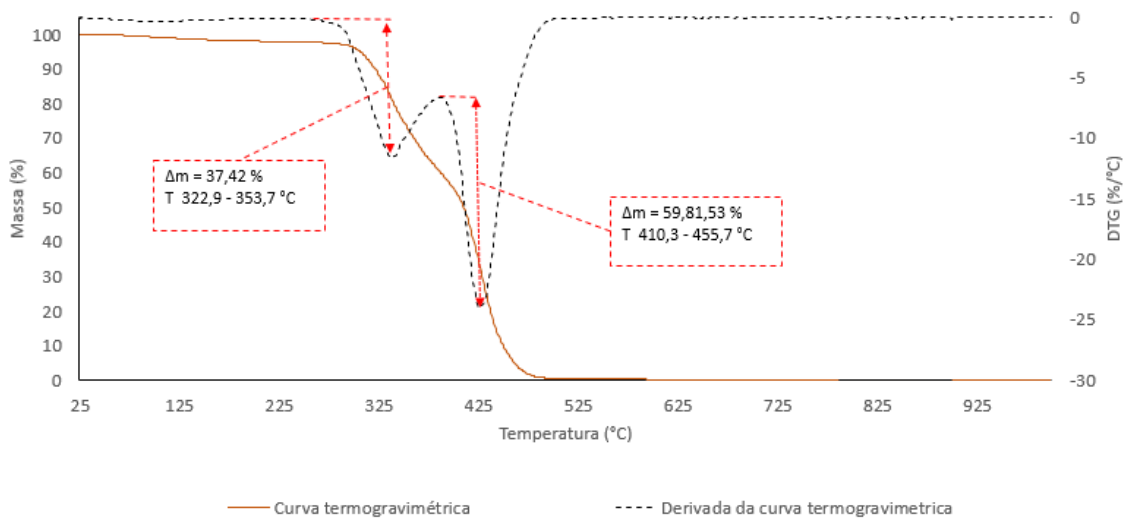


Figura 47 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 60:40.

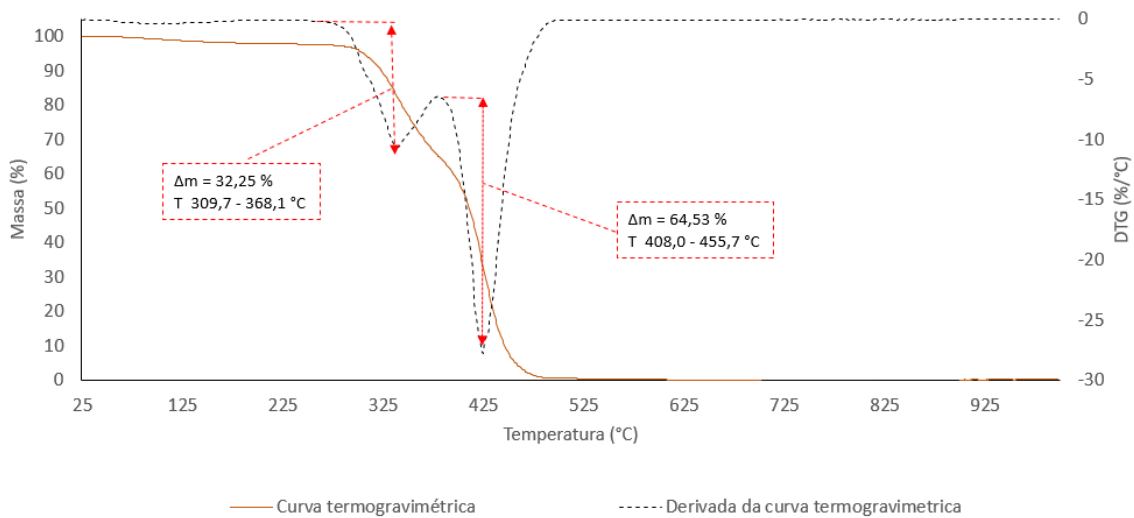


Figura 48 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 50:50.

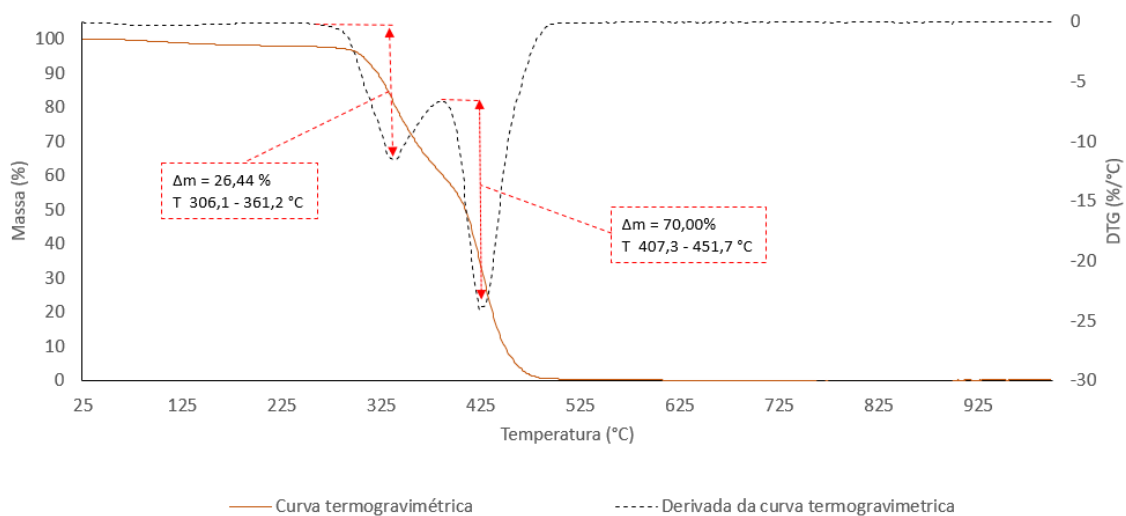


Figura 49 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 40:60.

