



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS FRÁGEIS COM A INSERÇÃO DE UMA  
SEGUNDA FASE POLIMÉRICA DOTADA DE MEMÓRIA DE FORMA

Autor: Giuliano Siniscalchi Martins

Orientador: Dr. Rodrigo Lambert Oréfice

Coorientadora: Dra. Iaci Miranda Pereira

Março/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Giuliano Siniscalchi Martins

TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS FRÁGEIS COM A INSERÇÃO DE UMA  
SEGUNDA FASE POLÍMÉRICA DOTADA DE MEMÓRIA DE FORMA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientador: Dr. Rodrigo Lambert Oréfica  
Coorientadora: Dra. Iaci Miranda Pereira

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2015

M386t

Martins, Giuliano Siniscalchi.

Tenacificação de polímeros frágeis com a inserção de uma segunda fase polimérica dotada de memória de forma [manuscrito] /Giuliano Siniscalchi Martins. - 2015.

xix, 152 f., enc.: il.

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice.

Coorientadora: Iaci Miranda Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografias.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses.  
3. Polímeros - Teses. I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968-. II. Pereira, Iaci Miranda. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.  
IV. Título.

CDU: 669(043)

## AGRADECIMENTOS

À DEUS pela vida, presença e amor que me fortalecem e proporcionam fé.

À minha mãe, pelo seu amor incondicional, companheirismo e incentivo.

Ao Carlito, pela bondade.

Ao meu amigo e compadre Alberto Mol pelos anos de amizade e companheirismo.

Ao Jean pela amizade de longos anos.

A minha esposa Luciene, pelo amor, carinho e companheirismo.

As minhas filhas Mariana e Júlia (no forninho).

Ao grande professor e orientador Dr Rodrigo Lambert Oréfice, pela oportunidade, orientação e incentivo.

A Dra. Iaci Pereira Miranda pelos questionamentos que me serviram de estímulo.

A Dra. Eliane Ayres (carinhosamente, “Lili”) pela imensa disposição a ajudar.

Ao “garoto Nicolas”, pela ajuda, conhecimento e discussões ofertadas.

A Cida e ao Nelson por estarem sempre pronto a atender nossas demandas.

A todos meus colegas de laboratório que de alguma forma colaboraram com meu crescimento.

Ao IFMG, FAPEMIG, CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro e institucional.

À UFMG e ao PPGEM pela oportunidade.

“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada.

Caminhando e semeando, no fim terás o que colher”.

Cora Coralina

## Sumário

Sumário .....	iv
Lista de Figuras .....	ix
Lista de Tabelas .....	xvi
Lista de Abreviações.....	xviii
Resumo .....	i
Abstract .....	ii
1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	4
3. Revisão Bibliográfica .....	5
3.1 Materiais com Memória de Forma .....	5
3.2 Polímeros com Memória de Forma .....	8
3.3 Mecanismos de Memória de Forma em Polímeros .....	9
3.4 Poliuretano com Memória de Forma .....	14
3.5 Poliestireno (PS) .....	17
3.6 Blendas .....	19
3.7 Referências.....	20
4 Influência do meio nas propriedades de poliuretanos com memória de forma (PU/MF): síntese por dispersão aquosa e em solvente (tetrahidrofurano - THF). .....	25
4.1 Resumo .....	25
4.2 Introdução.....	25
4.3 Materiais e métodos.....	28
4.3.1 Síntese de poliuretano .....	28
4.3.2 Espectroscopia infravermelho .....	30
4.3.3 Difração de raios-X (DRX).....	31
4.3.4 Espalhamento estático de luz (SLS).....	31
4.3.5 Comportamento reológico das reações.....	31
4.3.6 Microscopia de força atômica (AFM) .....	32

4.3.7	Análise térmica - Termogravimetria (TG) .....	32
4.3.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	33
4.3.9	Análise dinâmico mecânica (DMA).....	33
4.3.10	Ensaio mecânico de tração .....	33
4.3.11	Ciclo de memória .....	34
4.4	Resultados e discussão .....	36
4.4.1	Espectroscopia infravermelho .....	36
4.4.2	Difração de raios-X (DRX).....	44
4.4.3	Espalhamento estático de luz (SLS).....	45
4.4.4	Comportamento reológico .....	46
4.4.5	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	48
4.4.6	Análise térmica - Termogravimetria (TG) .....	53
4.4.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	56
4.4.8	Análise dinâmico mecânica (DMA).....	59
4.4.9	Ensaio mecânico de tração .....	61
4.4.10	Ciclo de Memória de Forma .....	63
4.5	Conclusões .....	64
4.6	Referências.....	66
5	Incorporação de poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA) em poliuretanos com memória de forma (PU/MF) .....	70
5.1	Resumo .....	70
5.2	Introdução.....	70
5.3	Materiais e Métodos.....	72
5.3.1	Produção de amostras .....	72
5.3.2	Espectroscopia Infravermelho .....	73
5.3.3	Ressonância magnética nuclear (RMN) .....	74
5.3.4	Difração de raios-X em alto ângulo (DRX) .....	74
5.3.5	Espalhamento Estático de Luz (SLS).....	74
5.3.6	Análise Térmica-Termogravimetria .....	75
5.3.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	75

5.3.8	Análise Dinâmico Mecânica (DMA) .....	75
5.3.9	Ensaio mecânico de tração .....	76
5.3.10	Ciclo de memória .....	76
5.4	Resultados e discussão .....	78
5.4.1	Espectroscopia Infravermelho .....	78
5.4.2	Ressonância magnética nuclear .....	85
5.4.3	Difração de raios-X .....	88
5.4.4	Espalhamento Estático de Luz (SLS) .....	89
5.4.5	Análise Térmica: Termogravimetria .....	90
5.4.6	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	92
5.4.7	Análise Dinâmico Mecânica (DMA) .....	94
5.4.8	Ensaio mecânico de tração .....	96
5.4.9	Ciclo de Memória .....	98
5.5	Conclusão .....	99
5.6	Referências .....	100
6	Efeito da adição de uma segunda fase dotada de memória de forma no comportamento mecânico de polímeros frágeis: Blendas de poliestireno (PS) e poliuretano com memória de forma (PU/MF) .....	102
6.1	Resumo .....	102
6.2	Introdução .....	103
6.3	Materiais e métodos .....	104
6.3.1	Síntese de poliuretano com memória de forma e produção de blendas 104	
6.3.2	Espectroscopia infravermelho .....	105
6.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	105
6.3.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	105
6.3.5	Análise dinâmico mecânica (DMA) .....	106
6.3.6	Ensaio mecânicos de tração .....	106
6.3.7	Resistência ao Impacto .....	106
6.4	Resultados e discussão .....	108

6.4.1	Espectroscopia infravermelho .....	108
6.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	111
6.4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	114
6.4.4	Análise dinâmico mecânica (DMA).....	118
6.4.5	Ensaio mecânico de tração .....	121
6.4.6	Resistência ao impacto .....	123
6.5	Conclusões .....	125
6.6	Referências.....	126
7	Efeito da adição de uma segunda fase dotada de memória de forma no comportamento mecânico de polímeros frágeis: Blendas de poliestireno (PS) e poliuretano com memória de forma (PU/MF) compatibilizadas com poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA).....	128
7.1	Resumo .....	128
7.2	Introdução.....	128
7.3	Materiais e métodos.....	130
7.3.1	Síntese de poliuretano e produção das blendas.....	130
7.3.2	Espectroscopia infravermelho .....	131
7.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	131
7.3.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	131
7.3.5	Análise dinâmico mecânica (DMA).....	132
7.3.6	Resistencia ao Impacto.....	132
7.4	Resultados e discussão .....	133
7.4.1	Espectroscopia infravermelho .....	133
7.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	134
7.4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	138
7.4.4	Análise dinâmico mecânica (DMA).....	141
7.4.5	Resistência ao Impacto.....	146
7.5	Conclusões .....	147
7.6	Referências.....	148
8	Conclusões.....	149

9	Sugestões de Trabalhos Futuros .....	151
	DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR: .....	152

## Lista de Figuras

Figura 3-1- Divisão em grupos dos materiais com resposta a estímulo (Sun et al., 2012).....	6
Figura 3-2- Mecanismo molecular do efeito de memória termicamente induzido. $T_{trans}$ = temperatura de transição dos segmentos comutadores (Behl e Lendlein, 2007).....	10
Figura 3-3- Efeito de memória de forma em polímeros: Tensão (força normalizada), x Temperatura x Deformação (Liu et al., 2007). .....	11
Figura 3-4- Descrição do efeito memória através das variáveis: módulo de Young (E) x Temperatura (Kim et al., 1996).....	12
Figura 3-5- Reação típica para obtenção de um PU.....	14
Figura 3-6- Representação esquemática da estrutura primária de um poliuretano segmentado (Pereira, 2010).....	15
Figura 3-7- Estrutura de uma unidade de repetição típica de PU com memória de forma (Kim et al., 1998).....	16
Figura 3-8- Unidade de repetição do PS (Bicalho, 2006).....	17
Figura 4-1- Montagem utilizada para síntese do PU/MF.....	28
Figura 4-2- Etapas da reação de síntese de PU em dispersão aquosa (Coutinho et al., 2000).....	30
Figura 4-3- Ciclo termomecânico de memória de forma. ....	34
Figura 4-4- Espectros de infravermelho de amostras de PU/MF <sub>AGUA</sub> e PU/MF <sub>THF</sub> . ....	36

Figura 4-5- Deconvolução das bandas de estiramento primário do grupo N-H (Figuras A e B) e do grupo C=O (Figuras C e D).....	39
Figura 4-6- Deconvolução dos picos correspondentes a fase cristalina ( $1190\text{cm}^{-1}$ ) e amorfa ( $1160\text{cm}^{-1}$ ): (A) PU/MF <sub>AGUA</sub> e (B) PU/MF <sub>THF</sub> . ....	41
Figura 4-7- Evolução da cristalinidade com a temperatura das amostras de PU: Espectros dos picos correspondentes a fase cristalina ( $1190\text{cm}^{-1}$ ) e amorfa ( $1160\text{cm}^{-1}$ ): (A) PU/MF <sub>AGUA</sub> ; (B) PU/MF <sub>THF</sub> ; (C) variação do índice de cristalinidade, $\alpha_{FTIR}$ , com a temperatura.....	43
Figura 4-8- Padrões de difração de raios-x obtidos das amostras de PU. ....	44
Figura 4-9- Deconvolução dos picos obtidos no ensaio de difração de raios-X: (A) PU/MF <sub>AGUA</sub> e (B) PU/MF <sub>THF</sub> . ....	45
Figura 4-10 - Viscosidade: (A) PU/MF <sub>AGUA</sub> e (B) PU/MF <sub>THF</sub> .....	47
Figura 4-11- Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PU/MF <sub>AGUA</sub> obtidas no modo de contato intermitente para determinação de fase e topografia (área de $13\mu\text{m} \times 13\mu\text{m}$ ): (A) modo de fase; (B) modo de topografia (C) perfil morfológico tridimensional de fase (D) perfil morfológico tridimensional de topografia. ....	49
Figura 4-12- Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PU/MF <sub>AGUA</sub> obtidas no modo de contato intermitente para determinação de fase e topografia (área de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ): (A) modo de fase; (B) modo de topografia (C) perfil morfológico tridimensional de fase (D) perfil morfológico tridimensional de topografia. ....	50
Figura 4-13- Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PU/MF <sub>THF</sub> obtidas no modo de contato intermitente para determinação de fase e topografia (área de $0,63\mu\text{m} \times 0,63\mu\text{m}$ ): (A) modo de fase; (B) modo de topografia (C) perfil morfológico tridimensional de fase (D) perfil morfológico tridimensional de topografia. ....	51
Figura 4-14- Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PU/MF <sub>THF</sub> obtidas no modo de contato intermitente para determinação de topografia de superfície (área de	

13 $\mu$ m x 13 $\mu$ m): (A) imagem modo de superfície (B) perfil morfológico tridimensional de topografia. ....	52
Figura 4-15- Curva de TG do PCL (policaprolactona diol).....	53
Figura 4-16-Curvas de TG das amostras de PU's: (A) PU/MF <sub>AGUA</sub> e (B) PU/MT <sub>THF</sub> .....	54
Figura 4-17 - Curvas de DSC obtidas de PUs durante o aquecimento e resfriamento: A) PU/MF <sub>THF</sub> aquecimento; B) PU/MF <sub>AGUA</sub> aquecimento; C) PU/MF <sub>THF</sub> resfriamento; D) PU/MF <sub>AGUA</sub> resfriamento. ....	57
Figura 4-18- Ensaio de envelhecimento realizado em um período de 10 dias com amostras de PU: (A) PU/MF <sub>AGUA</sub> , (B) PU/MF <sub>THF</sub> . ....	58
Figura 4-19- Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA. ....	59
Figura 4-20- Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA. ..	60
Figura 4-21: Curvas da tangente de delta ( $\tan\delta$ , fator de perda) obtidas a partir dos ensaios de DMA. ....	61
Figura 4-22- Curvas típicas de ensaio de tração apresentadas pelas amostras de PU (PU/MF <sub>AGUA</sub> e PU/MF <sub>THF</sub> ): Condição i (amostras cristalizadas); Condição ii (amostras aquecidas a 60°C durante 1 hora). ....	62
Figura 5-1- Reação do anidrido maleico com o grupamento NCO do poliuretano (Xu et al., 2008). ....	73
Figura 5-2- Ciclo termomecânico de memória de forma. ....	77
Figura 5-3- Espectro de infravermelho de amostras de PU/MF <sub>THF</sub> e PU/MF <sub>SMA</sub> . ....	79
Figura 5-4- Espectros de infravermelho de amostras de SMA, "PU/MF <sub>SMA</sub> " sem extensão de cadeia e PU/MF <sub>SMA</sub> com cadeia estendida. ....	79

Figura 5-5- Espectro de infravermelho obtido a partir da reação entre o anidrido maleico (AM) e diisocianato de isoforona (IPDI).....	81
Figura 5-6- Deconvolução matemática para determinação dos índices de ligação de hidrogênio ( $HBI - NH, C = O(\%)$ ) e cristalização ( $\alpha FTIR$ ) realizada em espectros de PU/MF <sub>SMA</sub> .....	83
Figura 5-7- Evolução do índice de cristalinidade com aquecimento: (A) PU/MF <sub>THF</sub> ; (B) PU/MF <sub>SMA</sub> e (C) índice de cristalinidade x temperatura.....	85
Figura 5-8- Espectros de C-RMN de PU/MF <sub>SMA</sub> (Balsamo <i>et al.</i> , 2004). ....	86
Figura 5-9- Espectro de H-RMN de PU/MF <sub>SMA</sub> .....	87
Figura 5-10- Padrões de difração de raios-x obtidos das amostras de PU. ....	88
Figura 5-11- Deconvolução dos difratogramas obtidos no ensaio de difração de raios-X em alto ângulo: (A) PU/MF <sub>SMA</sub> e (B) PU/MF <sub>THF</sub> . ....	89
Figura 5-12- Curvas de TG: (A) PU/MF <sub>THF</sub> , (B) PU/MF <sub>SMA</sub> . ....	91
Figura 5-13- Curvas DSC obtidas de PUs durante o aquecimento (A) e resfriamento (B).....	93
Figura 5-14- Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) obtidas em ensaios de DMA. ....	94
Figura 5-15- Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) obtida em ensaios de DMA. ....	95
Figura 5-16- Curvas da tangente de delta ( $\tan\delta$ , fator de perda) obtida em ensaios de DMA.....	95
Figura 5-17- Curvas tensão x deformação nas condições (i) e (ii) :(A) PU/MF <sub>THF</sub> , (B) PU/MF <sub>SMA</sub> .....	97

Figura 6-1- Desenho representativo do misturador utilizado para produção das blendas. ....	104
Figura 6-2- Espectros de infravermelho obtidos a partir das amostras de PS e PU/MF <sub>AGUA</sub> . ....	108
Figura 6-3- Espectros de infravermelho obtidos diretamente das blendas (5%, 10%, 25% e 50%) e por simulação das concentrações das blendas a partir dos espectros dos materiais puros. ....	110
Figura 6-4- Imagens das blendas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas concentrações estudadas: (A) 5%; (B) 10%; (C)25% e (D)50%. ....	112
Figura 6-5- Imagem de MEV obtidos a partir de ampliação fratura criogênica das blendas: (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e (D) 50%. ....	113
Figura 6-6- Distribuição de tamanho de fases obtida a partir das imagens de MEV das blendas: (A) 5%; (B)10%; (C)25% e (D) 50%. ....	114
Figura 6-7 - Curvas de DSC obtidas de blendas de PS/PU nas concentrações de 5%, 10%, 25% e 50% em massa de PU durante o aquecimento (aquecimento 1).....	115
Figura 6-8- Curvas de DSC obtidas a partir da etapa de resfriamento de blendas PS/PU. ....	116
Figura 6-9- Curvas de DSC obtidas de blendas de PS/PU nas concentrações de 5%, 10%, 25% e 50% em massa de PU durante o aquecimento (aquecimento 2).....	117
Figura 6-10- Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) exibidas pelos ensaios de DMA para amostras de blendas PS/PU.....	119
Figura 6-11- Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA .	120
Figura 6-12-Curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA...	121

Figura 6-13- Parâmetros obtidos no ensaio de tração a partir dos filmes de PS e PU na concentração de 5%, 10%, 25% e 50%.....	122
Figura 6-14- Resistência ao impacto das blendas PS/PU.....	123
Figura 7-1- Espectros de infravermelho das blendas com adição de SMA e sem adição de SMA: (A) blendas produzidas com PU/MF <sub>SMA</sub> (Blenda <sub>SMA</sub> ); (B) blendas produzidas com SMA adicionado diretamente a mistura termomecânica (Blenda <sub>TERMO</sub> ).....	134
Figura 7-2- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas produzidas com PU/MF <sub>SMA</sub> (Blenda <sub>SMA</sub> ): (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e 50%.....	135
Figura 7-3- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas produzidas com PU/MF <sub>SMA</sub> (Blenda <sub>SMA</sub> ): (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e 50%.....	136
Figura 7-4- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas produzidas com PU/MF <sub>AGUA</sub> e adição de SMA durante o processo de mistura mecânica (Blenda <sub>TERMO</sub> ): (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e 50%.....	137
Figura 7-5- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas produzidas com PU/MF <sub>AGUA</sub> e adição de SMA durante o processo de mistura mecânica (Blenda <sub>TERMO</sub> ): (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e 50%.....	138
Figura 7-6 - Curvas de DSC obtidas da blendas PS/PU: (A) Aquecimento Blenda <sub>SMA</sub> ; (B) Resfriamento Blenda <sub>SMA</sub> ; (C) Aquecimento Blenda <sub>TERMO</sub> ; (D) Resfriamento Blenda <sub>TERMO</sub> .....	139
Figura 7-7- Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ); obtidas por análise dinâmico mecânica: (A) blendas produzidas com PU/MF <sub>SMA</sub> (Blenda <sub>SMA</sub> ) ( $E'$ ); (B) blendas produzidas por adição de SMA durante a mistura termomecânica (Blenda <sub>TERMO</sub> ).....	141
Figura 7-8- Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA : (A) Blenda <sub>SMA</sub> e (B) Blenda <sub>TERMO</sub> .....	143

Figura 7-9- Curvas da tangente de perda ( $\tan \delta$ , fator de perda) obtidas a partir dos ensaios de DMA: (A) Blenda<sub>SMA</sub> e (B) Blenda<sub>TERMO</sub>.....145

Figura 7-10- Efeito da concentração de PU na resistência ao impacto realizados com tratamento térmico (Blenda<sub>SMA</sub> e Blenda<sub>TERMO</sub>) e sem tratamento térmico (Blenda<sub>SMA</sub> (B) e Blenda<sub>TERMO</sub> (B)) .....146

## Lista de Tabelas

Tabela 3-1- Propriedades do poliestireno (PS).....	18
Tabela 4-1- Origem, número de onda e grupo funcional das bandas espectrais observadas.....	37
Tabela 4-2- Parâmetros calculados a partir dos ensaios de FTIR. ....	41
Tabela 4-3- Massa molar ponderal média ( $M_w$ ) o raio de giração médio ( $R_g$ ) obtidos por SLS. ....	46
Tabela 4-4- Dados termogravimétricos do PU/MF <sub>AGUA</sub> e PU/MF <sub>THF</sub> . ....	55
Tabela 4-5- Resultados de DSC obtido das amostras de PUs durante aquecimento. .	57
Tabela 4-6- Transições térmicas obtidas a partir dos ensaios de DMA. ....	60
Tabela 4-7- Parâmetros obtidos no ensaio de tração. ....	63
Tabela 4-8- Parâmetros de memória de forma. ....	63
Tabela 5-1- Origem, número de onda e grupo funcional das bandas espectrais observadas.....	80
Tabela 5-2- Origem, número de onda obtida no espectro de infravermelho a partir da reação de AM e IPDI. ....	82
Tabela 5-3- Índices de ligação de hidrogênio $HBI - NH, C = O(\%)$ e de cristalização $\alpha_{FTIR}$ . determinados a partir dos ensaios de FTIR. ....	83
Tabela 5-4-Ensaio de SLS realizado com amostras de PU. ....	90
Tabela 5-5- Dados obtido a partir de ensaio termogravimétrico. ....	91
Tabela 5-6- Resultados de DSC obtido das amostras de PUs.....	93
Tabela 5-7- Dados DMA.....	96
Tabela 5-8- Resultados do ensaio de tração e parâmetros de memória de forma para PU/MF <sub>THF</sub> e PU/MF <sub>SMA</sub> nas condições (i) e (ii) . ....	98
Tabela 5-9- Parâmetros de memória de forma. ....	98

Tabela 6-1- Origem, número de onda e grupo funcional das principais bandas espectrais observadas no PS (Silverstein <i>et al.</i> , 2006).....	109
Tabela 6-2- Resultados de DSC obtidos das amostras de blendas durante as etapas de aquecimento (aquecimento 1). .....	115
Tabela 6-3- Resultados de DSC obtido das amostras de blendas PS/PU durante as etapas de resfriamento.....	116
Tabela 6-4- Resultados de DSC obtido das amostras de blendas PS/PU durante o segundo aquecimento (aquecimento 2).....	117
Tabela 6-5- Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) obtida a partir de ensaios de DMA: materiais puros (PS e PU/MF <sub>AGUA</sub> ) e blendas (5%, 10%, 25% e 50%).....	118
Tabela 6-6- Dados sumarizados obtidos do ensaio de tração das blendas PS/PU....	122
Tabela 7-1- Proporções dos componentes nas blendas:.....	130
Tabela 7-2- Transições exibidas no ensaio de DSC durante o aquecimento e resfriamento (Blendas <sub>SMA</sub> ). .....	140
Tabela 7-3- Transições exibidas no ensaio de DSC durante o aquecimento e resfriamento (Blendas <sub>TERMO</sub> ). .....	140
Tabela 7-4- Transições térmicas obtidas a partir dos ensaios de DMA. ....	144

**Lista de Abreviações**

$\alpha$	Índice de cristalinidade
AFM	Microscopia de força atômica
AM	Anidrido maleico
DBLT	dibutil dilaurato de estanho
DMPA	2,2, bis (hidroximetil) ácido dimetilol propiônico
DPM	Grau de mistura de fase
DRX	Difração de raios-x
$E$	Modulo de Young
$E_g$	Módulo de Young no estado vítreo
$E_r$	Módulo de Young no estado da borracha
$E'$	Módulo de armazenamento
$E''$	Módulo de perda
FTIR	Espectroscopia infravermelho
IPDI	Diisocianato de isoforona
HIPS	“High impact polystyrene”
HBI	Índice de ligação de hidrogênio
HZ	Hidrazina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M(SR)	Fração em massa de segmentos rígidos
$M_w$	Massa molar ponderal média
PCL	policaprolactona diol
PMF	Polímero com memória de forma

PU/MF <sub>AGUA</sub>	Poliuretano com memória de forma produzido em dispersão aquosa
PU/MF <sub>SMA</sub>	Poliuretano com memória de forma compatibilizado com poli(estireno-co-anidrido maleico)
PU/MF <sub>THF</sub>	Poliuretano com memória de forma produzido em dissolução de tetrahidrofurano
SLS	Espalhamento estático de luz
SMA	poli(estireno-co-anidrido maleico)
SMP	“Shape memory polymer”
TEA	Trietilamina
TG	Termogravimetria
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_h$	Temperatura de transição dos domínios rígidos
THF	Tetrahidrofurano
$T_l$	Temperatura de carregamento
$T_m$	Temperatura de fusão
$T_u$	Temperatura de descarregamento
$T_{trans}$	Temperatura de transição térmica
$R_r$	Razão de recuperação da forma
$R_g$	Raio de giração médio
$R_f$	Razão de fixação da forma
S	Desvio Padrão

## Resumo

No presente trabalho estudou-se, como alternativa para melhoria das propriedades mecânicas de polímeros frágeis, a incorporação de uma segunda fase polimérica com memória de forma. Para produção das blendas, empregou-se o poliestireno (PS, fase matriz frágil) e o poliuretano com memória de forma (PU/MF, segunda fase). As amostras de PU/MF foram sintetizadas em dispersão aquosa (PU/MF<sub>AGUA</sub>), dissolução em THF (PU/MF<sub>THF</sub>) e com incorporação de poli(estireno-co-anidrido maleico)(PU/MF<sub>SMA</sub>). As propriedades dos PUs sintetizados apresentaram dependência em relação a fração cristalina proveniente dos domínios macios. O PU/MF<sub>AGUA</sub> e o PU/MF<sub>THF</sub> exibiram comportamento frágil quando estes se encontraram cristalizados e dúcteis após tratamento térmico para controle da cristalinidade. Um estudo do meio de síntese com as amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub> demonstrou que a substituição do THF por água na síntese diminuiu a fração cristalina do polímero. O baixo índice de cristalização no PU/MF<sub>SMA</sub> provocado pela adição de poli (estireno-co-anidrido maleico) determinou um comportamento dúctil independente de aplicação de tratamento térmico. As blendas foram obtidas através de mistura termomecânica com/sem adição de poli(estireno-co-anidrido maleico). Os materiais produzidos exibiram uma alta separação de fase provocada pela imiscibilidade entre os componentes das blendas. Apresentaram morfologia de fase formada por uma matriz de PS interconectada (componente estrutural) contendo domínios de PU (componente modificador), cuja geometria e dimensões variaram com a concentração. Os ensaios mecânicos apresentaram aumento da resistência ao impacto com tratamento térmico sugerindo ativação do efeito memória de forma. A adição de uma segunda fase com memória de forma se apresentou como uma alternativa para melhoria de propriedades mecânicas de polímeros frágeis.

## Abstract

We have studied an alternative to improve the mechanical properties of brittle polymers with the use of a shape memory polymer as a second phase. The blends were produced using polystyrene (PS, brittle matrix) and shape memory polyurethane (PU/MF, second phase). Samples PU/MF were synthesized in aqueous dispersion (PU/MF<sub>AGUA</sub>), dissolved in THF (PU/MF<sub>THF</sub>) and with the incorporation of poly(styrene-co-maleic anhydride) (PU/MF<sub>SMA</sub>). The properties of the polyurethanes showed a strong relationship with the crystalline fraction of the soft domains. The PU/MF<sub>AGUA</sub> and the PU/MF<sub>THF</sub> exhibited brittle behavior when they were crystallized and ductile behavior after heat treatment for controlling crystallinity. A study of the synthesis medium with the PU/MF<sub>AGUA</sub> and PU/MF<sub>THF</sub> showed that, by replacing the water for THF in the synthesis, a reduction of the crystalline fraction of the polymer was observed. The presence of poly(styrene-co-maleic anhydride) in PU reduced the crystalline fraction and led to a ductile behavior even without heat treatments. The blends were obtained by thermomechanical mixing with / without addition of poly(styrene-co-maleic anhydride). The obtained blend exhibited a high phase separation caused by immiscibility of the blend components. SEM images showed phase morphology formed by an interconnected matrix of PS (structural component) containing areas of PU whose geometry and dimensions vary with concentration. The mechanical tests showed an increase in impact strength with heat treatment suggesting that shape memory effect was activated. The addition of a second phase that have shape memory is presented as an alternative for improving the mechanical properties of brittle polymers.

## 1. Introdução

A utilização de polímeros na atividade industrial tem se intensificado como alternativa a substituição de outros materiais (vidros, metais, madeira, etc.). Polímeros possuem, em sua grande maioria, baixo custo, maior facilidade de processamento e propriedades semelhantes ou melhores que a dos materiais em que se propõem a substituição. Eles são encontrados em nosso cotidiano praticamente em todos os tipos de aplicações, determinadas a partir de suas propriedades (Brady *et al.*, 2004).

Diversos polímeros têm sido estudados com objetivo de melhoria das propriedades mecânicas. Dentre estes polímeros pode-se citar o poliestireno (PS). O PS é uma resina termoplástica com grande aplicação nos dias atuais em virtude de suas propriedades físicas e químicas. É um sólido transparente, resistente à água, com alta estabilidade dimensional e grande facilidade de processamento (Scheirs e Priddy, 2003).

Uma das limitações à aplicabilidade do PS está relacionada ao fato deste material desenvolver fratura frágil, não exibindo deformação plástica à temperatura ambiente e se comportando como um polímero vítreo com baixa resistência ao impacto. Sua temperatura de transição vítrea encontra-se em valores próximos de 90°C a 120°C, dessa forma, à temperatura ambiente, possui baixa mobilidade local de segmentos de cadeia, responsáveis pela dissipação de energia (Scheirs e Priddy, 2003). Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com objetivo de melhorar as propriedades mecânicas deste material (aumento da tenacidade, por exemplo) através da adição de uma fase elastomérica (Grassi *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2011; Vilaplana *et al.*, 2011).

No presente trabalho, estudou-se uma alternativa para melhoria das características mecânicas do PS através da adição de uma segunda fase polimérica dotada de memória de forma.

Materiais com memória de forma são materiais que tem habilidade de memorizar uma forma macroscópica deformada e temporária em condições específicas de temperatura e tensão. Quando submetidos a estímulos apropriados (elétricos, térmicos, magnéticos, condições ambientais, etc.) e livres de esforço mecânico são capazes de retornarem a forma original (Behl e Lendlein, 2007; Liu *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2014).

Os materiais com memória de forma mais utilizados constituem-se de ligas metálicas, nas quais o efeito de memória baseia-se em duas estruturas cristalinas estáveis: uma fase austenítica favorecida a altas temperaturas (~500°C em ligas Ni/Ti, por exemplo) e uma fase martensítica favorecida a temperatura menos elevadas. Nesses materiais, as deformações provocadas na fase de baixa temperatura são restauradas em temperaturas mais elevadas durante a transformação sólido-sólido (martensita-austenita). Entretanto, tais materiais apresentam algumas limitações como alta dureza, alto custo, temperaturas de transição inflexíveis, etc. (Wei *et al.*, 1998).

As necessidades criadas pelas novas aplicações tecnológicas e as limitações dos materiais metálicos com memória de forma estimularam a utilização de materiais poliméricos que apresentem o mesmo efeito. Materiais poliméricos são capazes de apresentarem memória de forma, no entanto o mecanismo responsável por tal propriedade difere bruscamente dos apresentados pelas ligas metálicas.

Comparado com ligas de memória de forma, os materiais poliméricos possuem a vantagem de alto alongamento total na ruptura (aproximadamente 400% em alguns casos), baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, facilidade de processamento e ampla faixa de temperaturas de trabalho (Liu *et al.*, 2007).

Atualmente, o estudo de polímeros com memória de forma (“Shape Memory Polymers”-SMP/PMF) tem se intensificado devido sua potencialidade para aplicações futuras (implantes intragástricos biodegradáveis, suturas biodegradáveis, etc.)(Liu *et al.*, 2007). Em resumo, trata-se de polímeros que após uma etapa de deformação mecânica e subsequente fixação da forma temporária (etapa de “programação”) são capazes de retornar a forma original sob a ação de um estímulo (água, calor, luz, magnético, etc.)(Behl e Lendlein, 2007; Liu *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2014).

No entanto, a maior parte das pesquisas desenvolvidas com relação a polímeros com memória de forma está focada na caracterização e aplicação do polímero, pouco se encontra em relação à aplicação destes polímeros como segunda fase em uma blenda e como o comportamento de memória de forma pode afetar as propriedades mecânicas do material.

Dentre os polímeros que possuem memória de forma e potencial para melhoria das propriedades mecânicas do PS pode-se citar o poliuretano (PU). O PU é um polímero

com excelente resistência à tração e alongamento, boa resistência à abrasão, boa processabilidade além de ser resistente a muitos produtos químicos, como solventes alifáticos, álcoois, éter, certos combustíveis e óleos (Brady *et al.*, 2004).

O poliuretano com memória de forma (PU/MF) pode sofrer variação no valor de sua transição vítrea ( $T_g$ ) quando exposto as condições ambientais após certo período de tempo. Este material sofre decréscimo da  $T_g$  de aproximadamente 10°C em um período de 30 dias. Uma das razões é que os grupos carbonila e amino tendem a formar uma interação com as moléculas de água, porém quando aquecidos acima de sua temperatura de transição para mudança de forma recuperam suas propriedades com a reação reversa (Yang *et al.*, 2004).

A produção de uma blenda constituída de uma matriz de PS e uma segunda fase formada de PU/MF é potencialmente interessante, pois o estudo deste tipo de material permite traçar caminhos para o entendimento dos mecanismos de memória em blendas e como estes mecanismos podem auxiliar nas melhorias das propriedades mecânicas de polímeros vítreos. Uma segunda fase dotada de memória de forma embebida numa matriz frágil pode ser capaz de criar campos de tensões nas interfaces da blenda durante processos de recuperação da forma que podem ser úteis na ampliação da resistência ao impacto do sistema. Desta forma neste trabalho estudou-se o comportamento mecânico de blendas formadas por fase matriz de PS e uma segunda fase de PU/MF.

Este documento se estruturou em nove capítulos. Após esta introdução, no Capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos. No terceiro capítulo, é desenvolvida uma revisão bibliográfica que visa dar suporte às posteriores discussões dos resultados. Nos capítulos de 4 a 7, as principais etapas realizadas para desenvolvimento dos trabalhos foram estruturadas em formato de artigo visando uma posterior publicação. O Capítulo 4 apresentou um estudo da influência do meio de síntese nas propriedades do PU. No Capítulo 5, o efeito da adição de compatibilizante (SMA) nas propriedades do PU foi examinado. No Capítulo 6, blendas sem compatibilizante foram produzidas e caracterizadas para determinação do efeito da segunda fase nas propriedades mecânicas. No Capítulo 7, estudou-se o efeito da adição de compatibilizante nas blendas com relação as propriedades de ativação de memória e propriedades mecânicas. Finalmente nos Capítulos 8 e 9 são exibidas as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

## 2. Objetivos

### 2.1. Geral:

Desenvolver e caracterizar blendas poliméricas de PS (matriz) e uma segunda fase polimérica dotada de memória de forma (PU/MF).

### 2.2. Específicos:

- 2.2.1. Desenvolver metodologia para produção e caracterização do poliuretano com memória de forma (PU/MF)
- 2.2.2. Realizar a incorporação de compatibilizante ao PU/MF e estudar o efeito da modificação nas propriedades do polímero.
- 2.2.3. Desenvolver uma metodologia para produção de blendas com fase de matriz de poliestireno (PS) e segunda fase de poliuretano com memória de forma (PU/MF).
- 2.2.4. Caracterizar blendas obtidas a partir de poliestireno (PS) e poliuretano com memória de forma (PU/MF).
- 2.2.5. Estudar como a segunda fase de poliuretano com memória de forma (PU/MF) pode afetar a tenacidade do poliestireno (PS).

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Materiais com Memória de Forma

O desenvolvimento de materiais mais sofisticados, agregando desempenho e funcionalidades, surge a partir de demandas específicas nas diversas áreas de pesquisa. Existe um grupo de materiais tecnicamente denominados como materiais com resposta a estímulo (“*stimulus-responsive materials*”) capaz de alterar suas propriedades por meio de um estímulo químico ou físico. Dentre estes estímulos, os seguintes podem ser citados: aplicação de calor (termo sensíveis), pressão (resposta mecânica), corrente elétrica e tensão (eletro sensíveis), campo magnético (magneto sensíveis), alteração do pH/solvente/umidade (químio-sensíveis) e luz (fotossensíveis), etc (Sun *et al.*, 2012).

Segundo Sun *et al.* (2012), os materiais com resposta a estímulo podem ser divididos em dois grandes grupos de acordo com a alteração nas propriedades físicas ou químicas. O grupo referente à mudança nas propriedades físicas pode ser dividido em materiais com mudança de forma e materiais com memória de forma. A Figura 3-1 esquematiza a classificação proposta.

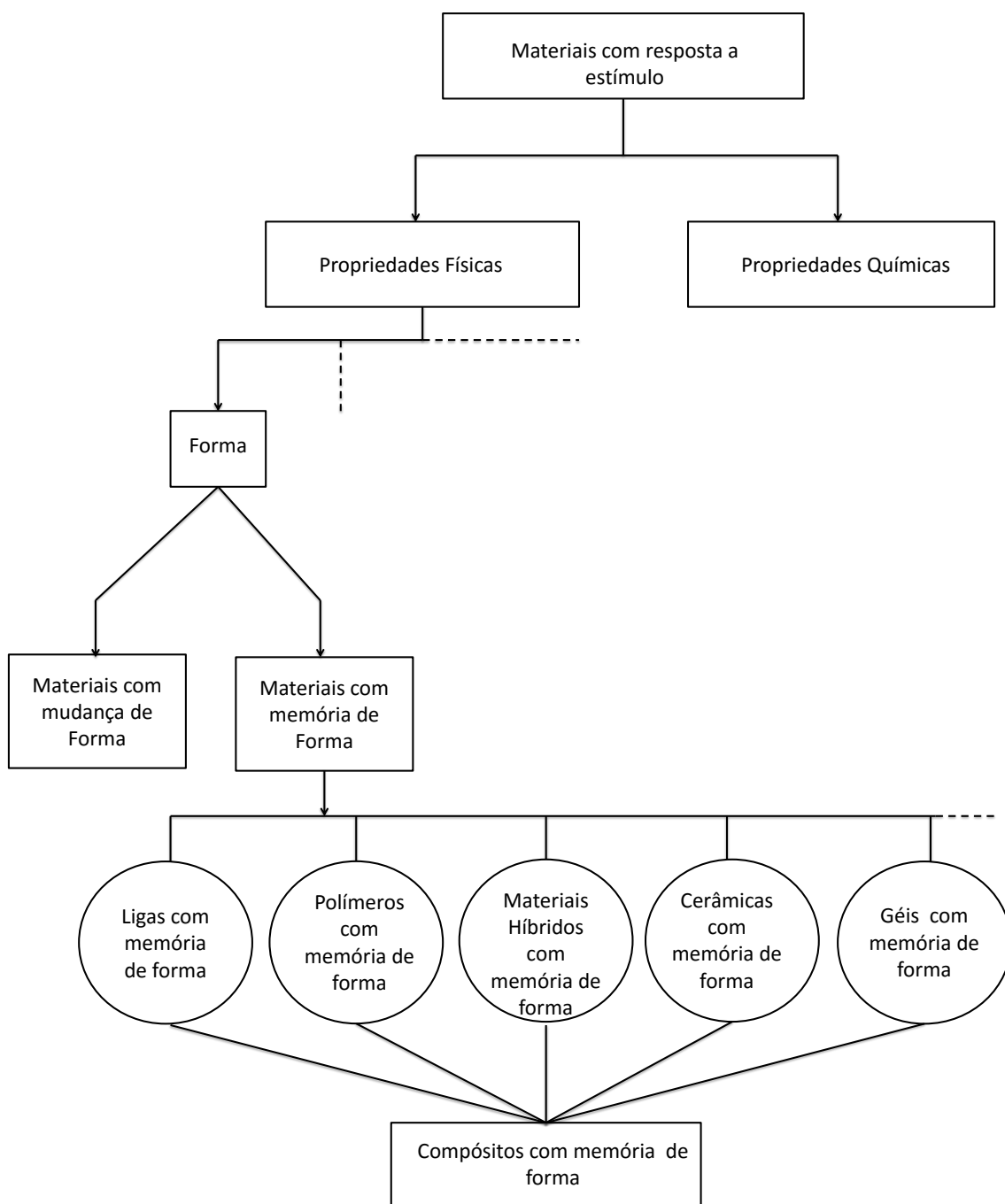


Figura 3-1- Divisão em grupos dos materiais com resposta a estímulo (Sun *et al.*, 2012).