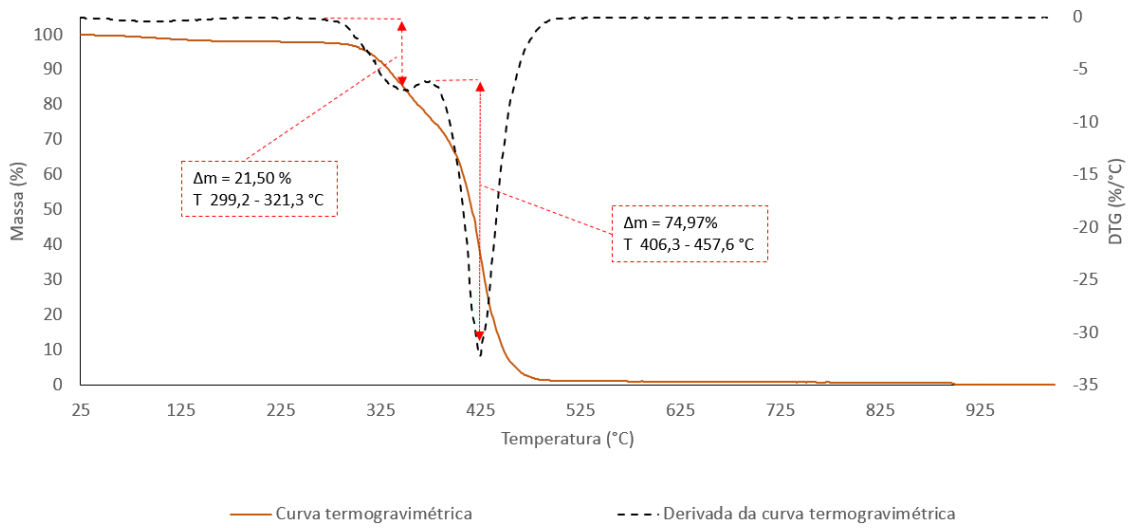


Figura 50 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 20:80.

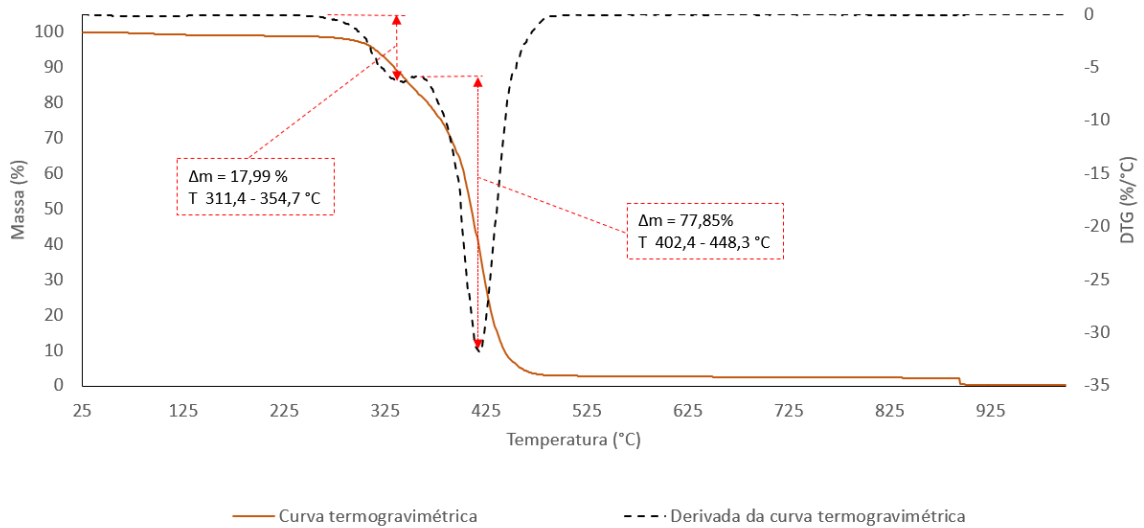


Figura 51 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU16, proporção 0:100.

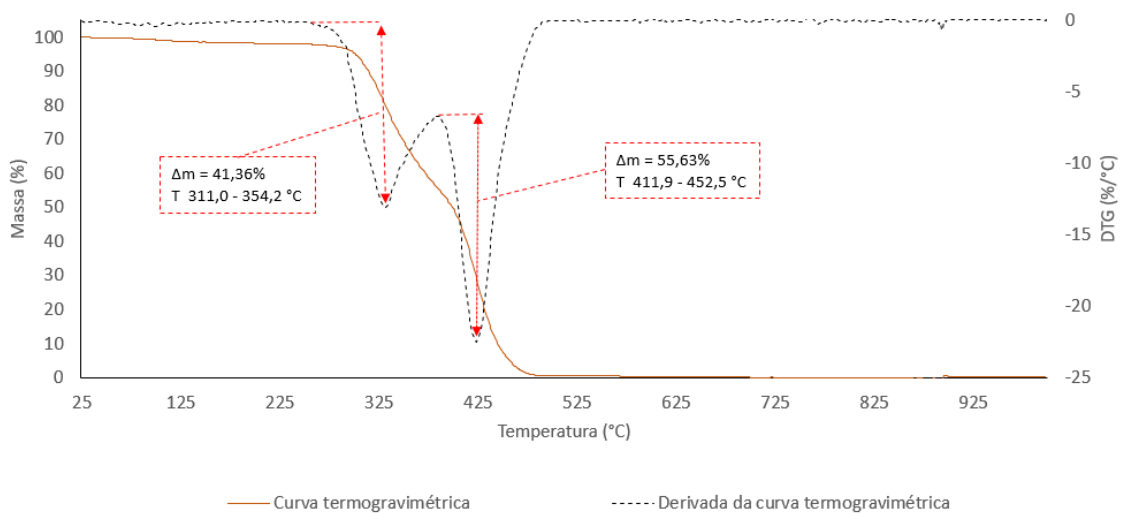


Figura 52 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 60:40.