Os materiais com mudança de forma (*“shape change materials”*) pertencem a um grupo que possui a capacidade de mudar a forma espontaneamente e instantaneamente na presença de um estímulo correto sem, no entanto, memorizar uma forma preexistente (não existe programação de memória de forma). Como

exemplo desses materiais, polímeros eletroativos, materiais piezoelétricos, etc. podem ser citados. (Aschwanden e Stemmer, 2006):

Os materiais com memória de forma (“shape memory materials”) são capazes de armazenar uma forma temporária (definida em uma etapa de programação) e recuperar a forma permanente quando submetidos a um estímulo específico (Wei *et al.*, 1998; Behl e Lendlein, 2007; Sun *et al.*, 2012).

O estudo dos mecanismos de memória de forma foi iniciado com o estudo de ligas metálicas. Dentre essas, as seguintes podem ser citadas: Níquel-Titânio, Cobre-Zinco-Alumínio-Níquel e Cobre- Alumínio e Níquel, etc (Leng *et al.*, 2011). O mecanismo de memória de forma das ligas metálicas baseia-se em uma transformação sólido-sólido (mudança de austenita para martensita no resfriamento)(Liu *et al.*, 2007; Bianchi, 2011; Sun *et al.*, 2012). O efeito de memória ocorre devido a mudanças na estrutura cristalina. A estrutura cristalina da austenita (CFC, cúbica de face centrada) muda para a estrutura da martensita (HC, hexagonal compacta) durante o resfriamento. O processo reverso ocorre no aquecimento (Otsuka e Wayman 1998; Sun *et al.*, 2012). A deformação de uma liga de memória visando à fixação da forma é realizada abaixo da temperatura de transição martensita- austenita. A liga metálica é capaz de retornar a sua forma inicial durante o aquecimento acima da temperatura de transição devido à mudança de estrutura cristalina ocorrida na transformação martensita-austenita(Leng *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2012).

Os materiais cerâmicos, poliméricos, géis e híbridos (formados por mais de um componente que individualmente não possuem nenhum efeito de memória) também são capazes de desenvolverem o efeito de memória de forma, porém os mecanismos responsáveis pela realização do fenômeno são diferentes.

### 3.2 Polímeros com Memória de Forma

Polímeros com memória de forma (PMF) pertencem a uma classe de materiais ativos capazes de recuperar grande deformação pela aplicação de estímulos específicos (luz, calor, campo elétrico, campo magnético, pH, íons específico ou enzimas, etc.) (Meng e Hu, 2009; Xie *et al.*, 2009).

O ciclo de memória de forma em polímeros termicamente ativados é comumente descrito pelos seguintes passos:

- i. O polímero é aquecido acima da  $T_{trans}$  (temperatura de transição vítrea, fusão ou mudança de fase);
- ii. Carregamento mecânico é aplicado deformando o polímero;
- iii. O carregamento é mantido e o polímero é resfriado (fixação da forma);
- iv. O carregamento é retirado e a forma temporária do polímero é retida sem o carregamento;
- v. Aquecimento do polímero acima da  $T_{trans}$  e posterior retorno a forma original (Behl e Lendlein, 2007; Tobushi *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2009).

Um dos primeiros polímeros com memória de forma desenvolvido foi o polinorborno ( $T_g = 35^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$ ) desenvolvido pela French Chimie Company (comercializado pela Japan Nippon Zeon Company em 1984). A partir daí, diversos outros polímeros com memória de forma foram criados (Estireno Butadieno, Veriflex, poliuretanas com memória de forma), etc. (Otsuka e Wayman 1998).

O efeito memória de forma em polímeros decorre das características de formação da estrutura macromolecular do polímero. Os segmentos rígidos, a densidade de ligações cruzadas e o entrelaçamento entre cadeias determinam a forma permanente. Os segmentos macios são responsáveis pela forma temporária. São rígidos abaixo da temperatura de transição, quando aquecidos se tornam flexíveis e podem ser deformados se submetidos a esforço mecânico. A forma obtida pode ser fixada se, durante o resfriamento, a deformação for mantida. Podem ainda retornar a forma inicial quando submetido a um estímulo adequado (calor, eletricidade, magnetismo, luz, químico, etc) (Otsuka e Wayman 1998; Liu *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2012).

Os polímeros apresentam algumas vantagens em relação às ligas metálicas e os materiais cerâmicos com memória de forma tais como: baixa densidade, facilidade de processamento, temperatura de transição manipulável e baixo custo (Meng e Hu, 2009; Xie *et al.*, 2009).

### 3.3 Mecanismos de Memória de Forma em Polímeros

O efeito de memória de forma em polímeros termicamente ativados é intimamente relacionado à organização estrutural do polímero e a temperatura de transição térmica ( $T_{trans}$  = temperatura de fusão ou temperatura de transição vítrea, por exemplo).

Um polímero com memória de forma é constituído por regiões com propriedades físicas e químicas diferenciadas (domínios rígidos e macios) que determinam o comportamento de memória do material. Segundo Behl e Lendlein (2007), o polímero com memória de forma é constituído por “comutadores moleculares” (segmentos macios) e por nós (“netpoints”) que determinam a forma permanente. Os nós podem ser de natureza química (ligações covalentes) ou natureza física (interações intermoleculares). Os domínios que possuem as temperaturas de transição térmica mais elevada atuam como nós e os domínios que possuem temperatura de transição menos elevadas atuam como “comutadores moleculares”. Dessa forma, ao se aquecer o material acima da temperatura de transição dos domínios de menor temperatura, suas cadeias adquirem mobilidade molecular tornando o polímero macroscopicamente flexível. Nessas condições, se for aplicada uma tensão contínua sob o material (compressão ou extensão) e for iniciado o processo de resfriamento atingindo temperaturas abaixo da temperatura de transição dos segmentos flexíveis, esses se tornam rígidos novamente congelando a forma e armazenando a energia da tensão aplicada. Se, em seguida, o material for aquecido acima de  $T_{trans}$ , este retorna a forma inicial, liberando a energia armazenada (Figura 3-2) exibindo comportamento semelhante a um elastômero termoplástico.

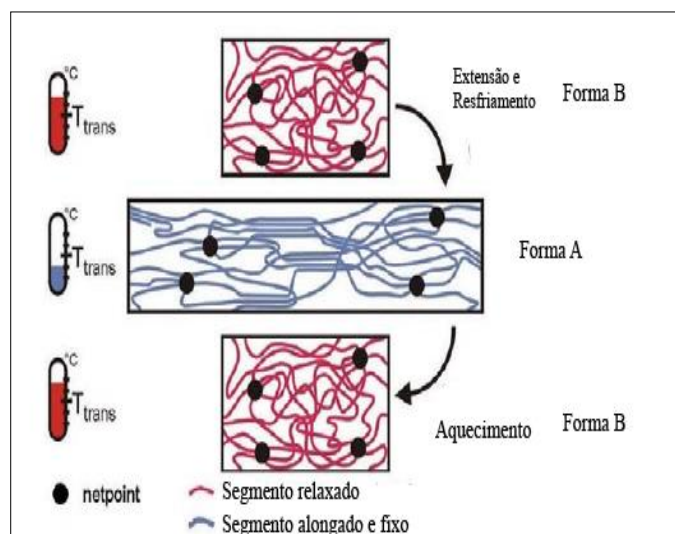


Figura 3-2- Mecanismo molecular do efeito de memória termicamente induzido.  $T_{trans}$ = temperatura de transição dos segmentos comutadores (Behl e Lendlein, 2007).

Os mecanismos de fixação da forma quando uma força externa é aplicada, assim como os mecanismos de recuperação da forma sob um estímulo adequado, são baseados na elasticidade intrínseca das redes poliméricas (Liu *et al.*, 2007). Os polímeros com memória de forma são formados de ligações cruzadas covalentes ou físicas. Eles são flexíveis quando submetidos a altas tensões em temperatura acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ , caso amorfo) ou da temperatura de fusão ( $T_m$ , caso cristalino) (Behl e Lendlein, 2007; Liu *et al.*, 2007).

Em temperaturas maiores que as temperaturas de transição térmica ( $T_m$ ,  $T_g$ ), as redes poliméricas exibem superelasticidade. Nessas condições ( $T > T_{trans}$ ), os segmentos da cadeia entre os pontos de ligação são propícios para poderem deformar livremente e serem torcidos aleatoriamente, via mudanças conformacionais, mantendo uma entropia máxima e energia interna mínima (Liu *et al.*, 2007).

Do ponto de vista macroscópico, o efeito de memória de forma em polímeros pode ser descrito graficamente na forma da medida da Tensão x Temperatura x Deformação (Figura 3-3).

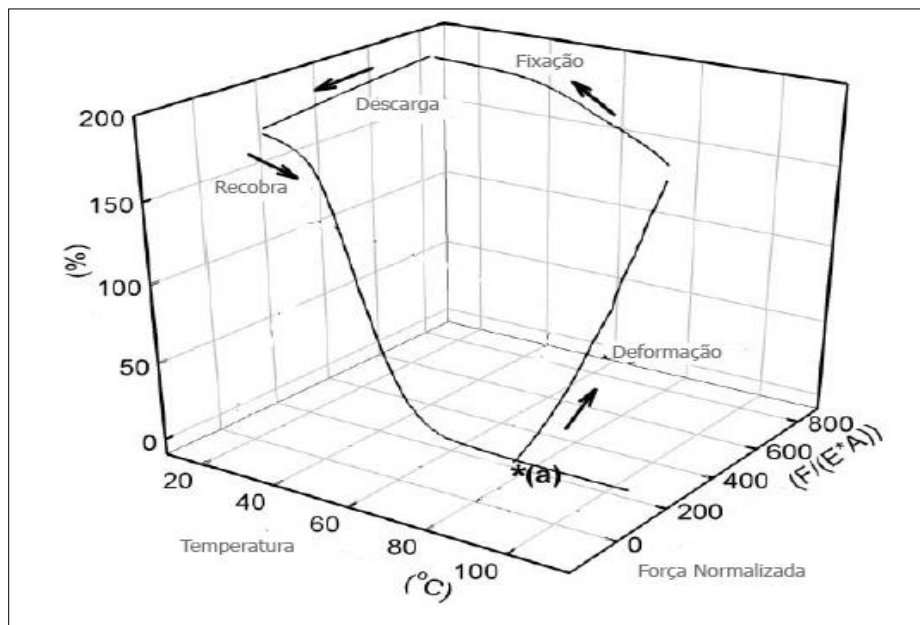


Figura 3-3- Efeito de memória de forma em polímeros: Tensão (força normalizada), x Temperatura x Deformação (Liu *et al.*, 2007).

Aplicando-se deformações a temperaturas elevadas (acima da temperatura de transição térmica), a forma temporária pode ser fixada através do resfriamento a uma tensão constante. O trabalho realizado na amostra pode ser armazenado. Em um posterior aquecimento acima da  $T_{trans}$ , a energia armazenada durante a deformação é liberada com conseqüente retorno do polímero a forma original.

Tipicamente, a atividade de variação de forma de polímeros com memória é identificada por um comportamento denominado “one way”, no qual o material possui uma forma inicial permanente, pode ser deformado e fixado em uma forma temporária e reassumir a forma permanente através de um estímulo adequado (Pandini *et al.*, 2012).

Alguns polímeros apresentam múltiplos efeitos de memória, ou seja, existem mais de uma temperatura nas quais as formas temporárias podem ser programadas, permitindo a esses polímeros memorizarem várias formas que são produzidas durante o resfriamento do material e restabelecidas durante o processo de aquecimento (Pandini *et al.*, 2012). A propriedade dos polímeros de memorizar diversas formas vem da habilidade de esticar as cadeias durante o aquecimento e fixa-las durante o resfriamento (Xie, 2010; Basit *et al.*, 2012). O número máximo de formas temporárias

que um polímero pode memorizar correlaciona-se diretamente com o número de transições de fase reversíveis discretas (transições de memória de forma) (Bellin *et al.*, 2006; Xie *et al.*, 2009). Xie (2010), por exemplo, desenvolveu um polímero com memória de forma quádrupla. Este efeito é produzido através da introdução de uma transição de fase adicional reversível. Porém, sintetizar um polímero com mais de duas fases reversíveis distintas e fortemente ligadas é extremamente difícil (Bellin *et al.*, 2006; Xie, 2010).

Segundo Kim *et al.* (1996), os princípios do efeito de memória estão intimamente ligados ao módulo de Young ( $E$ ) e podem ser descritos correlacionando o módulo ( $E$ ) à temperatura ( $T$ ). O modelo assumido é de um polímero linear com as seguintes temperaturas de transição e processamento (Figura 3-4):

- (i) Temperatura de fusão do domínio macio, denominada  $T_m$ ;
- (ii) Temperatura de transição do domínio rígido, denominada  $T_h$ ;
- (i)  $T_l$  temperatura de carregamento;
- (iv)  $T_u$  temperatura de descarregamento.

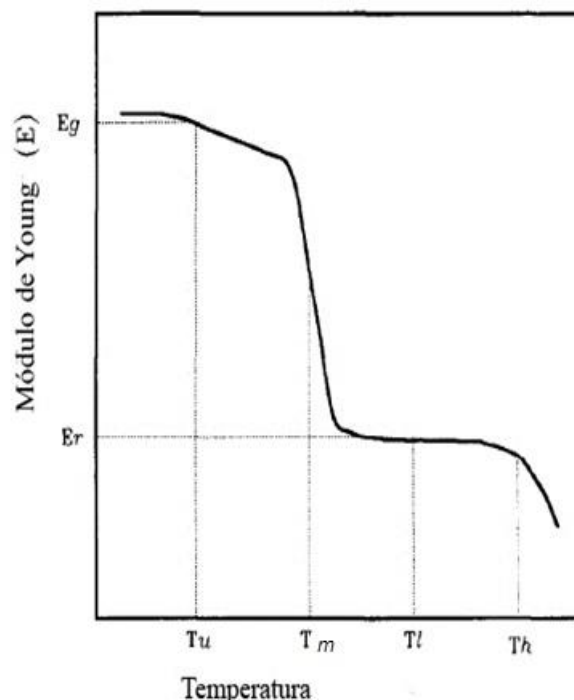


Figura 3-4- Descrição do efeito memória através das variáveis: módulo de Young ( $E$ ) x Temperatura (Kim *et al.*, 1996).

A forma primária de um polímero com memória de forma (PMF) é obtida aquecendo-se o material acima de  $T_h$ . Durante o aquecimento, as memórias prévias são apagadas. Ao ser resfriado gradativamente o material em temperaturas inferiores a  $T_h$ , inicia-se a formação das fases fixas, que é completada em  $T_m$  dando origem à forma primária (Kim *et al.*, 1996).

O processo de obtenção da forma secundária de um PMF pode ser realizado por dois caminhos: (i) abaixo da temperatura de fusão dos segmentos macios ( $T_m$ ): neste caso a forma é simultaneamente fixada ao completar a deformação; (ii) em temperaturas mais elevadas, entre  $T_m$  e  $T_h$  ( $T_m < T < T_h$ ): a forma deformada é fixada durante o processo de resfriamento, aplicando-se uma tensão constante. Em ambos os casos, a forma original é recuperada ao se aquecer a amostra.

Segundo Kim *et al.* (1996), a força condutora do efeito de recuperação é a tensão elástica gerada durante a deformação. A deformação e orientação das cadeias poliméricas a alta temperatura é mais fácil de ser obtida devido ao baixo módulo de elasticidade do polímero. Entretanto, muitas das orientações serão relaxadas antes das estruturas serem congeladas durante o ciclo de resfriamento subsequente. Por outro lado, a deformação a baixa temperatura é mais difícil devido ao alto módulo no estado vítreo, mas o efeito resultante são cadeias mais orientadas (orientação mais elevadas) devido à baixa relaxação.

Dessa forma, um alto módulo no estado vítreo ( $E_g$ ) irá fornecer ao material alta fixação da forma durante o resfriamento e descarregamento, enquanto um alto módulo no estado elástico ( $E_r$ ) promoverá alta recuperação elástica a altas temperaturas. Além disso, uma transição abrupta do estado vítreo para o estado da borracha torna o material sensível à variação da temperatura. Uma alta razão entre módulos de elasticidade ( $E_g/E_r$ ), preferencialmente de uma diferença de duas ordens de magnitude, permitirá fácil moldagem com  $T > T_m$  e grande resistência à deformação  $T < T_m$  (Kim *et al.*, 1998).

### 3.4 Poliuretano com Memória de Forma

O poliuretano (PU) foi descoberto em 1937 por Otto Bayer. É produzido a partir da reação de poliadição de um poliisocianato (aromáticos, alifáticos, ciclo- alifáticos ou policíclicos), um poliálcool e/ou outros reagentes contendo dois ou mais grupos de hidrogênios reativos (Coleman *et al.*, 1986).

Os poliuretanos possuem uma variedade enorme de propriedades físicas e químicas devido à flexibilidade de escolha de reagentes para obtenção do material final. Segundo Pereira (2009), as propriedades típicas dos poliuretanos são: (i) alta resistência a solventes orgânicos e soluções aquosas; (ii) grande estabilidade a exposição a luz solar; (iii) biocompatibilidade.

A escolha dos reagentes pode variar em função das propriedades físicas e químicas desejadas para o produto final. Os poliuretanos podem apresentar propriedades de termofixos ou termoplásticos. A Figura 3-5 apresenta uma reação típica entre um isocianato e um álcool para obtenção de PU:

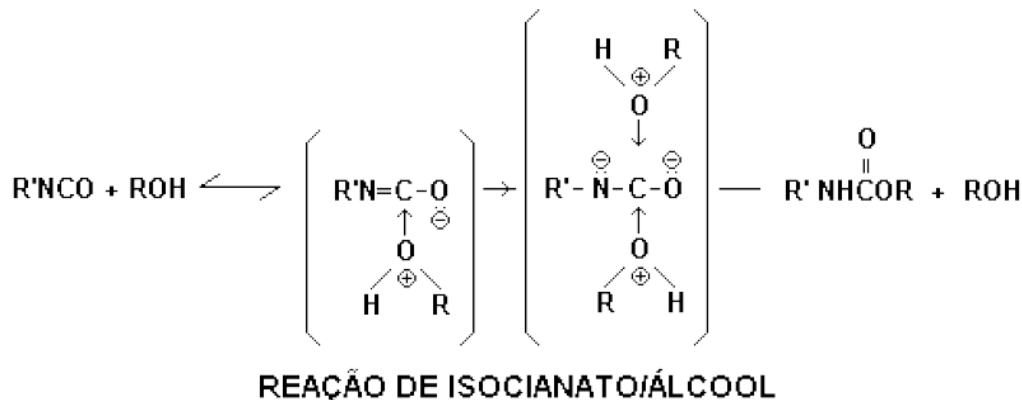


Figura 3-5- Reação típica para obtenção de um PU.

Os poliuretanos com memória de forma (PU/MF) foram relatados em 1988 pela Mitsubishi. Esses materiais possuem ampla faixa de temperatura de recuperação, alta recuperação de forma (cerca de 400%), boa processabilidade, etc (Takahashi *et al.*, 1996; Yang *et al.*, 2004).

Os poliuretanos com memória de forma são copolímeros em bloco com segmentos alternados possuindo propriedades diferenciadas denominadas de “poliuretanos segmentados” (Pereira, 2009; Pereira, 2010). Esses segmentos são produzidos por macro meros diferentes e caracterizados por ligações quimicamente irreversíveis entre os segmentos e ligações secundárias reversíveis entre as cadeias. Tais ligações são fracas e podem incluir ligações de hidrogênio e ligações iônicas (Pereira, 2010).

Os poliuretanos com memória de forma são constituídos de duas fases: uma fase permanente e uma reversível. A fase permanente é constituída de segmentos rígidos que podem ser formados via ligação de hidrogênio e cristalização abaixo da temperatura de fusão. A fase reversível é constituída de segmentos macios e é a principal responsável pelo efeito de memória (Lee *et al.*, 2001).

Muitos PU/MF, preparados a partir de segmentos lineares, não podem suportar repetidas mudanças na memória. Nesses polímeros a retenção e a recuperação de forma irão decrescer após alguns ciclos (Kim *et al.*, 1998).

Os PU's com memória de forma são polímeros elastômeros e termoplásticos. Trata-se de copolímeros lineares contendo segmentos macios (poliéter e poliéster glicol) e segmentos rígidos (em sua maioria diisocianatos, extensor de cadeia diol ou diamina de baixa massa molar) (Cassu e Felisberti, 2001; Zhuohong *et al.*, 2006). A Figura 3-6 apresenta um exemplo esquemático da estrutura do PU segmentado:

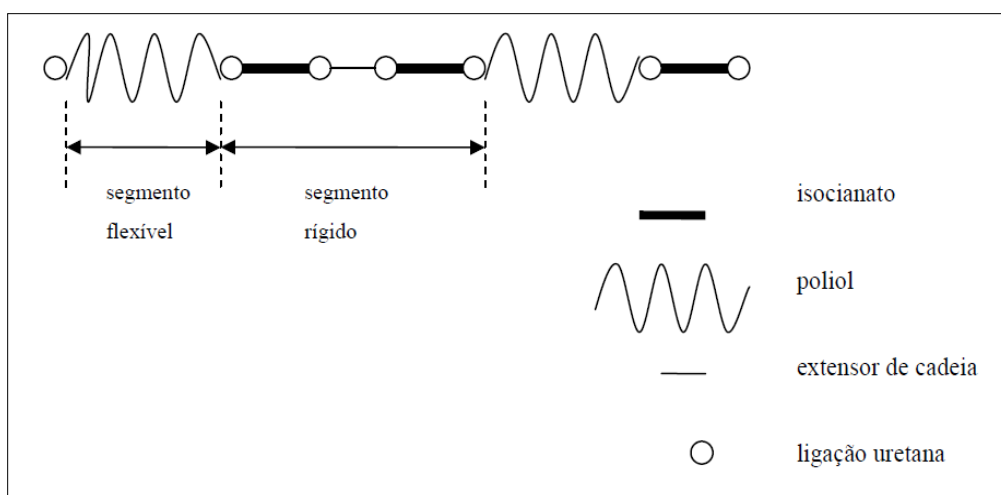


Figura 3-6- Representação esquemática da estrutura primária de um poliuretano segmentado (Pereira, 2010).

O efeito memória em PU's pode ser controlado via massa molar do segmento macio e pela razão molar dos segmentos rígidos e macios (Zhuohong *et al.*, 2006). No entanto, alguns trabalhos mostram que o PU/MF perde parcialmente o efeito de memória após ser exposto ao ar por alguns dias (30 dias), pois os grupos carbonila e amina tendem a formar interações com as moléculas de água e o efeito de memória pode voltar após o material ser aquecido acima da temperatura de transição (Yang *et al.*, 2004).

Os segmentos rígidos (diisocianatos e extensores de cadeia) são responsáveis pela forma permanente e o segmento macio (polióis) pela fixação da forma temporária que depende da temperatura de transição vítrea ou outra transição do segmento macio que forma a fase reversível. Através da manipulação da composição do polímero pela proporção dos segmentos rígidos e macios, é possível obter uma faixa de variação da temperatura de transição vítrea em valores de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $70^{\circ}\text{C}$  (Yang *et al.*, 2004; Zhuohong *et al.*, 2006). A Figura 3-7 apresenta a estrutura de uma unidade de repetição típica do PU/MF.

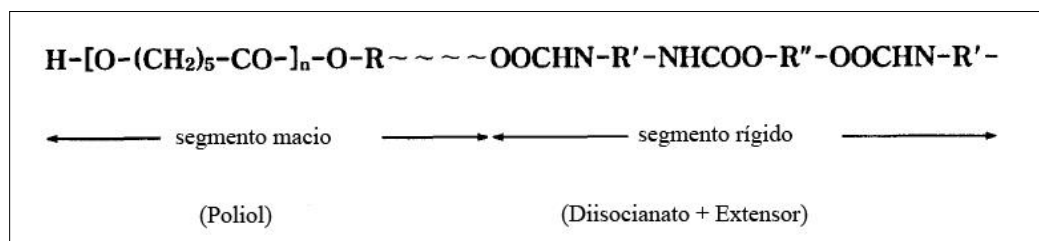


Figura 3-7- Estrutura de uma unidade de repetição típica de PU com memória de forma (Kim *et al.*, 1998).

Segundo Yang *et al.* (2004), as características do PU/MF com segmentos macios cristalizáveis estão relacionadas à dependência das propriedades dinâmicas do material com a temperatura. Um alto módulo no estado vítreo ( $E_g$ ) conduz a grande fixação da forma no resfriamento e descarregamento, já um alto módulo no estado elástico ( $E_r$ ) conduz a grande recuperação da forma durante o aquecimento. A alta fixação da forma permite fácil modelagem do material e a alta recuperação de forma produz alta histerese, as quais se mostram desejáveis para os efeitos de memória do material.

No estado vítreo e no estado elástico, o módulo depende fortemente do teor e do comprimento do segmento macio. O crescimento no comprimento do segmento macio aumenta o módulo no estado vítreo devido ao aumento da cristalização dos segmentos macios. O aumento no teor do segmento macio resulta no aumento do módulo do estado vítreo e decréscimo no módulo do estado elástico. A elevação do módulo do estado vítreo é causada pelo aumento do conteúdo de segmento macio e pela separação de fase segmento macio/rígido. Enquanto isso, o decréscimo do módulo no estado elástico é causado principalmente devido ao decréscimo no conteúdo do segmento rígido.

### 3.5 Poliestireno (PS)

O poliestireno (PS) é um polímero sintético pertencente ao grupo das resinas termoplásticas obtidas a partir da polimerização do estireno. O PS foi descoberto em 1831, porém sua aplicação industrial não foi imediata devido a problemas como a polimerização durante o processo de estocagem e carregamento (Bianchi, 2011). É um polímero de alta massa molar com cadeias lineares sendo uns dos principais representantes da família dos polímeros estirênicos (Bicalho, 2006).

Sua estrutura fundamental  $[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2]_n$  é formada por dois grupos  $-\text{CH}_2$  com um anel benzênico unido lateralmente. O valor de  $n$  em polímeros comerciais varia de 800 a 1400 (Grassi *et al.*, 2001). A estrutura fundamental do poliestireno é apresentada na Figura 3-8:

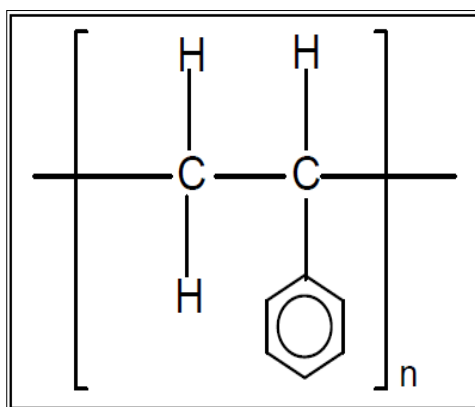


Figura 3-8- Unidade de repetição do PS (Bicalho, 2006).

O PS possui uma cadeia rígida devido à presença de anéis benzênicos nos grupos laterais. Sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) encontra-se em valores próximos de 90°C a 120°C. Dessa forma, na temperatura ambiente possui baixa mobilidade local de segmentos de cadeia, responsáveis pela dissipação de energia (Grassi *et al.*, 2001).

É um polímero vítreo, transparente, com baixa absorção de umidade, inodoro e baixa resistência a impacto (Grassi *et al.*, 2001; Bicalho, 2006; Bianchi, 2011). Apesar de ser um polímero com grande aplicação industrial, possui algumas limitações. O PS é um material frágil, com alta dureza, baixa ductibilidade, possuindo resistência a tração com valores de 34 MPa a 70 MPa (Bianchi, 2011). Como alternativa para melhoria das propriedades do PS é comum à adição de uma segunda fase elastomérica (Grassi *et al.*, 2001; Bianchi, 2011).

Diversos trabalhos são apresentados para produção de blendas confeccionadas a partir de uma primeira fase de PS e uma segunda de polibutadieno (Bianchi, 2011; Grassi *et al.*, 2011). O resultado deste processo é denominado poliestireno de alto impacto (HIPS, “High Impact Polystyrene”) e o material obtido possui menor dureza e maior ductibilidade. Esse material também possui uma capacidade maior de deformação, pois as cadeias da segunda fase (polibutadieno) na temperatura ambiente possuem mobilidade. Os valores de resistência a tração deste material estão na faixa de 22 MPa a 35 MPa (Grassi e Pizzol, 2008; Bianchi, 2011).

A tabela 3-1 apresenta algumas propriedades do poliestireno e do poliestireno de alto impacto (HIPS):

Tabela 3-1- Propriedades do poliestireno (PS).

Propriedade	Poliestireno Convencional	Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	~1,04	~1,04 -1,07
Resistência a Tração (MPa)	34-70	22-35
Deformação Máxima %	1,0-2,3	30-50

Observa-se, a partir da Tabela 3-1, que a adição de uma segunda fase elastomérica diminui a resistência à tração e aumenta a capacidade de deformação do material cerca de 25 vezes. Novos materiais com tenacidade mais elevada podem ser obtidos a partir de uma blenda formada de poliestireno como primeira fase.

### 3.6 Blendas

Blendas são definidas como uma mistura física entre dois ou mais homopolímeros ou copolímeros. Nas blendas, dois ou mais polímeros são combinados para se produzir um novo material com propriedades diversas dos que o originaram (Meng e Hu, 2009).

Segundo Otsuka e Wayman (1998), um dos critérios para a avaliação da miscibilidade em blendas é a análise da transição vítrea ( $T_g$ ). Sob este critério, uma blenda é considerada miscível quando apresenta uma única transição vítrea situada em uma faixa de temperatura intermediária às transições dos componentes puros. A condição para a aplicação deste critério é que haja uma diferença de pelo menos 20°C entre as temperaturas de transição vítrea dos componentes da blenda. Uma blenda parcialmente miscível apresenta duas ou mais transições vítreas, correspondentes às diferentes fases, deslocadas em relação à  $T_g$  dos componentes puros. Neste caso, cada fase é constituída de uma mistura miscível contendo diferentes composições. Por outro lado, blendas imiscíveis apresentam transições vítreas características aos componentes puros.

A adição de compatibilizante é uma alternativa para aumentar a dispersão e adesão entre as fases de uma blenda formada por polímeros imiscíveis. Os compatibilizantes normalmente são copolímeros em bloco ou de enxertia, que atuam na interface, reduzindo a tensão interfacial (Grassi e Pizzol, 2008). De acordo com Bellin *et al.* (2006), os compatibilizantes agem como emulsificantes reduzindo a energia interfacial de fase e o tamanho dos domínios. Segundo Araújo *et al.* (1997), uma outra alternativa seria gerar este copolímero *in situ* durante a preparação da mistura através de reações de enxertia utilizando-se polímeros funcionalizados. Neste caso, o copolímero compatibilizante migraria para a região interfacial da fase dispersa, aumentando a adesão interfacial e reduzindo o tamanho da fase dispersa (Liu e Baker, 1992).

### 3.7 Referências

ARAÚJO, M. E. *et al.* Propriedades Mecânicas de blendas de PS/Resíduo de Borracha - Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 45-52, 1997.

ASCHWANDEN, M.; STEMMER, A. Polymeric, electrically tunable diffraction grating based on artificial muscles. **Optics Letters** v. 31, p. 2610-2612, 2006.

BASIT, A.; L'HOSTIS, G.; DURAND, B. Multi-shape memory effect in shape memory polymer composites. **Materials Letters**, v. 74, p. 220-222, 2012.

BEHL, M.; LENDLEIN, A. Shape Memory Polymers. **Materials Today**, v. 10, n. 4, p. 20-28, 2007.

BELLIN, I. *et al.* Polymeric triple-shape materials. **Proceedings of the National Academic. Science USA**, v. 103, p. 18043–18047, 2006.

BIANCHI, O. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de poliestireno e Poliedros Oligoméricos Silsesquioxanos**. 2011. 168p. (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRS, Porto Alegre.

BICALHO, F. S. **Propriedades Física do Poliestireno e Poli (Metacrilato de Metila) Modificados com Óleo de Buriti (mauritia flexuosa)**. 2006. 101p. (Mestrado). Departamento de Física, Universidade do Pará, Pará.

BRADY, G. S.; CLAUSE, H. H.; VACCARI, J. A. **Materials Handbook**. 15. McGraw-Hill, 2004. 1244p.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. In situ compatibilization of polystyrene and polyurethane blends by using poly(styrene-co-maleic anhydride) as reactive compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 10, p. 2514-2524, 2001.

COLEMAN, P. C.; SKROVANEK, D. J.; PAINTER, M. M. Hydrogen Bonding in Polymers. Infrared temperature studies of a simple polyurethane. **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2149-2157, 1986.

GRASSI, V. G. *et al.* Influence of small rubber particles on the environmental stress cracking of high impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science** v. 121, n. 3, p. 1697–1706, 2011.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 158-168, 2001.

GRASSI, V. G.; PIZZOL, M. V. Caracterização Morfológica do poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 12-19, 2008.

HU, J. *et al.* Recent advances in shape–memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. v. 37, n. 12, p. 1720–1763, 2012.

KIM, B. K. *et al.* Polyurethane ionomers having shape memory effects. **Polymer**, v. 39, p. 2803–2808, 1998.

KIM, B. K.; LEE, S. Y.; XU, M. Polyurethanes having shape memory effects. **Polymer**, v. 37, p. 5781-5793, 1996.

LEE, B. S. *et al.* Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. **Macromolecules**, v. 34, p. 6431-6437, 2001.

LENG, J. *et al.* Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 1077-1135, 2011.

LIN, Y. *et al.* High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 2, p. 423-429, 2011.

LIU, C.; QIN, H.; MATHER, P. T. Review of progress in shape-memory polymers. **Journal of Materials Chemistry**, n. 17, p. 1543-1548, 2007.

LIU, N. C.; BAKER, W. E. Reactive polymers for blend compatibilization. **Polymers Technology**, v. 11, p. 249-262, 1992.

LUO, H. *et al.* Temperature sensing of conductive shape memory polymer composites. **Materials Letters**, v. 140, p. 71-74, 2014.

MENG, Q.; HU, J. A review of shape memory polymer composites and blends. **Composites Part A**, v. 40, p. 1661-1672, 2009.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 287p.

PANDINI, S. *et al.* Two-way reversible shape memory behaviour of crosslinked poly( $\epsilon$ -caprolactone). **Polymer**, v. 53, p. 1915-1924, 2012.

PEREIRA, I. M. **Poliuretanos biodegradáveis e nanocompósitos de argilominerais com efeito memória de forma**. 2009. 176 (Doutor). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PEREIRA, P. H. L. **Estudo das Propriedades Físico-químicas da Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona com Potencial Aplicação na Área Médica**. 2010. 75 (Mestrado). Programa de Pós Graduação- Mestrado em Ciências, Universidade de São Paulo- USP

SCHEIRS, J.; PRIDDY, D. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. Wiley, 2003. 792 ISBN 978-0-471-49752-3.

SUN, L. *et al.* Stimulus-responsive shape memory materials: A review. **Materials and Design**, v. 33, p. 577-640, 2012.

TAKAHASHI, T.; HAYASHI, N.; HAYASHI, S. Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 1061-1069, 1996.

TOBUSHI, H. *et al.* Characteristics of energy storage and dissipation in TiNi shape memory alloy. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 889-894, 2008.

VILAPLANA, F. *et al.* NMR relaxation reveals modifications in rubber phase dynamics during long-term degradation of high-impact polystyrene (HIPS). **Polymer**, v. 52, n. 6, p. 1410-1416, 2011.

WEI, Z. G.; SANDSTRÖM, R.; MIYAZAKI, S. Shape-memory materials and hybrid composites for smart systems: Part I Shape-memory materials. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 15, p. 3743-3762, 1998.

XIE, T. Tunable polymer multi-shape memory effect. **Nature**, v. 464, p. 267-270, 2010.

XIE, T.; XIAO, X.; CHENG, Y. T. Revealing Triple-Shape Memory Effect by Polymer Bilayers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 1823-1827, 2009.

YANG, B. *et al.* On the effects of moisture in a polyurethane shape memory polymer. **Smart Materials and Structures**, v. 13, n. 1, p. 191-198, 2004.

ZHUOHONG, Y. *et al.* The study of crosslinked shape memory polyurethanes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p. 368-372, 2006.

## 4 Influência do meio nas propriedades de poliuretanos com memória de forma (PU/MF): síntese por dispersão aquosa e em solvente (tetrahidrofurano - THF).

### 4.1 Resumo

Por razões ambientais, reações de síntese de poliuretano em solventes orgânicos têm sido substituídas por dispersões aquosas. Neste capítulo, investigaram-se como a substituição do meio afeta as propriedades do material. Amostras de poliuretanos com memória de forma (PU/MF) foram sintetizadas por duas rotas: (i) dispersão aquosa (PU/MF<sub>AGUA</sub>) e (ii) dissolução em THF (PU/MF<sub>THF</sub>). Estudou-se o efeito do meio usado para a produção dos poliuretanos na estrutura e propriedades dos polímeros obtidos através de ensaios de espectroscopia infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise dinâmico mecânica (DMA), espalhamento estático de luz (SLS), microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X (DRX) e ensaios mecânicos. Os ensaios demonstraram que o uso de THF aumenta a mistura de fase (21,7% para 32,0%), diminui as ligações de hidrogênio em relação à carbonila (C=O) e a cristalização (31,3% para 11,7%). O THF afeta o caráter da reação transformando a dispersão em dissolução provocando aumento da viscosidade (cerca de 1500x). As propriedades de memória de forma foram afetadas com aumento da razão de recuperação de forma ( $R_f$ ) nas amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> provocadas pela maior separação de fase.

### 4.2 Introdução

Os poliuretanos (PU's) integram um grupo de polímeros com uma elevada gama de aplicações devido, principalmente, à sua variedade de síntese e diversidade de propriedades mecânicas. PU's podem ser obtidos a partir da reação de três componentes (diisocianato, polioliol e um extensor de cadeia) (Castonguay *et al.*, 2001). A variação nos tipos e na proporção dos reagentes para síntese torna possível o controle da fração de segmentos macios (poliéter, poliéster) e rígidos (uretanos,

grupos ureia) na cadeia do polímero. Além disso, a alteração do solvente em que a síntese é realizada permite modificar o grau de segregação entre as fases do polímero (Balaban *et al.*, 2012).