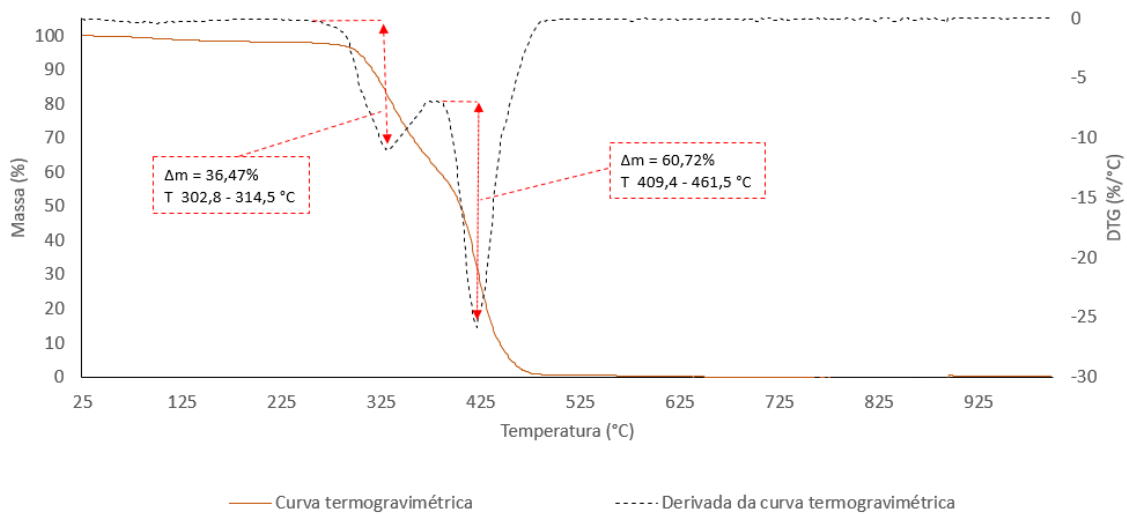


Figura 53 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 50:50.

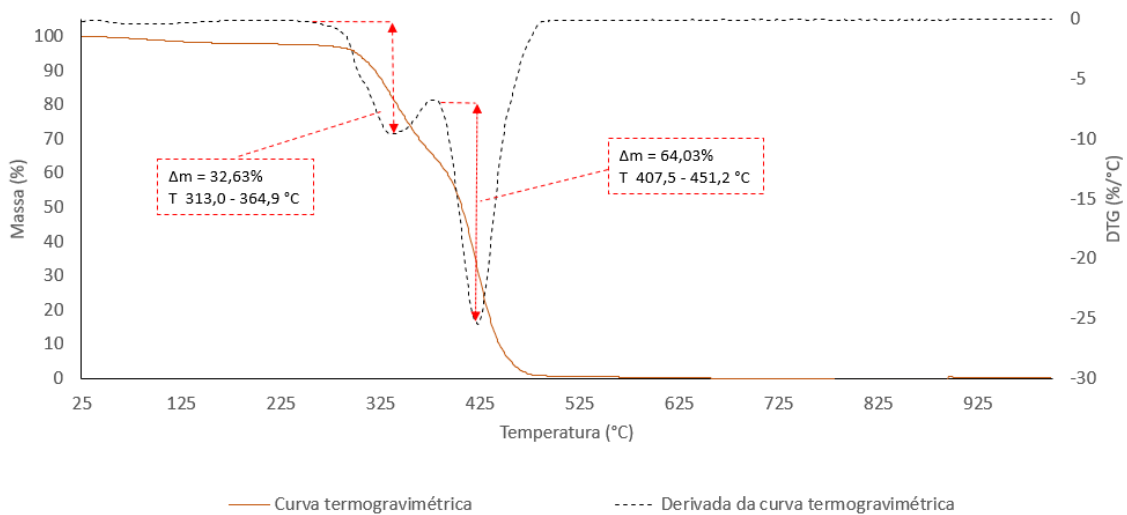


Figura 54 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 40:60.

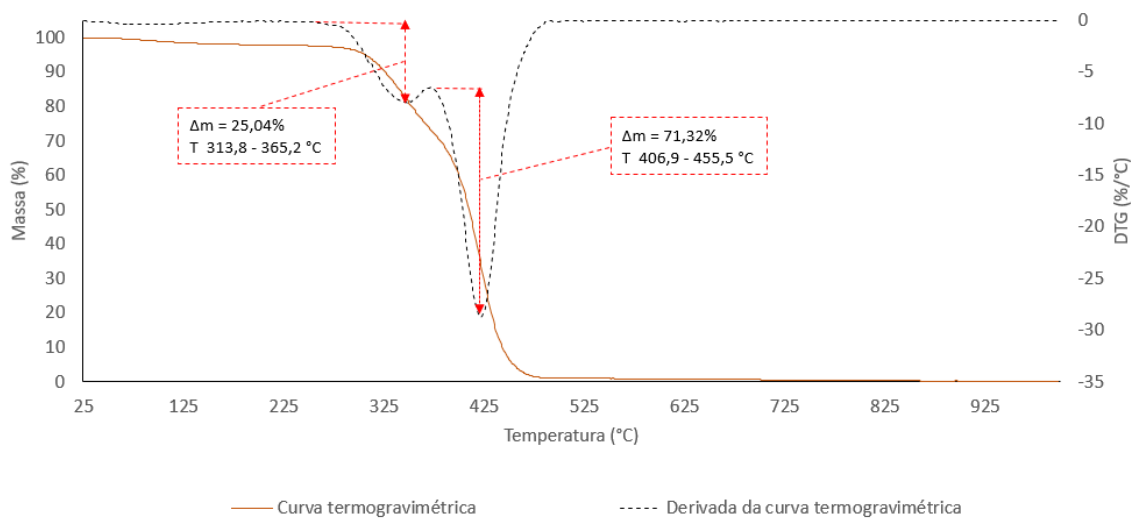


Figura 55 - Termogramas (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 20:80.

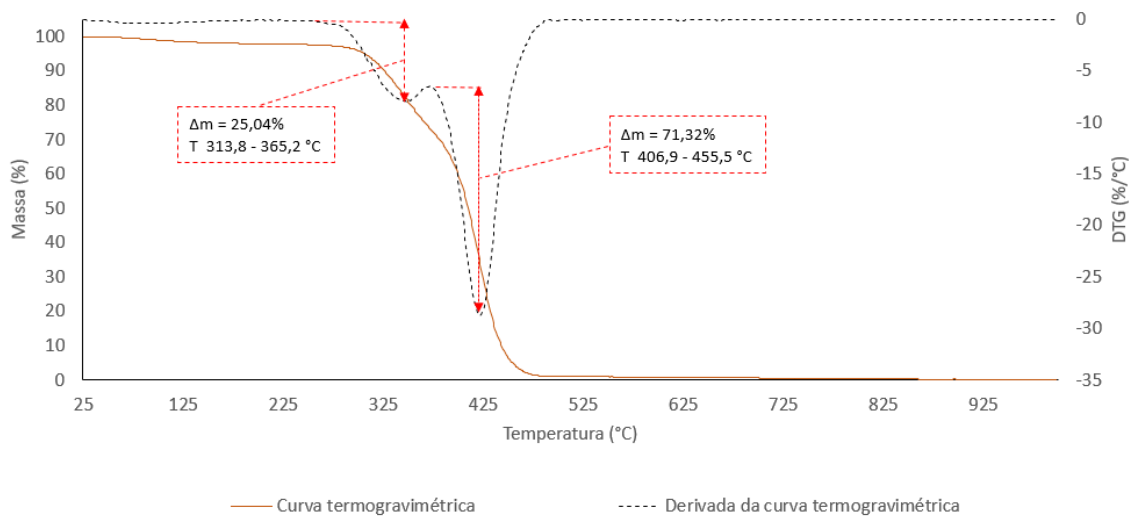


Figura 56 - Termograma (curvas TG e DTG) referente ao PU17, proporção 0:100.