PU's podem ser produzidos por diversas rotas com obtenção de um pré-polímero (acetona, dispersão do fundido ("melt dispersion"), dispersão aquosa e cetamina) (Barni e Levi, 2003; Gertzmann *et al.*, 2007). Normalmente a síntese envolve as etapas de pré-polymerização, neutralização, inversão de fases e extensão de cadeia e têm em comum a preparação de um pré-polímero com terminações NCO (Mumtaz *et al.*, 2013).

Na reação em dispersão aquosa, diisocianatos reagem com um polioli (poliéster, poliéter ou policarbonato) e centros hidrofílicos (carboxílicos ou sulfônicos) são integrados ao longo do comprimento da cadeia do polímero para obtenção do pré-polímero. A neutralização inicia-se com a adição do agente de neutralização (amina terciária, por exemplo) para ativar os sítios iônicos do emulsificante interno. A inversão de fases consiste na adição de água sob forte agitação para obtenção da dispersão (Barreiro e Fernandes, 2008). A extensão de cadeia é realizada para aumentar a massa molar do polímero através da adição de um agente extensor (diaminas, diol, etc) (Kim, 1996).

Devido à alta reatividade em água exibida por diisocianatos aromáticos empregados na síntese de alguns tipos de PU's a reação é realizada até a etapa de extensão de cadeia em solvente. No processo da acetona, por exemplo, o solvente é introduzido anteriormente à dispersão em água e tem como objetivo dissolver o emulsificante interno e controlar a viscosidade na etapa de inversão de fases (Dieterich, 1981; Kim, 1996). Na etapa final de processamento o solvente é removido através de destilação.

O uso de solventes orgânicos no processo de síntese de PU's tem levantado questões ambientais referentes à toxicidade dos sistemas utilizados. Consequentemente a utilização de dispersões aquosas em substituição aos métodos de solvente intensificou-se desde a década de 1970 sem, no entanto estudar-se o efeito nas propriedades do material. Dispersões aquosas são atóxicas, não poluem o ar e não são inflamáveis (Kim, 1996). Suas vantagens ambientais juntamente com o aumento do preço dos solventes expande o uso desses materiais.

A alteração do meio na síntese de PU pode modificar as propriedades do polímero. A inserção de um solvente normalmente reduz a viscosidade e aumenta a dispersão do pré-polímero.(Jang *et al.*, 2002). Vários trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando solventes no processo de síntese. Esses trabalhos demonstraram que a seleção do solvente e a quantidade de monômeros presentes são fatores importantes para êxito das reações (Yilgor *et al.*, 2009; Balaban *et al.*, 2012). Porém, os efeitos do meio da síntese nas propriedades de poliuretanos com memória de forma não tem sido reportados.

Nesse trabalho produziram-se PU's com memória de forma (PU/MF) por meio de duas rotas de síntese. O primeiro grupo de amostras foi produzido através de dispersão aquosa empregando o processo do pré-polímero. Para o segundo grupo, realizou-se uma síntese semelhante substituindo a água por um solvente (tetrahidrofurano- THF). Um estudo do efeito do meio nas propriedades estruturais e mecânicas de poliuretanos com memória de forma (PU/MF) foi, então, realizado.

### 4.3 Materiais e métodos

#### 4.3.1 Síntese de poliuretano

Amostras de PU/MF foram produzidas utilizando-se o método do pré-polímero conforme Ayres (2006) e Pereira (2009). Para estudar a influência do solvente nas propriedades do PU produzido, a água foi substituída por tetrahidrofurano (THF). As amostras foram nomeadas PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub>.

Empregou-se um balão de vidro de três vias de 250mL equipado com uma manta de aquecimento, um agitador mecânico e um termômetro (Figura 4-1).

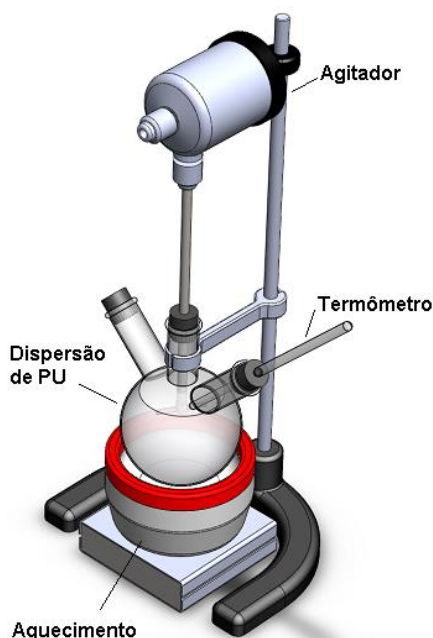


Figura 4-1- Montagem utilizada para síntese do PU/MF.

Os seguintes reagentes foram empregados sem tratamento prévio: policaprolactona diol (PCL,  $M_n = 2000\text{g/mol}$ ); diisocianato de isoforona (IPDI); 2,2, bis (hidroximetil) ácido dimetilol propiônico (DMPA); dibutil dilaurato de estanho (DBDLT) e tetrahidrofurano (THF) fornecidos pela Aldrich (St, Louis, MO). Trietilamina (TEA, 98%) e hidrato de hidrazina (HZ, 24%) fornecidos pela Vetec (RJ, Brasil).

A reação de síntese iniciou-se com a mistura no estado fundido de  $1,46 \times 10^{-2}$  mol de PCL e  $1,26 \times 10^{-2}$  mol do emulsificante interno (DMPA) em agitação de 80 rpm a  $60^\circ\text{C}$

por 30 minutos. O íon carboxílico do DMPA é um grupo hidrofílico e atua como emulsificante interno. Em seguida adicionou-se  $5,89 \times 10^{-2}$  mol de diisocianato (IPDI) à mistura reacional para obtenção do pré-polímero. Visando a uniformização da mistura, esta foi mantida a  $65^{\circ}\text{C}$  por 2 horas em rotação de 80 rpm. Adicionou-se o catalizador, DBDLT ( $6,33 \times 10^{-5}$  mol), em intervalos de 1 hora nas 2 horas seguintes. Os grupos carboxílicos livres foram neutralizados pela adição de TEA ( $1,26 \times 10^{-2}$  mol) a  $40^{\circ}\text{C}$ . A reação de neutralização ocorreu a 60 rpm durante 30 minutos. A extensão de cadeia e a dispersão foram realizadas pela adição de HZ ( $1,32 \times 10^{-1}$  mol) e água deionizada (6,67 mol) em agitação por 30 minutos a 300 rpm. Utilizou-se uma relação molar de NCO/OH de 2,16.

Produziram-se as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> mantendo a proporção de todos os reagentes e substituindo a água deionizada, na etapa de extensão de cadeia por THF (1,48 mol). A porcentagem de sólidos obtida foi de aproximadamente 25%. Filmes foram produzidos, vertendo as soluções obtidas em moldes e permitindo a evaporação do solvente.

A fração em massa de segmentos rígidos  $M(SR)$  pode ser estimada a partir quantidade dos reagentes responsáveis pelos segmentos rígidos obtidos de acordo com a Equação 4-1. O valor encontrado para as amostras foi de 41,30%.

$$M(SR) = \frac{Massa_{IPDI} + Massa_{HZ} + Massa_{DMPA}}{Massa_{PU}} \times 100 \quad (4-1)$$

A Figura 4-2 ilustra as reações envolvidas na síntese das amostras.

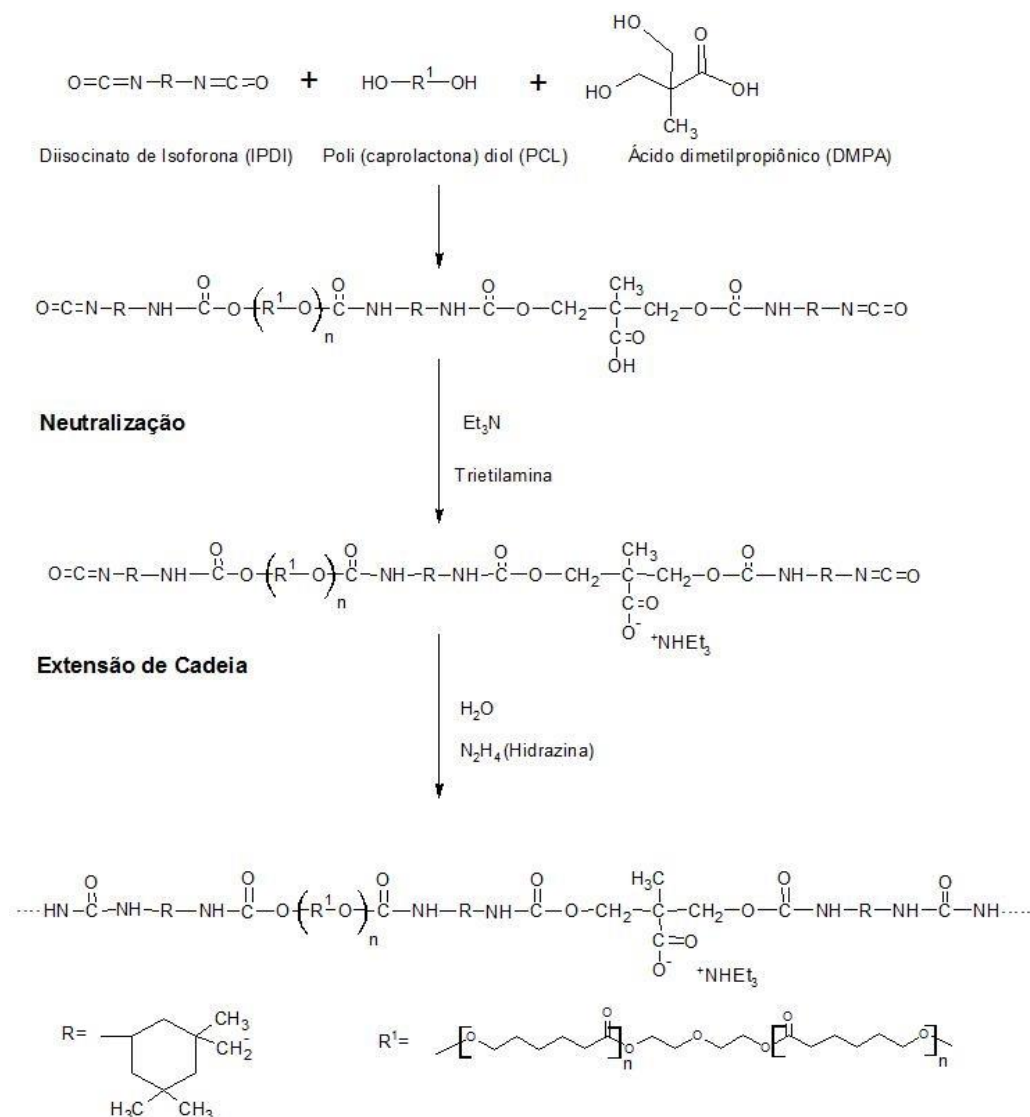


Figura 4-2- Etapas da reação de síntese de PU em dispersão aquosa (Coutinho *et al.*, 2000).

### 4.3.2 Espectroscopia infravermelho

Os espectros de infravermelho foram coletados empregando-se um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR; Nicolet 6700). Cada espectro foi obtido com 64 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  em uma faixa espectral de  $650 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Avaliou-se a evolução da estrutura dos materiais em relação à cristalização, realizando-se um aquecimento de 25°C a 110°C, a uma taxa de 1°C/min e coletando-se os espectros durante o aquecimento a cada 10min.

#### **4.3.3 Difração de raios-X (DRX)**

Para manter as características dos materiais em relação à cristalinidade as análises de DRX foram realizadas em amostras em pó produzidas através da trituração e moagem de filmes. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN, aplicando-se radiação Cu  $K\alpha$  a uma taxa de 2°  $\theta$ /s na faixa de 5°-60°.

#### **4.3.4 Espalhamento estático de luz (SLS)**

As medidas de massa molar ( $M_w$ ) e do raio de giração médio ( $R_g$ ) foram determinadas utilizando-se a técnica de espalhamento estático de luz (SLS, Brookhaven Instruments, Zeta Pals/Zeta Plus). Dissolveram-se amostras sólidas de ambos os materiais em THF nas concentrações de 1mg/mL, 2mg/mL, 3mg/mL, 4mg/mL e 5mg/mL para realização das leituras.

Inicialmente mediu-se o valor da variação do índice de refração com a concentração ( $dn/dc$ ) utilizando-se comprimento de onda de 620nm, intensidade da fonte de 80%, temperatura de 30°C e ângulo de 45°.

Empregando-se o método Zimm-Plot e os valores de  $dn/dc$ , mediu-se a massa molar ( $M_w$ ) e o raio de giração médio ( $R_g$ ) na etapa seguinte. Para as leituras utilizou-se comprimento de onda de 637nm e ângulos de 35°, 50°, 75°, 90°, 105°, 130° e 145°.

#### **4.3.5 Comportamento reológico das reações**

Ensaio de viscosidade foram realizados para entender o comportamento das cadeias poliméricas em reação. O comportamento reológico (viscosidade,  $\eta$ , mPa.s) do sistema em função da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>) foi determinado utilizando-se um

viscosímetro de cilindro coaxial (Brookfield, DVII + PRO). Variou-se a taxa de cisalhamento de  $1\text{s}^{-1}$  a  $100\text{s}^{-1}$ . As leituras foram realizadas com 4h de reação em amostras retiradas após a etapa de neutralização e adicionadas diretamente ao viscosímetro.

#### **4.3.6 Microscopia de força atômica (AFM)**

As estruturas de separação de fase e topografia de superfície das amostras de PU foram observadas através de um microscópio de força atômica (AFM, PARK SYSTEMS, INC., XE-70). Utilizou-se o modo de contato intermitente ("Tapping") em área de superfície de aproximadamente  $0,63\mu\text{m}^2 \times 0,63\mu\text{m}^2$  a  $13,0\mu\text{m}^2 \times 13,0\mu\text{m}^2$ , frequência de leitura de 0,8Hz, amplitude de 19,6nm e frequência de  $328,3 \times 10^3$  HZ.

As amostras foram produzidas a partir da deposição da dispersão/dissolução do PU no porta amostra seguido de evaporação do meio em estufa (Biopar, 58050) a  $40^\circ\text{C}$ .

A dimensão dos domínios rígidos e macios foi determinada com um software livre para análise de imagens (Image J).

#### **4.3.7 Análise térmica - Termogravimetria (TG)**

A história térmica das amostras de PU foi apagada aquecendo-se os materiais a  $100^\circ\text{C}$  em estufa (Biopar 58050) seguido de resfriamento a temperatura ambiente. As amostras foram armazenadas durante 30 dias para recristalização e realização dos ensaios a partir de amostras sólidas dos materiais.

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas variando-se a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  (equipamento: Seiko - SII Nanotechnology Inc., Exstar 7200). Realizaram-se as leituras em atmosfera de nitrogênio ( $30\text{mL}/\text{min}$ ).

#### **4.3.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

Visando determinar as transições térmicas dos segmentos macios / rígidos das amostras realizaram-se medidas de DSC (equipamento: Seiko - SII Nanotechnology Inc., Exstar 7200) com os seguintes protocolos: (i) isoterma a  $-40^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos; (ii) aquecimento de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e isoterma a  $150^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos; (ii) resfriamento de  $150^{\circ}\text{C}$  a  $-40^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

O DSC também foi adotado para realização de ensaio de envelhecimento. Inicialmente aqueceram-se as amostras a  $100^{\circ}\text{C}$  com finalidade de apagar a memória térmica e fundir os cristais existentes. Posteriormente foram realizadas leituras durante um período de dez dias para verificação do processo de cristalização. Foram obtidas medidas durante o aquecimento ( $-10^{\circ}\text{C}$  a  $90^{\circ}\text{C}$ ) a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### **4.3.9 Análise dinâmico mecânica (DMA)**

As análises dinâmico mecânicas (DMA) foram realizadas utilizando-se o modo de tração em uma faixa de temperatura de  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $110^{\circ}\text{C}$  (taxa de aquecimento de  $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) e frequência de 1HZ (Seiko, SII Nantechnology, Exstar 6100).

Amostras com dimensões de 20,0mm x 5,0mm x 0,5mm foram submetidas a uma deformação senoidal com amplitude de 0,2mm.

#### **4.3.10 Ensaio mecânico de tração**

As propriedades mecânicas foram obtidas utilizando-se uma máquina universal de ensaios (EMIC- DL3000), com célula de carga de 200N e corpos de provas nas dimensões de 65mm x 10mm x 1mm. As medidas foram realizadas tracionando-se as amostras até a ruptura à temperatura ambiente, velocidade de deformação de 10mm/min e espaçamento inicial entre garras de 30mm.

Os corpos de prova foram tracionados utilizando-se os mesmos parâmetros de ensaio em duas condições de trabalho: (i) amostras sem aquecimento prévio; (ii) amostras com aquecimento prévio. Os corpos de prova do item ii foram obtidos através do aquecimento a 60°C durante 1h (tratamento térmico para controle da cristalinidade) das amostras do item i.

#### 4.3.11 Ciclo de memória

O equipamento de DMA foi utilizado para determinação das propriedades de memória de forma (Seiko, SII Nantechnology, Exstar 6100).

O ciclo de memória das amostras foi realizado obedecendo-se as seguintes etapas (Figura 4-3): (Etapa 0) forma permanente ( $L_0$ ); (Etapa 1) aquecimento das amostras até a temperatura de 65°C seguido de deformação (deformação máxima,  $L_m$ ); (Etapa 2) Resfriamento em nitrogênio líquido até a temperatura de 0°C seguido de alívio de força e medida da forma retida (deformação retida,  $L_{ret}$ ); (Etapa 3) reaquecimento até a temperatura de 65°C e medida da forma recuperada (deformação residual,  $L_{res}$ ).

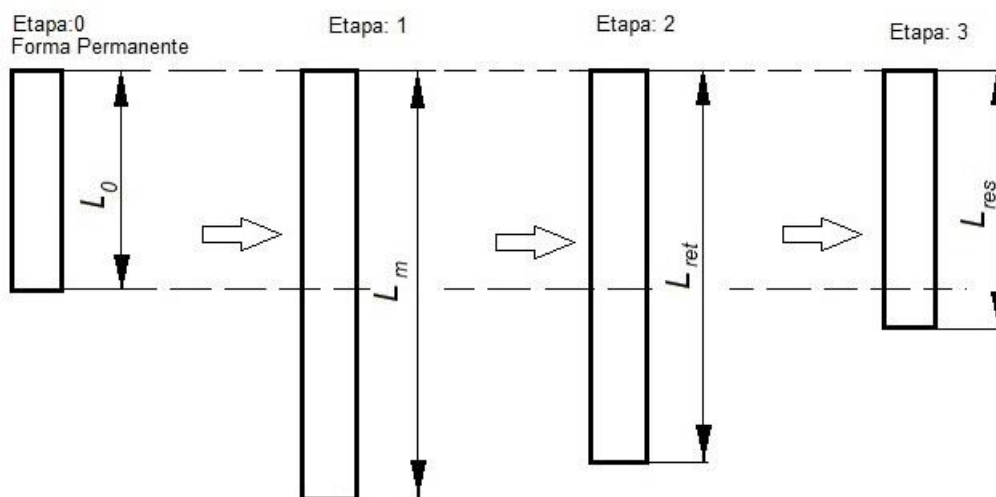


Figura 4-3- Ciclo termomecânico de memória de forma.