A3. Curvas de DSC

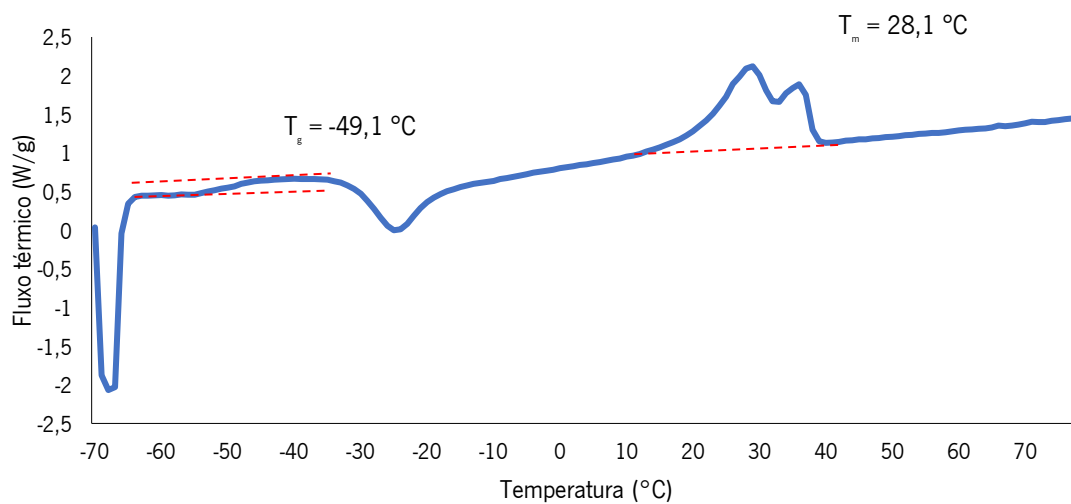


Figura 57 - Curva de DSC referente ao PU13 na proporção 40:60, segundo varrimento de aquecimento.

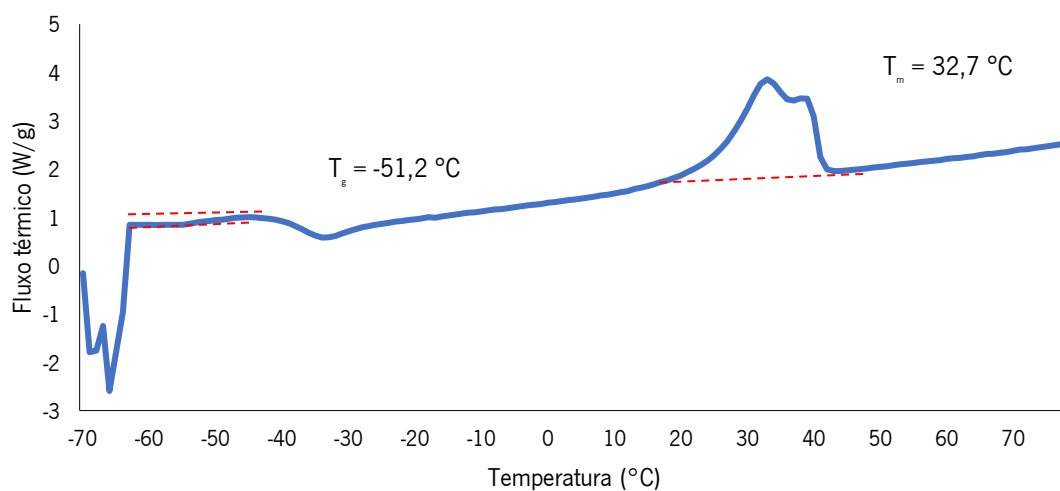


Figura 58 - Curva de DSC referente ao PU13 na proporção 20:80, segundo varrimento de aquecimento.

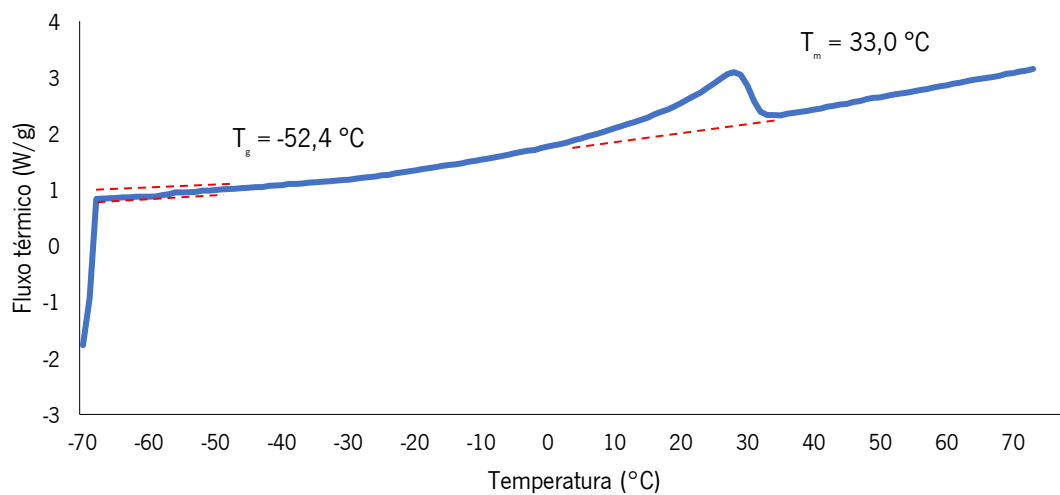


Figura 59 - Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 60:40, segundo varrimento de aquecimento.

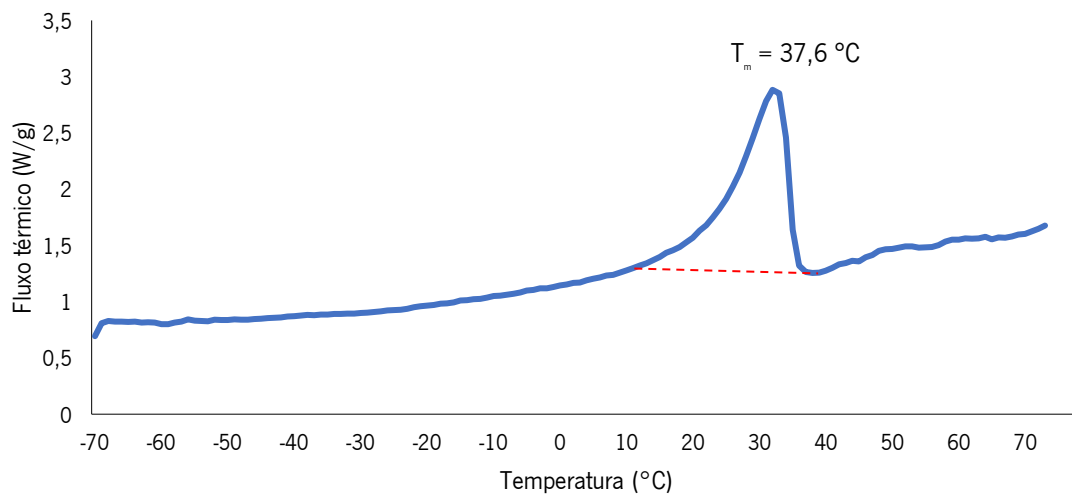


Figura 60 - Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 50:50, segundo varrimento de aquecimento.

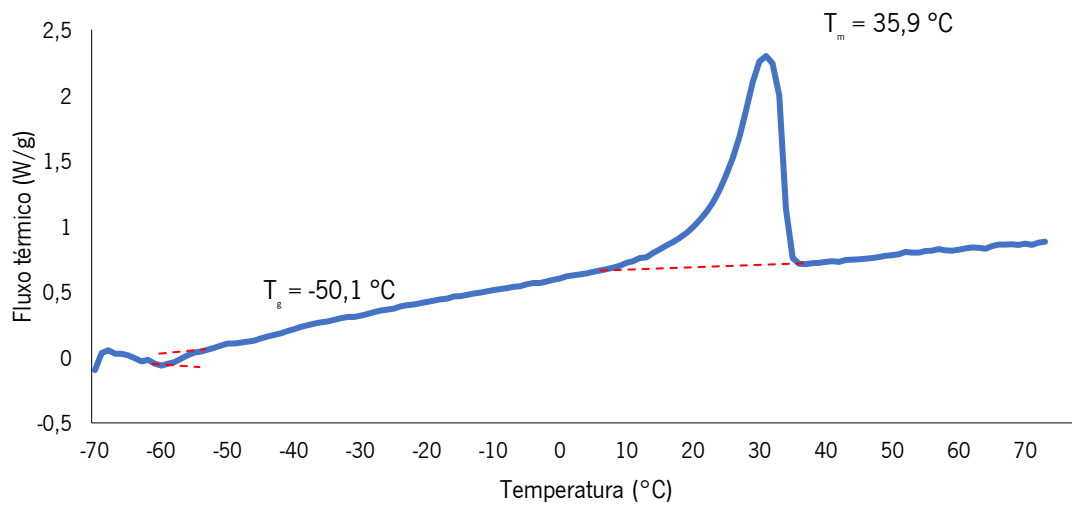


Figura 61 - Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 40:60, segundo varrimento de aquecimento.

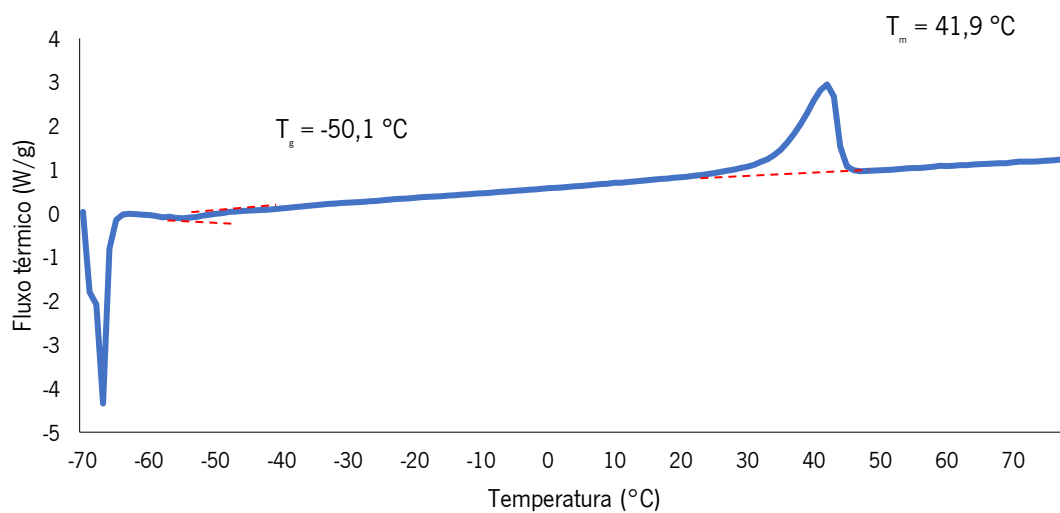


Figura 62 - Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 20:80, segundo varrimento de aquecimento.