Os parâmetros de memória de forma foram descritos pela razão de recuperação de forma ( $R_r$ ) e pela razão de fixação da forma ( $R_f$ ). As duas podem ser determinadas pelas Equações 4-2 e 4-3 (Pereira e Oréfica, 2009):

$$R_r(\%) = \frac{L_m - L_{res}}{L_m - L_0} \times 100 \dots\dots\dots(4-2)$$

$$R_f(\%) = \frac{L_{ret} - L_0}{L_m - L_0} \times 100 \dots\dots\dots(4-3)$$

Onde  $L_0$  corresponde ao comprimento inicial;  $L_m$  o comprimento da amostra deformada (deformação máxima);  $L_{ret}$  o comprimento retido e  $L_{res}$  o comprimento de recuperação

## 4.4 Resultados e discussão

### 4.4.1 Espectroscopia infravermelho

A Figura 4-4 exibe os espectros de infravermelho obtidos a partir das amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub>. A Tabela 4-1 apresenta as principais bandas na região do infravermelho observadas para as amostras de poliuretano.

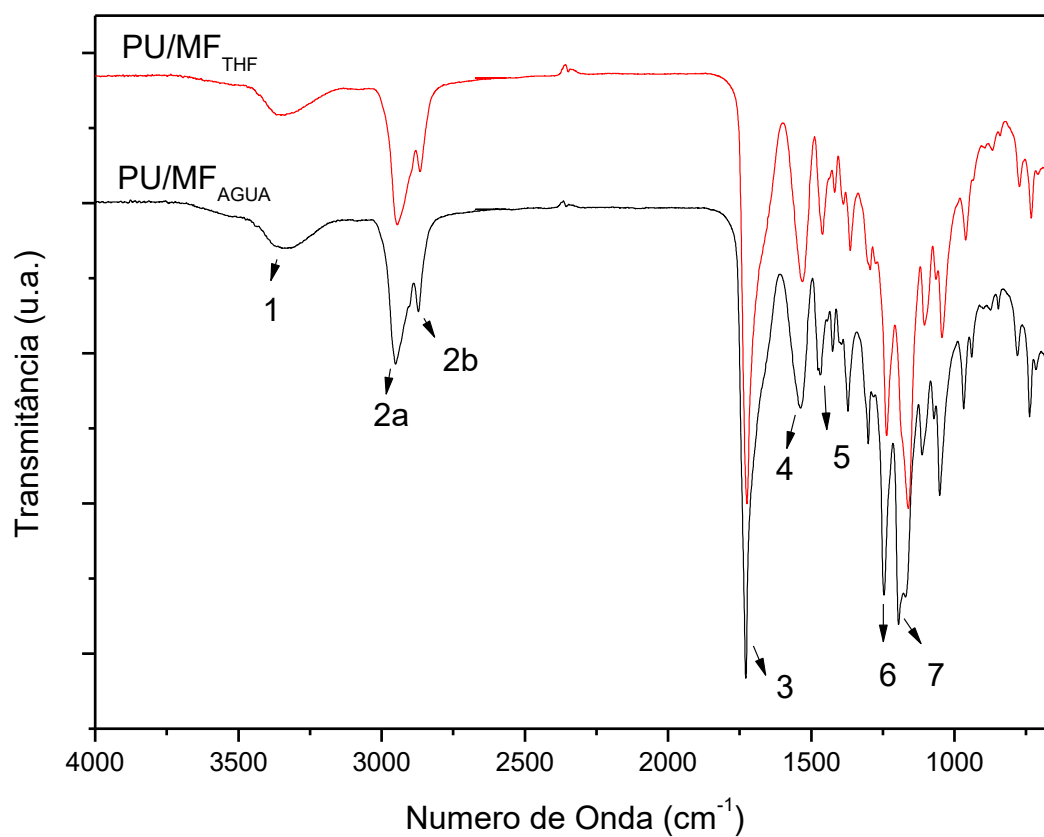


Figura 4-4- Espectros de infravermelho de amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub>.

Tabela 4-1- Origem, número de onda e grupo funcional das bandas espectrais observadas.

Item	Origem	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Designação
1	N-H	3600-3150	estiramento da amina primária
		~3500	estiramento do hidrogênio livre do grupo N-H
		~3300	estiramento do hidrogênio ligado ao grupo N-H
2	-CH <sub>3</sub>	3000-2800	estiramento dos grupos metileno
			2a- Modo Assimétrico 2b- Modo Simétrico
3	C=O	1760-1600	estiramento dos grupos carbonila
		1750-1725	estiramento do grupo éster
		~1720	estiramento do uretano livre
		~1700	estiramento do grupo uretano com ligações de hidrogênio
		~1660	estiramento da ureia livre
~1630	estiramento de hidrogênio ligado à ureia		
4	>N-H	1640-1540	Modo secundário do grupo amida
5	-CH <sub>3</sub>	1470-1430	torção assimétrica dos grupos metileno
6	C-N	1292-1226	estiramento da amida terciária
7	C-O-C	~1150	estiramento do grupo éter

A partir da Figura 4-4 e Tabela 4-1 observa-se que a alteração do meio não afeta a composição química dos materiais. Porém o perfil espectral apresentado apenas fornece informações a respeito das ligações e grupos no material, sendo necessário um estudo das ligações de hidrogênio presente nas amostras.

As ligações de hidrogênio são um fator determinante para o entendimento da mistura de fase existente entre os segmentos rígidos e macios (Cheong *et al.*, 2004; Pereira e Oréfice, 2009). Duas regiões espectrais são de interesse no estudo das ligações de hidrogênio em PUs segmentados: estiramento primário da amina (N-H) e estiramento do grupo carbonila (C=O)(Pereira e Oréfice, 2011).

A mistura de fase em poliuretanos segmentados é estimada considerando-se que a fração de hidrogênios ligados ao grupo C=O representa uma medida direta do grau de interação entre segmentos rígidos / rígidos. Por outro lado às interações entre segmentos macios e rígidos podem ser calculada da diferença da fração entre o total de H ligados ao grupo NH e a fração de grupos NH que estão com os H ligados a carbonila (C=O) dos grupos uretanos (Mirceva *et al.*, 1990). Atribui-se que a interação entre os segmentos rígidos e macios é proveniente da ligação entre os grupamentos amina e o oxigênio do segmento macio (Sung e Schneider, 1975; Lu *et al.*, 2002).

As principais bandas estudadas são relativas à amina ligada ( $\sim 3326 \text{ cm}^{-1}$ ), amina livre ( $\sim 3446 \text{ cm}^{-1}$ ), carbonila ligada ( $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) e carbonila livre ( $\sim 1724 \text{ cm}^{-1}$ ) (Mirceva *et al.*, 1990). Entretanto, essas bandas se sobrepõem. Dessa forma, um procedimento de deconvolução matemática foi realizado no espectro para melhorar a resolução individual de cada banda (Figura 4-5). A partir das deconvoluções o índice de ligação de hidrogênio para amina e para carbonila ( $HBI_{(C=O,-NH)}^{(\%)}$ ), o grau de mistura de fase ( $DPM(\%)$ ) e o índice de cristalização ( $\alpha_{FTIR}$ ) foram calculados.

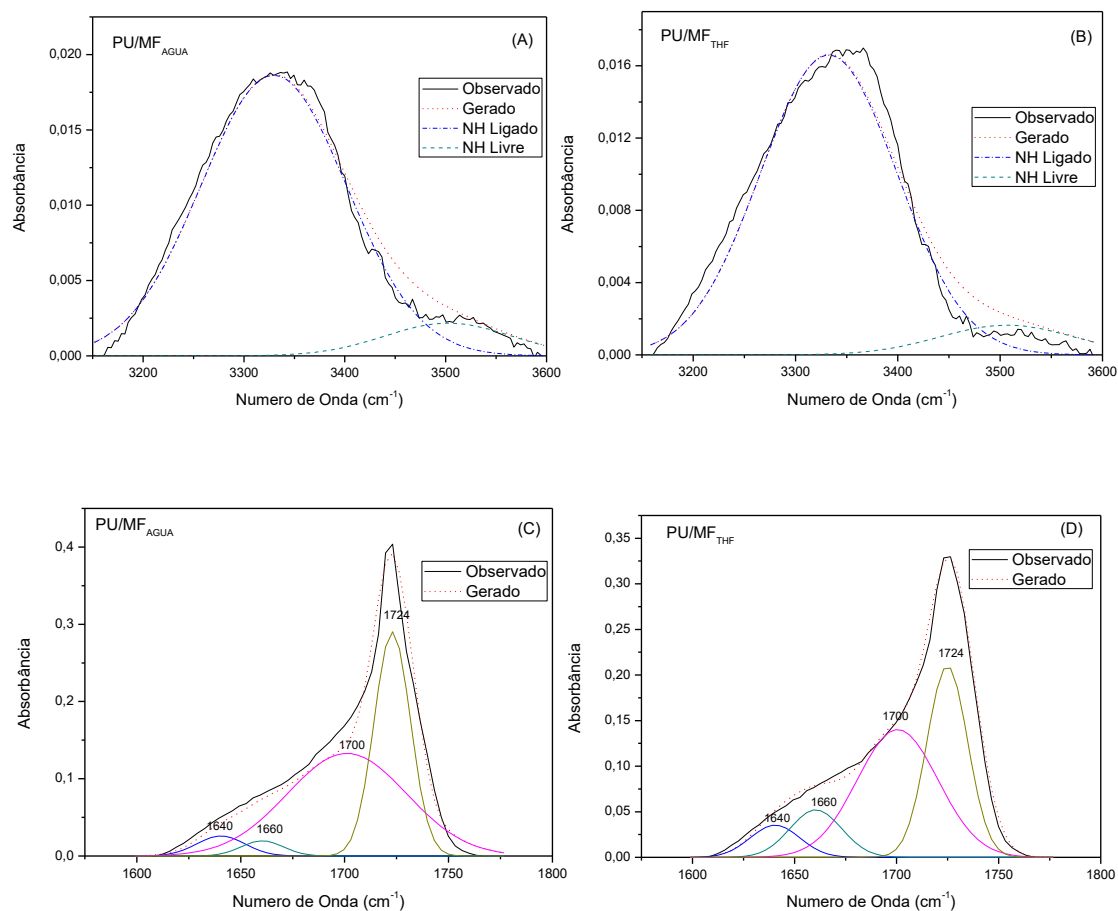


Figura 4-5- Deconvolução das bandas de estiramento primário do grupo N-H (Figuras A e B) e do grupo C=O (Figuras C e D).

A extensão de grupos –NH da ligação uretano participando em uma ligação de hidrogênio pode ser usada para expressar o índice de ligação de hidrogênio para o grupo amina  $HBI_{(-NH)}^{(\%)}$ , Equação 4-4 (Pereira, 2009).

$$HBI_{(-NH)}^{(\%)} = \frac{NH_{Ligado}}{NH_{Ligado} + NH_{Livre}} \times 100 \quad (4-4)$$

Onde  $NH_{Ligado}$  e  $NH_{Livre}$  são as áreas das bandas referentes aos grupos –NH ligados e livres.

A extensão que os grupos carbonila participam em uma ligação de hidrogênio pode ser expressa pelo índice de ligação de hidrogênio para o grupo carbonila  $HBI_{(C=O)}^{(\%)}$ ,

correspondente a fração de hidrogênio ligados ao grupo carbonila (Equação 4-5)(Liu e Pan, 1998).

$$HBI_{(C=O)}^{(\%)} = \frac{A_{1700} + A_{1640}}{A_{1700} + A_{1640} + A_{1724} + A_{1660}} \quad (4-5)$$

Onde  $A_{1724}$ ,  $A_{1700}$ ,  $A_{1660}$  e  $A_{1640}$  são respectivamente a área das bandas de absorção do uretano livre, uretano ligado, éster e ureia ligada.

O grau de mistura de fase ( $DPM$  (%)), utilizado para estudar a mistura existente entre segmentos macios e rígidos, pode ser estimado da fração de segmentos rígidos dissolvidos em domínios macios, Equação 4-6 (Liu e Pan, 1998).

$$DPM(\%) = \frac{(1 - HBI_{(C=O)}^{(\%)}) \times M(SR)}{(1 - HBI_{(C=O)}^{(\%)}) \times M(SR) + (1 - M(SR))} \quad (4-6)$$

Onde  $M(SR)$  corresponde à fração em massa de segmentos rígidos (equação 4-1)

As bandas a  $1190\text{cm}^{-1}$  e  $1160\text{cm}^{-1}$  são associadas com os grupos C-O cristalinos e amorfos e podem ser utilizadas (Figura 4-6) para determinação do índice de cristalinidade ( $\alpha_{FTIR}$ ) definido de acordo com a Equação 4-7 (Pereira e Oréfica, 2011).

$$\alpha_{FTIR} = \frac{A_{1190}}{A_{1190} + A_{1160}} \times 100 \quad (4-7)$$

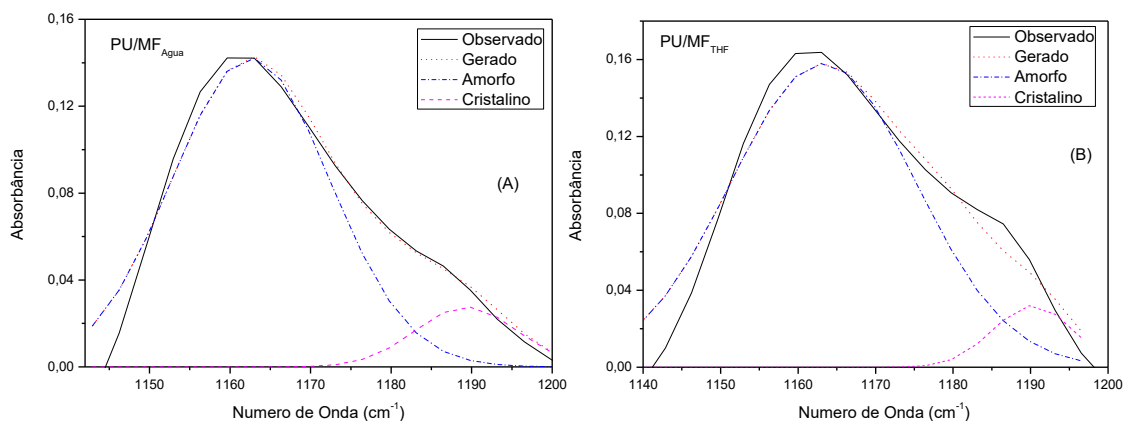


Figura 4-6- Deconvolução dos picos correspondentes a fase cristalina ( $1190\text{cm}^{-1}$ ) e amorfa ( $1160\text{cm}^{-1}$ ): (A) PU/MF<sub>ÁGUA</sub> e (B) PU/MF<sub>THF</sub>.

A Tabela 4-2 apresenta o resumo dos parâmetros obtidos.

Tabela 4-2- Parâmetros calculados a partir dos ensaios de FTIR.

	$HBI_{(-NH)}^{(\%)}$	$HBI_{(C=O)}^{(\%)}$	$\alpha_{FTIR}^{(\%)}$	DPM(%)
PU/MF <sub>ÁGUA</sub>	91,9	60,0	31,3	21,7
PU/MF <sub>THF</sub>	97,0	32,0	11,7	32,0

Observa-se que os grupos NH encontram-se quase integralmente ligados, exibindo o índice de ligação de hidrogênio,  $HBI_{(-NH)}^{(\%)}$  com valores acima de 90%. Não se verifica o mesmo resultado em relação ao índice de ligação de hidrogênio para os grupos C=O ( $HBI_{(C=O)}^{(\%)}$ ). Este revela valores inferiores (32% amostras PU/MF<sub>THF</sub> e 60% PU/MF<sub>ÁGUA</sub>)

O índice de ligação de hidrogênio para carbonila do PU/MF<sub>ÁGUA</sub> sugere que cerca de 60% das ligações hidrogênios são realizadas com a amina (NH) do grupamento

uretano. Por outro lado, o índice de ligação de hidrogênio apresentado para amina é de aproximadamente 90%. Considerando-se o fato de 60% do grupamento amina estar ligado a carbonila, o 30% restante é atribuído às ligações existentes entre a amina e o oxigênio do segmento macio. Estima-se a partir dos índices calculados que as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> possuem cerca de 65% dos grupamentos amina ligados ao oxigênio do segmento macio, sinalizando aumento da mistura de fase e confirmando a diferença apresentada no grau de mistura de fase ( $DPM(\%)$ ) exibido pelas amostras.

Os índices de ligação de hidrogênio possibilitam determinar como se comportam os materiais em relação à formação de ligações intermoleculares tais como as ligações de hidrogênio formadas entre os grupos uretano e ureia. As ligações de hidrogênio influenciam diretamente a mobilidade entre as cadeias restringindo o movimento das mesmas e influenciando diretamente o grau de mistura de fase e cristalinidade. Se, por exemplo, não há uma significativa separação de fase, a fração em massa de segmentos macios é alta o suficiente para conduzir algum segmento para dissolução diminuindo a cristalinidade. O valor de  $HBI_{(C=O)}^{(\%)}$  cerca de 50% inferior nas amostras de PU/MF<sub>THF</sub> tem como consequência um maior número de ligações entre o grupamento amina dos segmentos rígidos e os oxigênios do segmento macios aumentando a mistura de fases e diminuindo a cristalinidade. Dessa forma, as amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> apresentaram o índice de cristalinidade,  $\alpha_{FTIR}$  cerca de 3 vezes maior que as amostras de PU/MF<sub>THF</sub>. A presença de um solvente (no caso, THF) durante a última etapa de síntese do PU favorece o estiramento das cadeias (aumento do raio de giração) que pode favorecer o processo de mistura entre os reagentes, com o consequente aumento no grau de mistura de fase (maiores valores de  $DPM$ ).

Para acompanhar as mudanças na cristalinidade dos materiais com aquecimento, as bandas relativas aos grupos C-O cristalino ( $1160\text{cm}^{-1}$ ) e amorfo ( $1190\text{cm}^{-1}$ ) foram estudadas nas amostras através de deconvolução matemática. A partir dos resultados obtidos investigou-se evolução dos índices de cristalinidade ( $\alpha_{FTIR}$ ) (Figura 4-7).

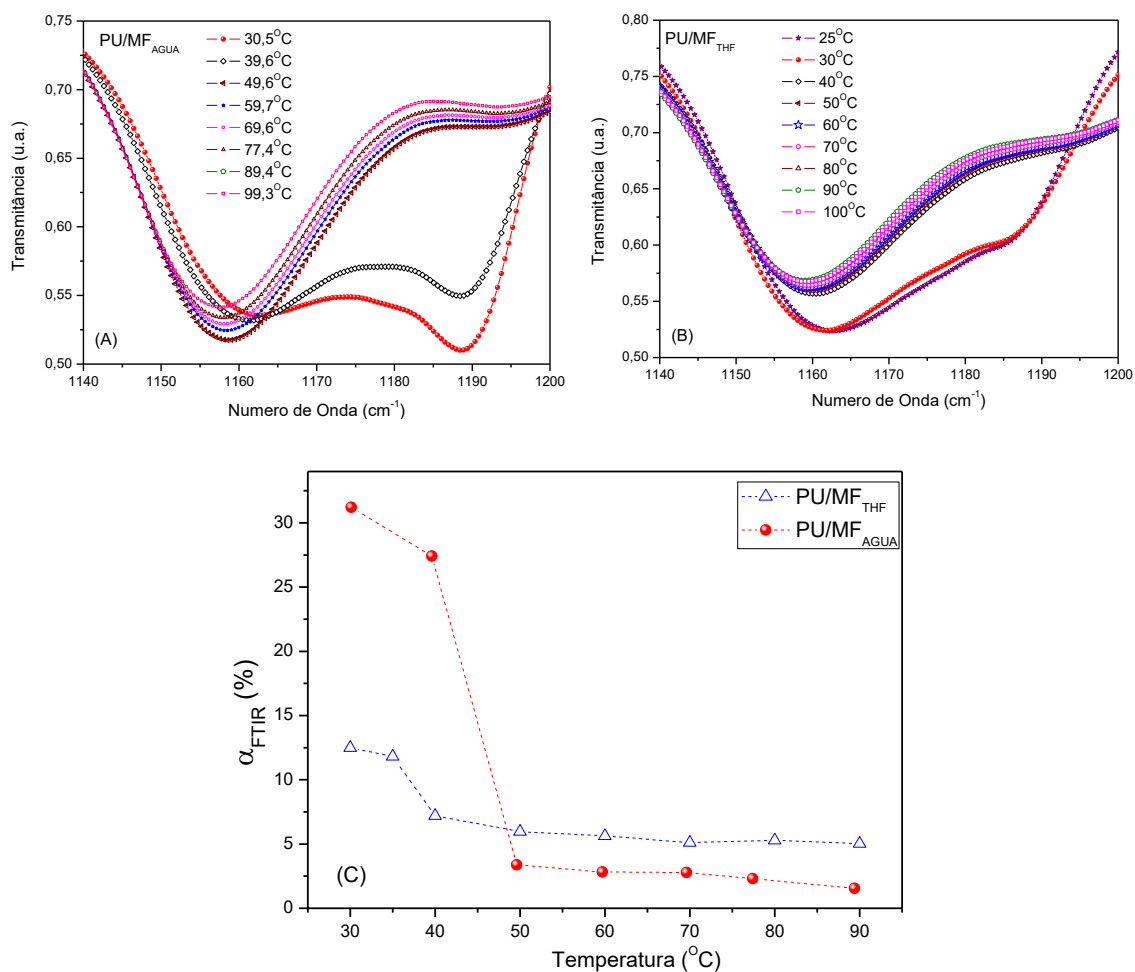


Figura 4-7- Evolução da cristalinidade com a temperatura das amostras de PU: Espectros dos picos correspondentes a fase cristalina (1190cm<sup>-1</sup>) e amorfa (1160cm<sup>-1</sup>): (A) PU/MF<sub>AGUA</sub>; (B) PU/MF<sub>THF</sub>; (C) variação do índice de cristalinidade,  $\alpha_{FTIR}$ , com a temperatura.

O ensaio de FTIR no aquecimento exibe diminuição do índice de cristalinidade com o aquecimento devido à fusão dos cristais com a elevação da temperatura. O processo de fusão ocorre a temperaturas mais baixas para o PU/MF<sub>THF</sub> em relação ao PU/MF<sub>AGUA</sub>, o que pode indicar menor estabilidade dos cristais (cristais menores e com maior número de defeitos) presentes no PU produzido em THF. A diminuição da estabilidade é provocada pelo aumento da mistura de fase (Tabela 4-2)

#### 4.4.2 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas obtidos das amostras de PU (Figura 4-8) são típicos de materiais semicristalinos (Pereira e Oréfice, 2009). Ambos os materiais exibem o mesmo perfil cristalográfico. O difratograma apresentado assemelha-se com resultados exibidos pelo PCL puro encontrado em literatura (Balsamo *et al.*, 2004). Este resultado sugere que os segmentos macios originários do PCL são responsáveis pela cristalização.

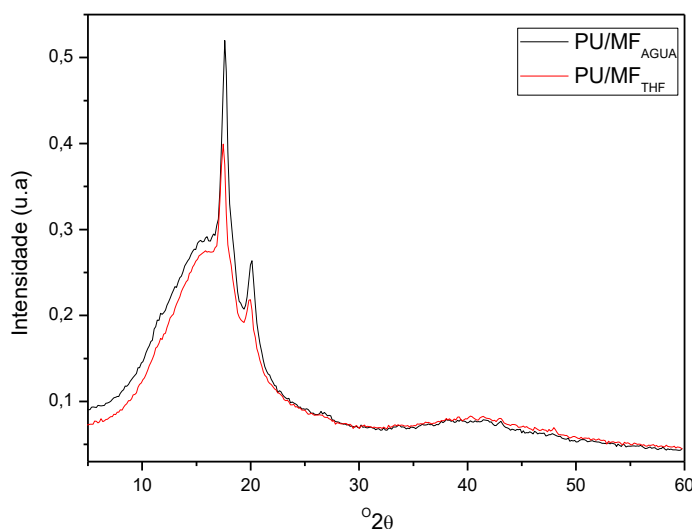


Figura 4-8- Padrões de difração de raios-x obtidos das amostras de PU.

Para determinar a cristalinidade dos materiais, as fases amorfas e cristalinas foram separadas por deconvolução matemática aplicando-se curvas Gaussianas (Figura 4-9) e a cristalinidade foi determinada calculando-se o índice de cristalinidade ( $\alpha_X$ ).

O índice de cristalinidade,  $\alpha_X$  é definido como a razão de área abaixo do padrão cristalino ( $\sum A_{cristalino}$ ) e o espalhamento total ( $\sum A_{cristalino} + \sum A_{amorfo}$ ) do padrão original, de acordo com a Equação 4-8 (Pompe *et al.*, 1998; Pereira e Oréfice, 2009)

$$\alpha_X = \left[ \frac{\sum A_{cristalino}}{\sum A_{cristalino} + \sum A_{amorfo}} \right] \times 100 \quad (4-8)$$

Os índices de cristalinidade obtidos foram 16,2% e 27,5% para as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> e PU/MF<sub>AGUA</sub> respectivamente.

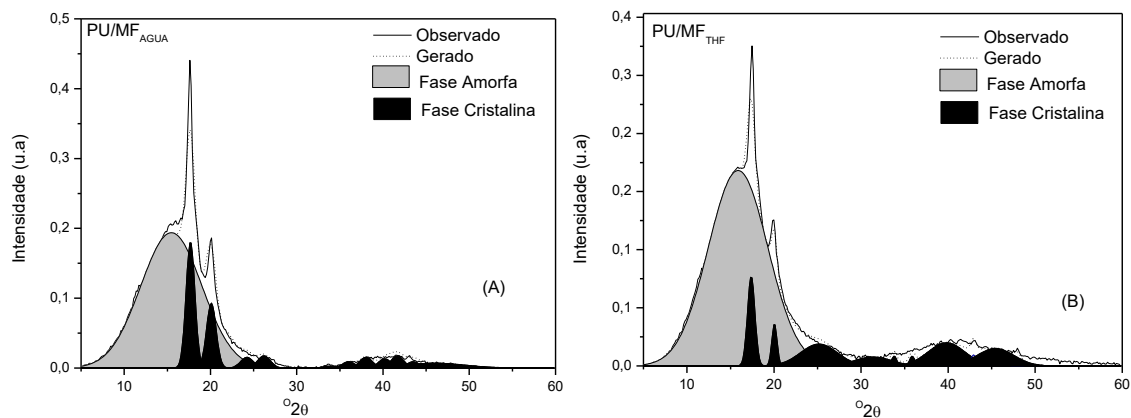


Figura 4-9- Deconvolução dos picos obtidos no ensaio de difração de raios-X: (A) PU/MF<sub>AGUA</sub> e (B) PU/MF<sub>THF</sub>.

As leituras de DRX evidenciam os resultados apresentados pelo FTIR exibindo redução do índice de cristalinidade nas amostras de PU/MF<sub>THF</sub>. A diferença na cristalinidade é atribuída à elevação da mistura de fase entre os segmentos macios e rígidos. O aumento da mistura de fase e diminuição da cristalinidade é consequência da redução do índice de ligação de hidrogênio para carbonila ( $HBI_{(C=O)}^{(\%)}$ ). A redução do índice aumenta o número de grupamentos amina livres para realizarem ligações moleculares com os segmentos macios aumentando a mistura de fase e diminuindo a cristalização.

#### 4.4.3 Espalhamento estático de luz (SLS)

Nos ensaios de SLS, amostras sólidas de ambos os materiais foram dissolvidas em um solvente comum (THF) para realização das medidas. As leituras obtidas a partir do espalhamento de luz determinaram similaridade em relação à massa molar média das cadeias poliméricas (Tabela 4-3). A extensão de cadeia não foi afetada consideravelmente pela presença de meios diferentes. Conforme pode ser observado pelos valores de  $M_w$  muito próximos exibidos na Tabela 4-3.

Por outro lado o raio de giração ( $R_g$ ), menor nas amostras de PU/MF<sub>ÁGUA</sub>, determina um empacotamento maior das cadeias poliméricas. O índice de ligação de hidrogênio mais elevado para carbonila exibidos pelo ensaio de FTIR tem como consequência um maior número de ligações de hidrogênio entre o grupamento amina e carbonila. Este resultado sugere que o aumento/diminuição do número de ligações intermoleculares pode ser provocado pela alteração do meio. O THF expande a cadeia do polímero durante o processo de síntese diminuindo a probabilidade de formação de ligações intermoleculares.

Tabela 4-3- Massa molar ponderal média ( $M_w$ ) o raio de giração médio ( $R_g$ ) obtidos por SLS.

	$M_w$ (g/mol)	$R_g$ (nm)
PU/MF <sub>ÁGUA</sub>	$(1,68 \pm 0,02) \times 10^5$	$10,2 \pm 3,2$
PU/MF <sub>THF</sub>	$(1,42 \pm 0,29) \times 10^5$	$74,0 \pm 16,0$

#### 4.4.4 Comportamento reológico

O ensaio viscosimétrico realizado exibe um decréscimo da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento (comportamento pseudoplástico) para ambas as amostras (Figura 4-10). Apesar do perfil de comportamento ser semelhante, o valor de viscosidade exibido ponto a ponto entre as amostras discernem-se acentuadamente (cerca de 1000 a 1500 vezes entre os dois tipos de meios). A natureza dos sistemas (dispersão e dissolução) é a responsável por essa alteração.

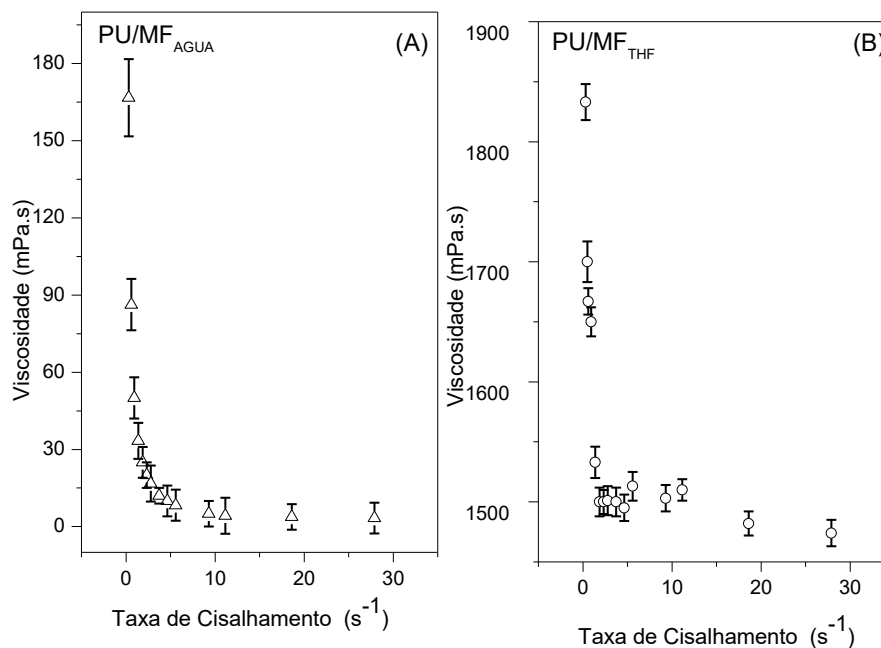


Figura 4-10 - Viscosidade: (A) PU/MF<sub>AGUA</sub> e (B) PU/MF<sub>THF</sub>.

Segundo Kim (1996), as dispersões de PU são formadas de partículas com dimensões de 0,01 $\mu$ m a 5,00 $\mu$ m determinadas pelas características hidrofílicas do polímero (quanto maior o caráter hidrofílico menor serão as partículas). As partículas presentes na dispersão são formadas por cadeias poliméricas entrelaçadas. No repouso, as partículas apresentam uma ordem irregular que submetidas a uma taxa de cisalhamento produzem resistência ao fluxo. Com o aumento da taxa de cisalhamento, as partículas poliméricas se organizam alinhando-se com o fluxo. O alinhamento das partículas permite que estas “deslizem” umas sobre as outras, reduzindo a viscosidade. A presença de partícula na dispersão produz viscosidades próximas à viscosidade do meio em taxas de cisalhamento mais elevadas (Ramamurthi, 2012).

As amostras de PU/MF<sub>THF</sub> foram produzidas através de uma reação que envolve o processo de dissolução. O raio hidrodinâmico das cadeias poliméricas no solvente é determinado a partir do balanço entre as interações moleculares existentes entre polímero/polímero, polímero/solvente e solvente/solvente. Quando as interações polímero/solvente são mais elevadas que as demais o processo assume um comportamento de inchamento ilimitado. Neste caso, as moléculas do solvente inicialmente penetram na massa polimérica afastando os segmentos de cadeia e promovendo o inchamento da amostra. Quando o afastamento aumenta o suficiente,

as amostras começam a desentrelaçar e a difundir através do solvente. Finalmente, os entrelaçamentos são desfeitos obtendo-se um sistema homogêneo e uma viscosidade elevada (Carreau *et al.*, 2009).

O raio hidrodinâmico das cadeias poliméricas é influenciado pela interação entre as cadeias do polímero e solvente. O processo de dissolução promove o aumento do raio hidrodinâmico com o desentrelaçar das cadeias do polímero aumentando a viscosidade. Por outro lado o desentrelaçamento das cadeias do polímero diminui a probabilidade de formação de ligações entre os grupamentos amina e carbonila aumentando a mistura de fase e diminuindo a cristalização evidenciada pelos ensaios de FTIR e DRX.

#### 4.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O modo de contato intermitente (“tapping”) para detecção de fases (modo de fase) permite a determinação de variações na nanoestrutura dos polímeros na superfície de leitura a partir de diferenças em rigidez (Sakamoto *et al.*, 2014). Deste modo, as imagens de AFM obtidas a partir das amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> (Figura 4-11 A e C, Figura 4-12 A e C) exibem uma morfologia formada de fases distintas com separação entre domínios rígidos (regiões claras) e macios (regiões escuras). Nota-se também a presença de fases mistas, nas quais não ocorre uma separação bem definida entre os domínios. As fases rígidas promovem a estruturação do polímero através da formação de regiões “Inter domínios” (~0,02µm a 0,10µm) que circundam as fases macias. Os domínios macios exibem áreas entre  $1,1 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$  a  $1,2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$ .

As imagens de AFM obtidas para amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> no modo topográfico (Figura 4-11 B e D, Figura 4-12 B e D) determinam o comportamento das amostras em relação aos domínios rígidos e macios, a interação existente entre eles e o relevo de superfície. A Figura 4-11 B e D apresenta o perfil topográfico da amostra em escala micrométrica (área de 13µm x 13µm) dessa maneira não se distingue a presença de domínios macios e rígidos. A ampliação da imagem (área de 1µm x 1µm) exhibe um perfil topográfico formado de regiões escuras (depressões) com maior quantidade de domínios macios e regiões claras (elevações) com maior quantidade de domínios rígidos provenientes das interações entre domínios (domínios topográficos) e mudanças físicas na superfície provocadas pelo processo de obtenção da amostra. As

imagens de topografia exibem fases rígidas com dimensões entre aproximadamente  $1,2 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$  a  $7,0 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$  e macias com dimensões entre  $4,7 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$  a  $7,1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$ .

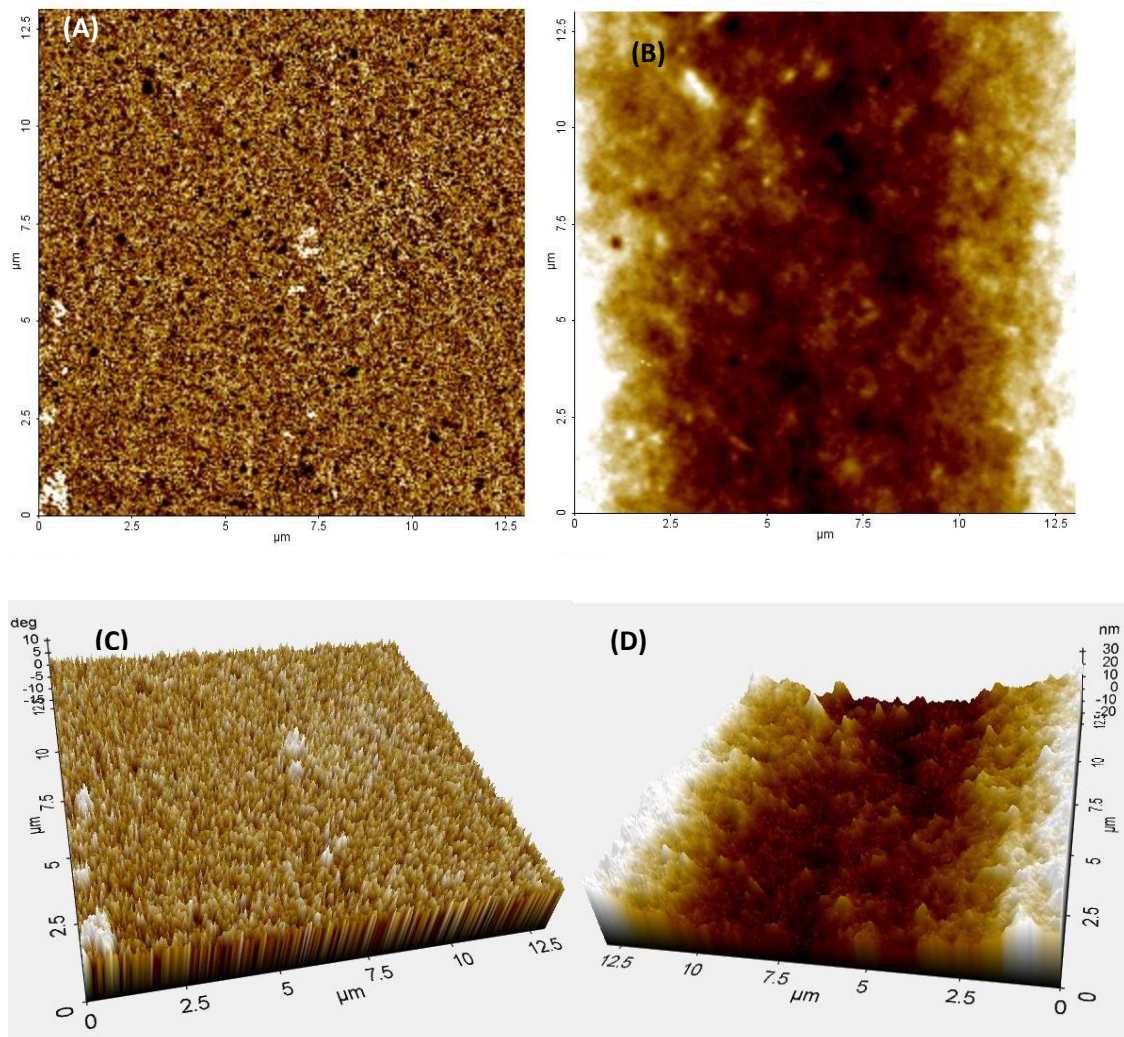


Figura 4-11- Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PU/MF<sub>AGUA</sub> obtidas no modo de contato intermitente para determinação de fase e topografia (área de 13μm x 13μm): (A) modo de fase; (B) modo de topografia (C) perfil morfológico tridimensional de fase (D) perfil morfológico tridimensional de topografia.