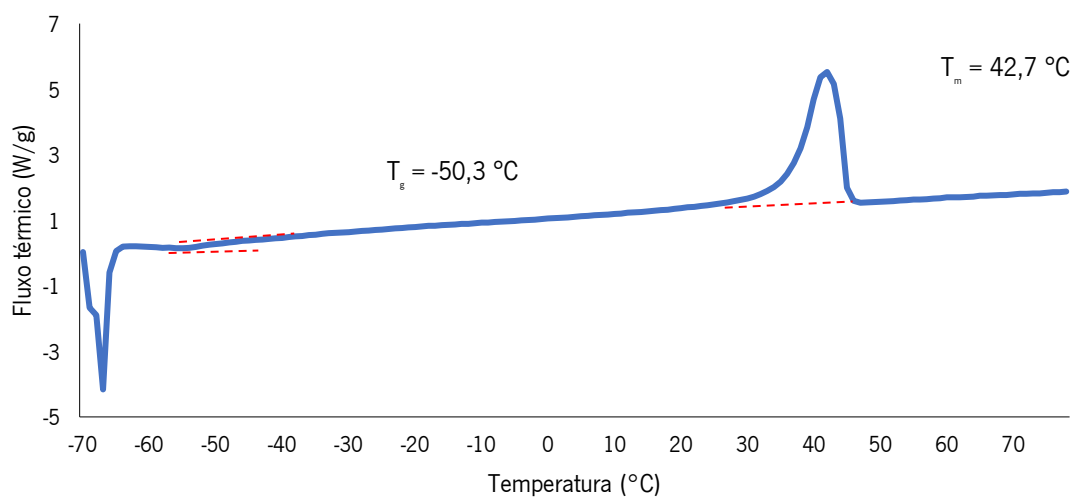


Figura 63 - Curva de DSC referente ao PU15 na proporção 0:100, segundo varrimento de aquecimento.

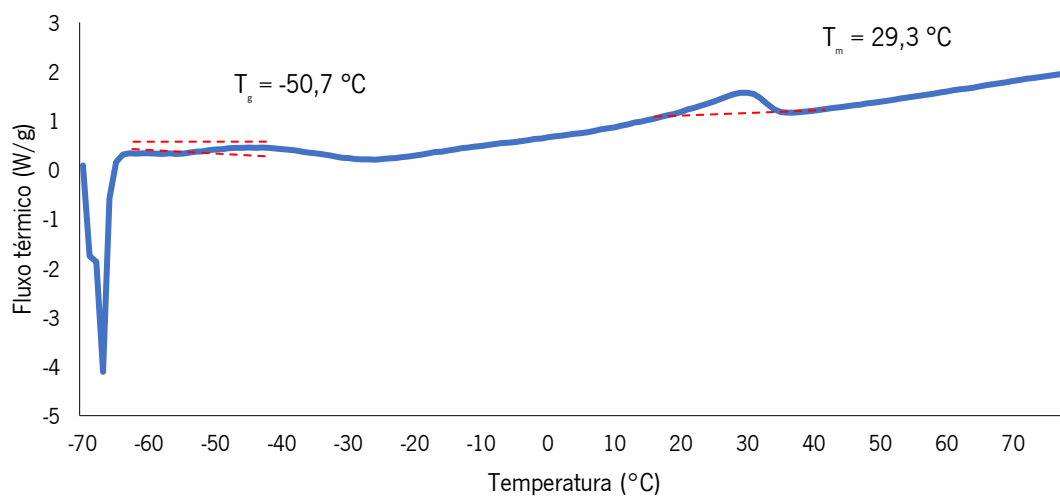


Figura 64 - Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 60:40, segundo varrimento de aquecimento.

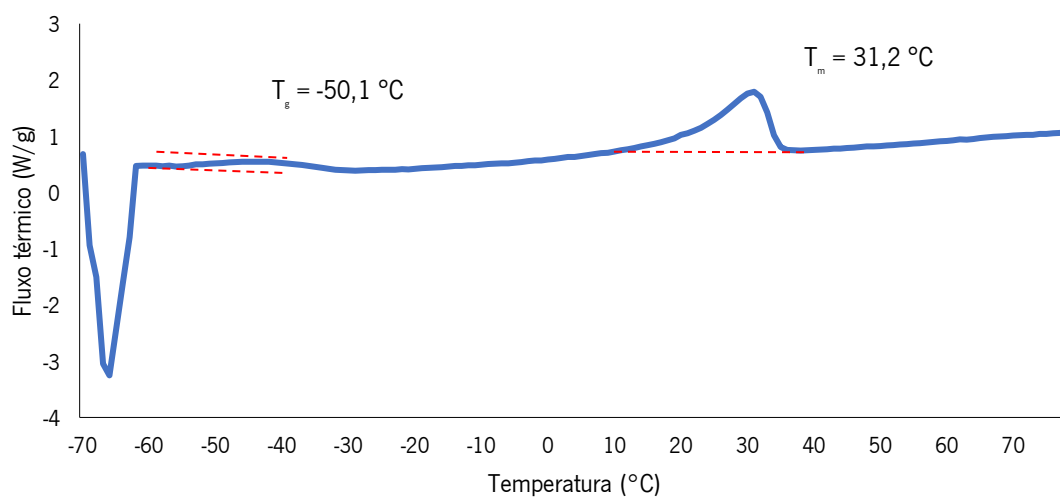


Figura 65 - Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 50:50, segundo varrimento de aquecimento.

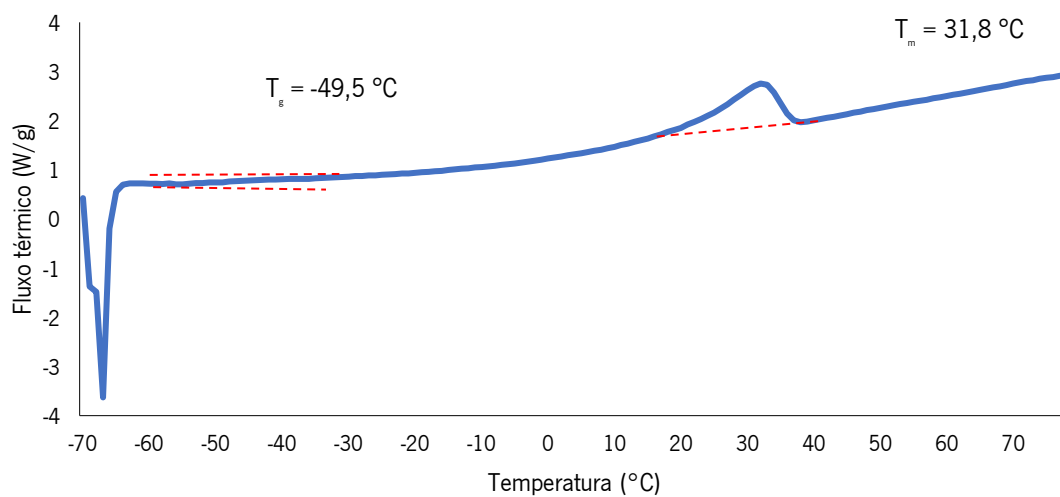


Figura 66 - Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 40:60, segundo varrimento de aquecimento.

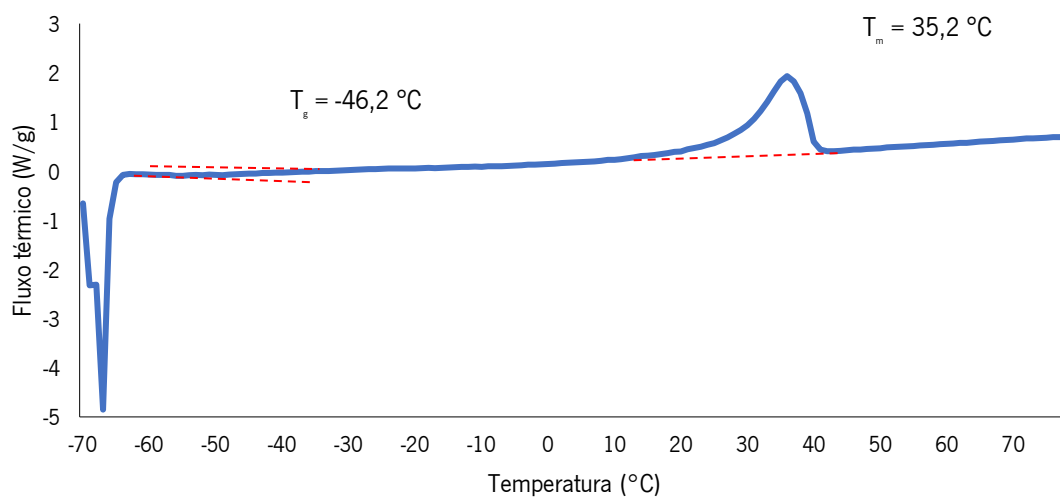


Figura 67 - Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 20:80, segundo varrimento de aquecimento.

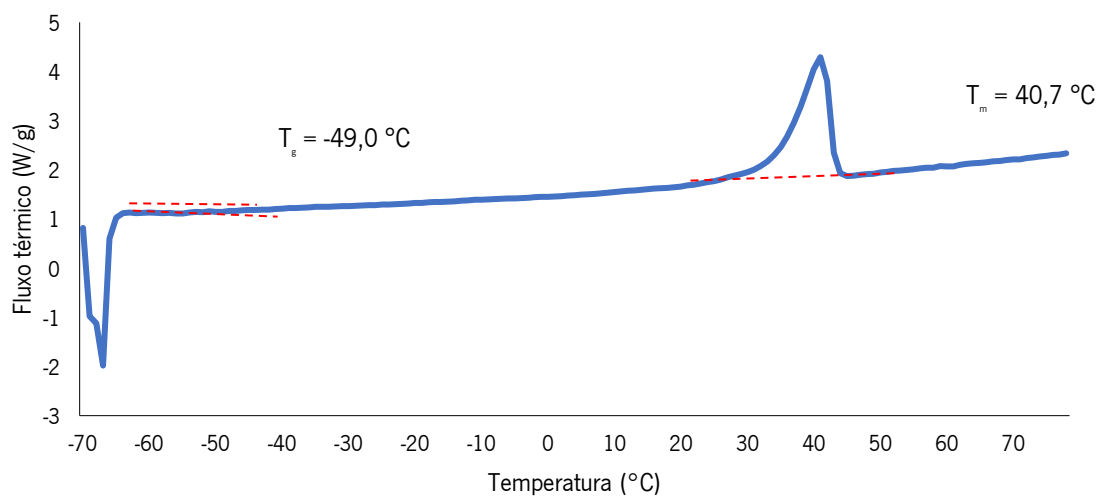


Figura 68 - Curva de DSC referente ao PU16 na proporção 0:100, segundo varrimento de aquecimento.

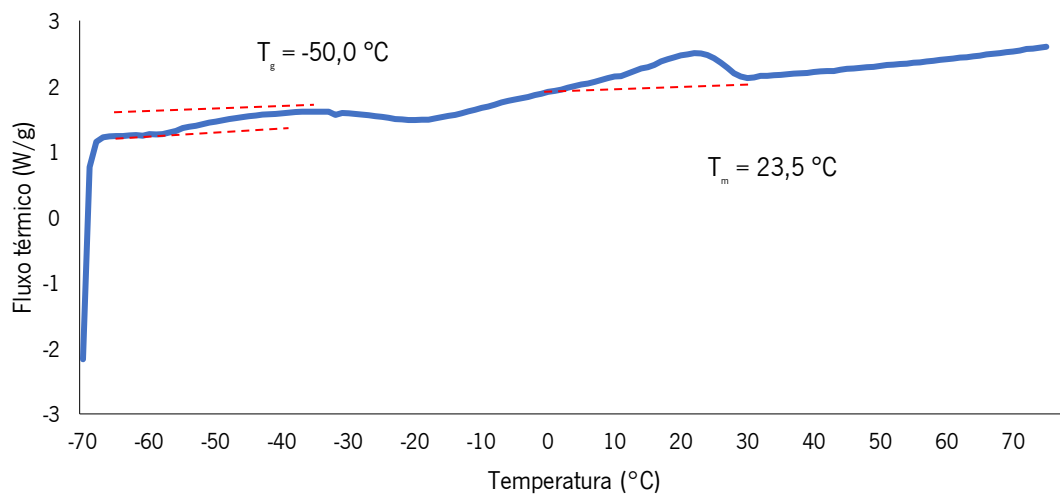


Figura 69 - Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 60:40, segundo varrimento de aquecimento.

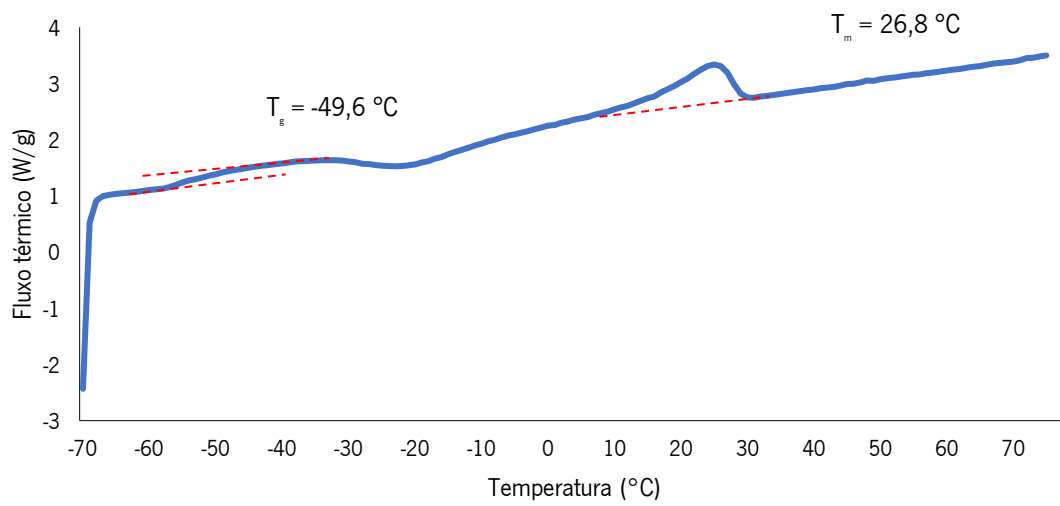


Figura 70 - Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 50:50, segundo varrimento de aquecimento.

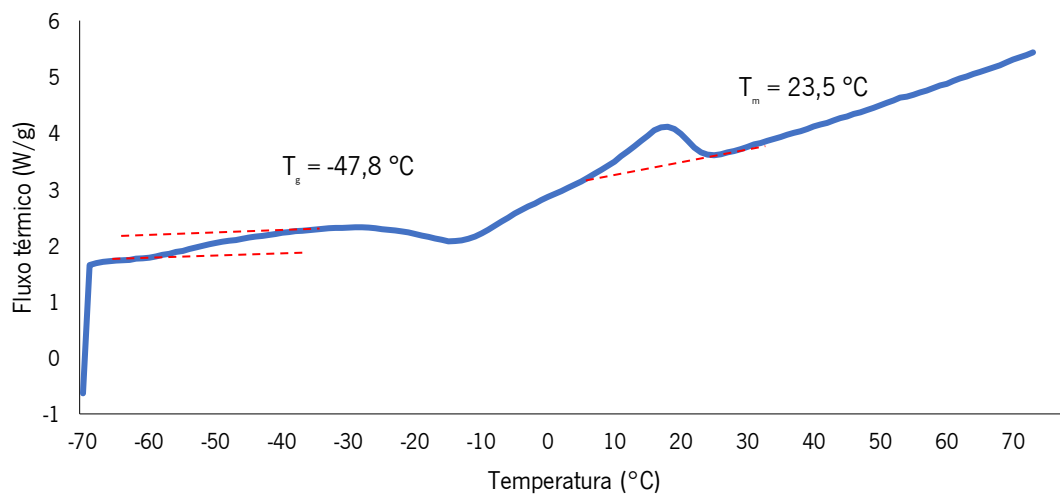


Figura 71 - Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 40:60, segundo varrimento de aquecimento.

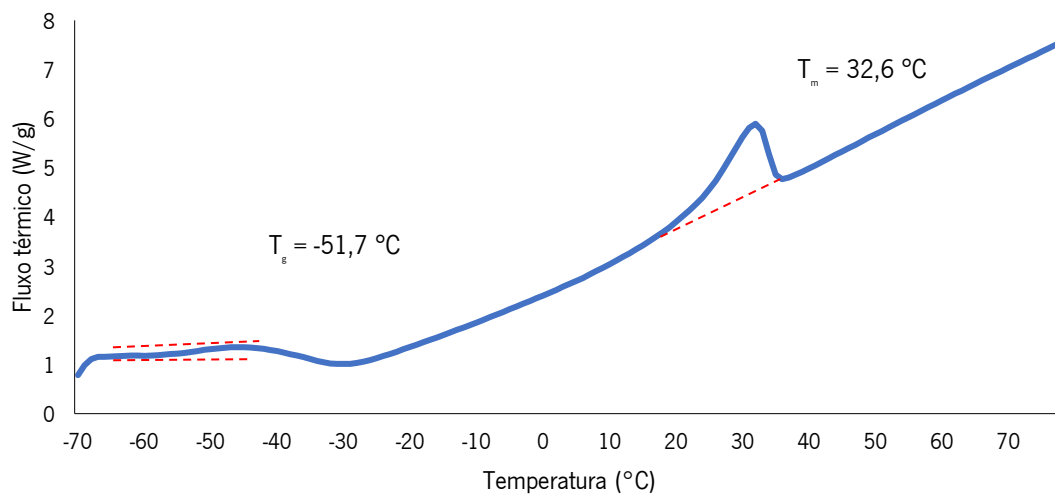


Figura 72 - Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 20:80, segundo varrimento de aquecimento.

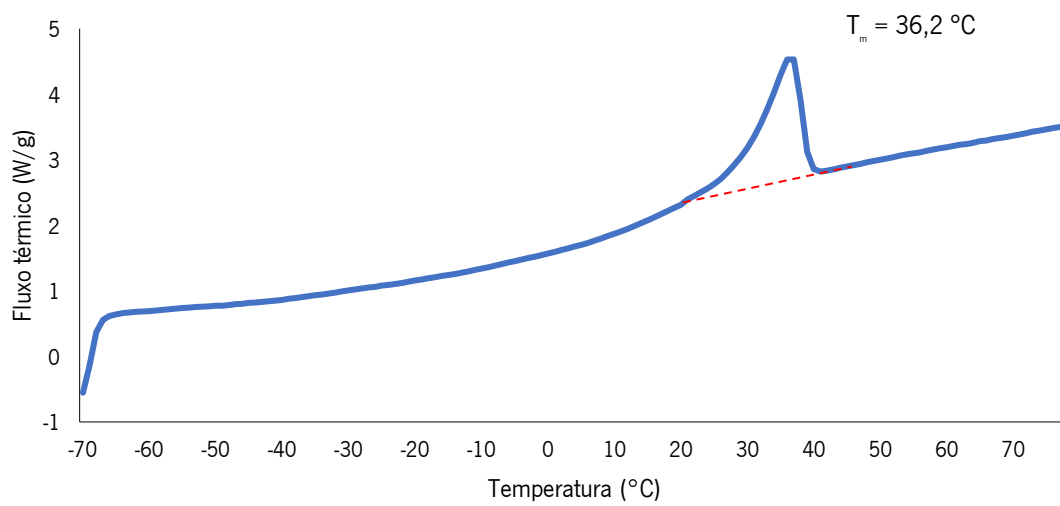


Figura 73 - Curva de DSC referente ao PU17 na proporção 0:100, segundo varrimento de aquecimento.