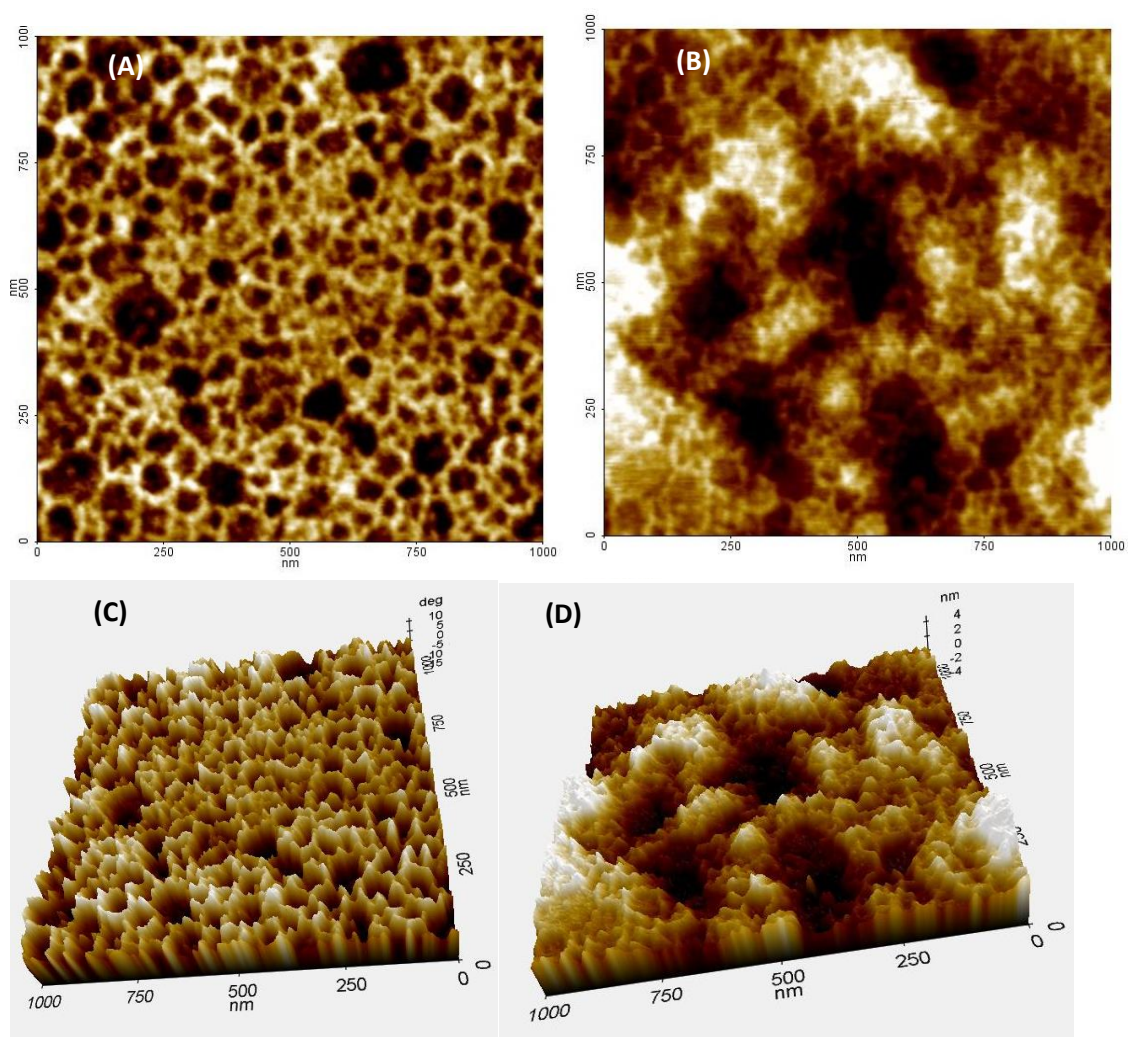


Figura 4-12- Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PU/MF<sub>AGUA</sub> obtidas no modo de contato intermitente para determinação de fase e topografia (área de 1µm x 1µm): (A) modo de fase; (B) modo de topografia (C) perfil morfológico tridimensional de fase (D) perfil morfológico tridimensional de topografia.

Por outro lado as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> apresentam uma morfologia de fases com domínios menos distintos e distinguíveis (Figura 4-13 A e C) sugerindo uma maior mistura de fase nessas amostras. Os domínios apresentam-se distribuídos de forma aleatória na superfície do polímero, diferentemente das amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> não exibem uma tendência a formarem domínios bem definidos.

A topografia de superfície apresentada pelas amostras de PU/MF<sub>THF</sub> é exibida na Figura 4-13 (B e D) e Figura 4-14 (A e B). A partir da Figura 4-14 observam-se domínios topográficos distribuídos regularmente na superfície do polímero sugerindo uma superfície altamente porosa possivelmente originada do processo de evaporação

do THF. Comparando-se os modos de leitura (fase e topografia) na Figura 4-13 não se observa correlação entre os domínios macios e rígidos nas duas imagens. Este fator é provocado pela elevação da mistura de fase nas amostras de PU/MF<sub>THF</sub> conforme resultados de FTIR apresentados anteriormente. Os domínios topográficos apresentam extensões de aproximadamente 200 $\mu\text{m}$  (Figura 4-13 B e D).

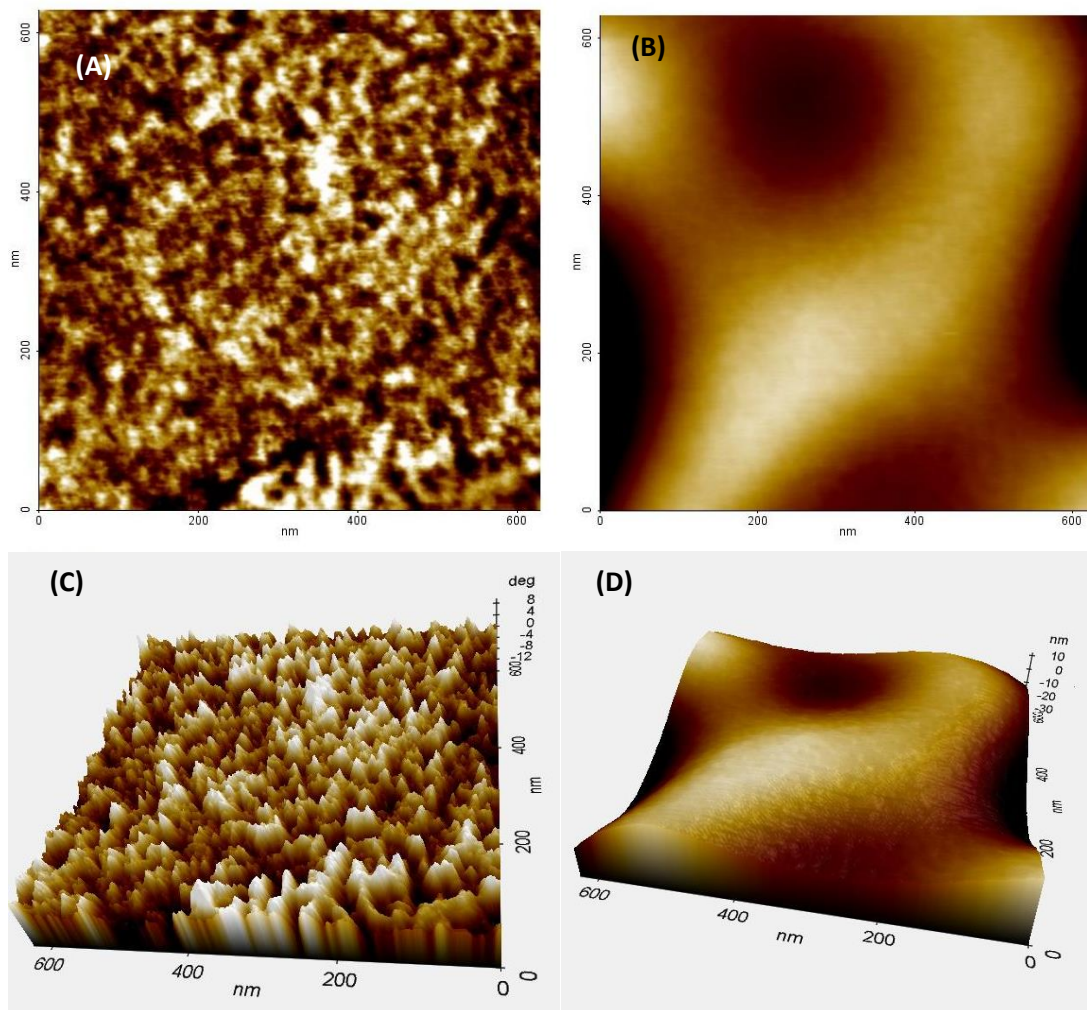


Figura 4-13- Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PU/MF<sub>THF</sub> obtidas no modo de contato intermitente para determinação de fase e topografia (área de 0,63 $\mu\text{m}$  x 0,63 $\mu\text{m}$ ): (A) modo de fase; (B) modo de topografia (C) perfil morfológico tridimensional de fase (D) perfil morfológico tridimensional de topografia.

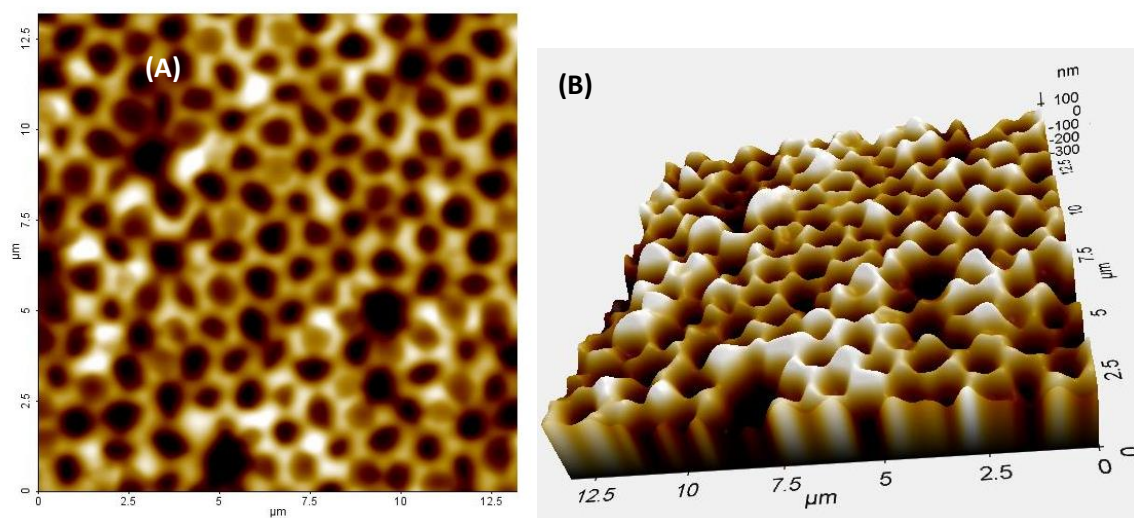


Figura 4-14- Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PU/MF<sub>THF</sub> obtidas no modo de contato intermitente para determinação de topografia de superfície (área de 13μm x 13μm): (A) imagem modo de superfície (B) perfil morfológico tridimensional de topografia.

#### 4.4.6 Análise térmica - Termogravimetria (TG)

O processo de decomposição térmica dos PUs é um processo heterogêneo formado de várias etapas. Inicia-se a  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  até  $\sim 380^{\circ}\text{C}$  devido a degradação dos segmentos rígidos, ligações uretano e ligações ureia seguido da degradação dos segmentos macios até  $480^{\circ}\text{C}$  (Cakić *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2013).

Os segmentos macios das amostras de PU/MF são oriundos da policaprolactona diol (PCL) utilizada durante a síntese. A Figura 4-15 exibe as curvas de TG deste material com os principais picos de decomposição térmica.

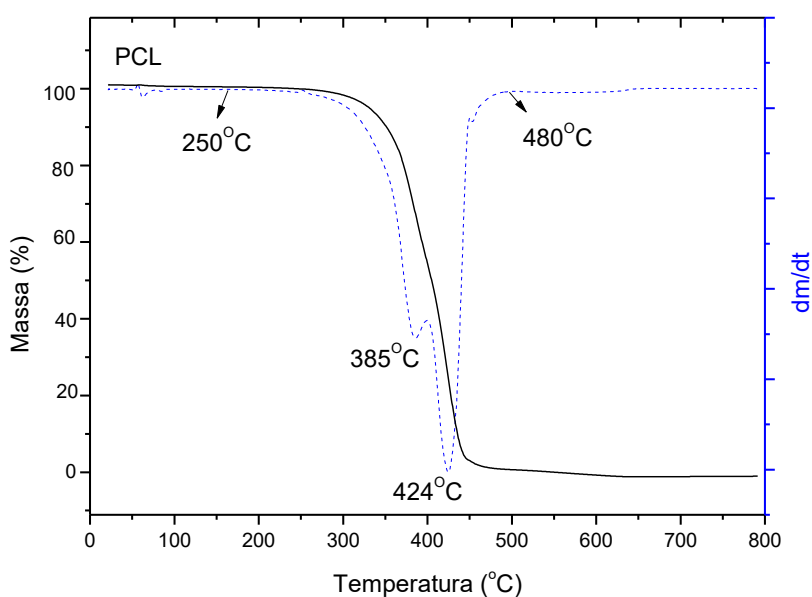


Figura 4-15- Curva de TG do PCL (policaprolactona diol).

A Figura 4-16 exibe as curvas de TG das amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub>.

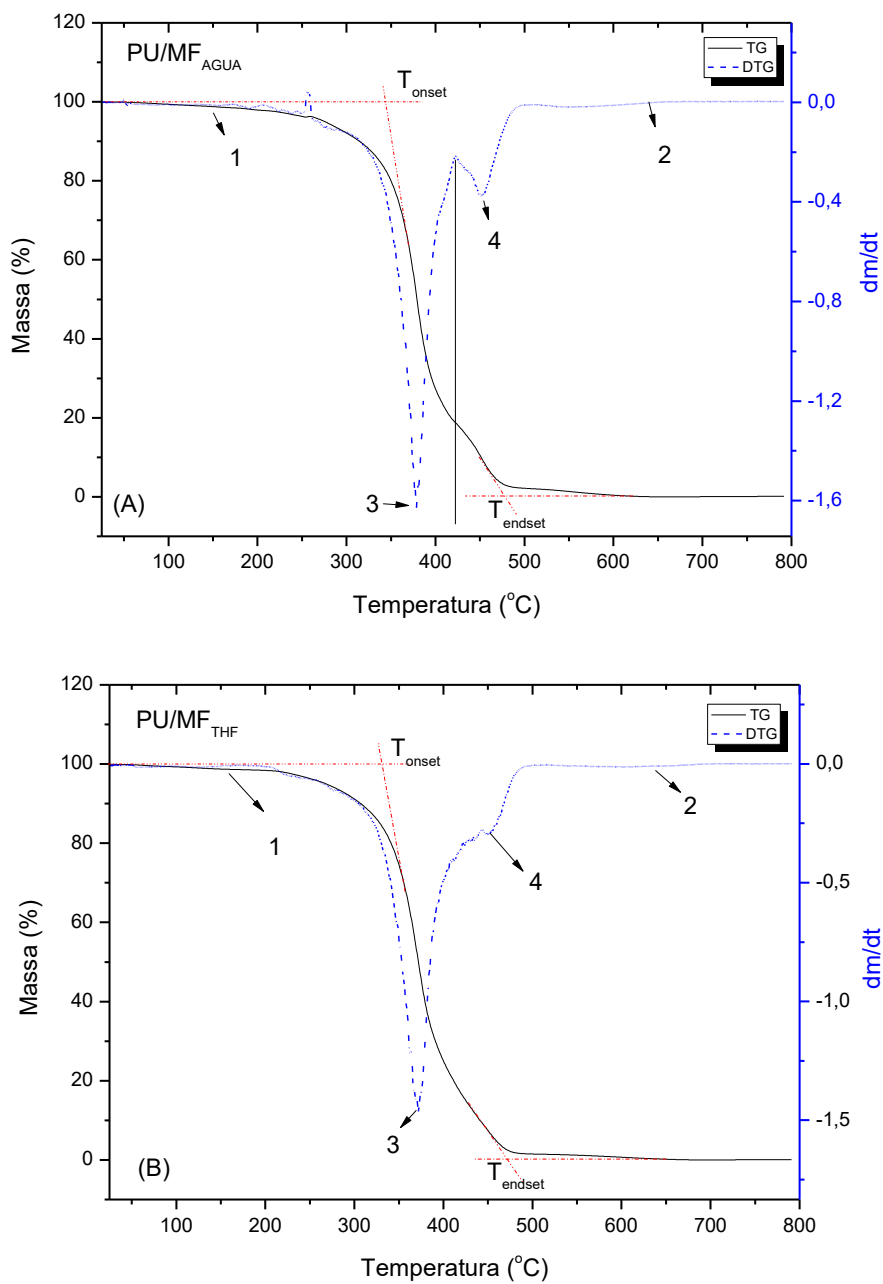


Figura 4-16-Curvas de TG das amostras de PU's: (A) PU/MF<sub>AGUA</sub> e (B) PU/MF<sub>THF</sub>.

Os dados obtidos a partir dos gráficos são sumarizados na Tabela 4-4:

Tabela 4-4- Dados termogravimétricos do PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub>.

Amostras	$T_{onset}$ (°C)	$T_{endset}$	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)	$T_4$ (°C)
PU/MF <sub>AGUA</sub>	339	486	160	636	379	451
PU/MF <sub>THF</sub>	329	484	165	639	372	449

A partir da análise das Figuras 4-16 A e B, observa-se que a degradação das amostras de PU é semelhante. Este fator é atribuído à presença dos mesmos tipos de grupos funcionais e ligações químicas em ambos os materiais conforme exibido anteriormente nos ensaios de FTIR. Os segmentos macios decompõem-se através de dois estágios. As temperaturas  $T_3$  e  $T_4$  correspondem a os pontos de maior taxa de decomposição destes segmentos. A proximidade entre os valores das temperaturas ( $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  e  $T_4$ ) indicam que a diferença apresentada no índice de ligação de hidrogênio para os grupos carbonila e de cristalinidade exibidas por DRX não afeta extensivamente o início da decomposição térmica. A diferença apresentada em  $T_{onset}$  pode estar ligada ao fato de que, na presença de solvente, as cadeias de PU se tornam mais expandidas e o raio de giração mais elevado. Dessa forma são mais propensas a se misturarem e deixam menos protegidos os grupamentos químicos associados ao início da degradação térmica.

Os gráficos de DTG não apresentaram distinção acentuada das regiões normalmente atribuídas à decomposição dos segmentos rígidos, ligações uretano (~280°C) e ligações ureia (~300°C) (Cakić *et al.*, 2012) A interseção entre as temperaturas de início de decomposição dos segmentos macios (~250°C em segmentos originários de PCL) e rígidos podem ter afetado os resultados do ensaio termogravimétrico dificultando a identificação das regiões pertencentes aos segmentos rígidos.

#### 4.4.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC (Figura 4-17) exibem picos endotérmicos relativos à fusão da fase cristalina ( $T_f$ ) durante o aquecimento. As amostras de PU/MF<sub>THF</sub> apresentam valores inferiores na temperatura ( $T_f$ ) e na entalpia ( $\Delta H_f$ ) de fusão (Tabela 4-5) da fase cristalina atribuída aos segmentos macios.

A mistura de fases entre os segmentos rígidos e macios é um fator determinante das características morfológicas do polímero. O grau de mistura de fases pode afetar a cristalização diminuindo a entalpia de fusão, isto porque a mistura de fases perturba a cristalização, reduz a fração cristalina, diminui a formação de cristais perfeitos e diminui a entalpia de fusão dos cristais (Pereira e Oréfice, 2009). Dessa maneira o valor de entalpia menor nas amostras de PU/MF<sub>THF</sub> sugere menor número de cristais conforme apresentado anteriormente pelos ensaios de DRX e FTIR.

Considerando-se o tempo de cristalização apresentado pelo ensaio de envelhecimento (Figura 4-18) e o processo de resfriamento apresentado na Figura 4-17 C e D, observa-se que não há formação de pico de cristalização nas amostras, pois o longo período necessário para recristalização não é compatível com a taxa de resfriamento (10°C/min) aplicada ao ensaio.

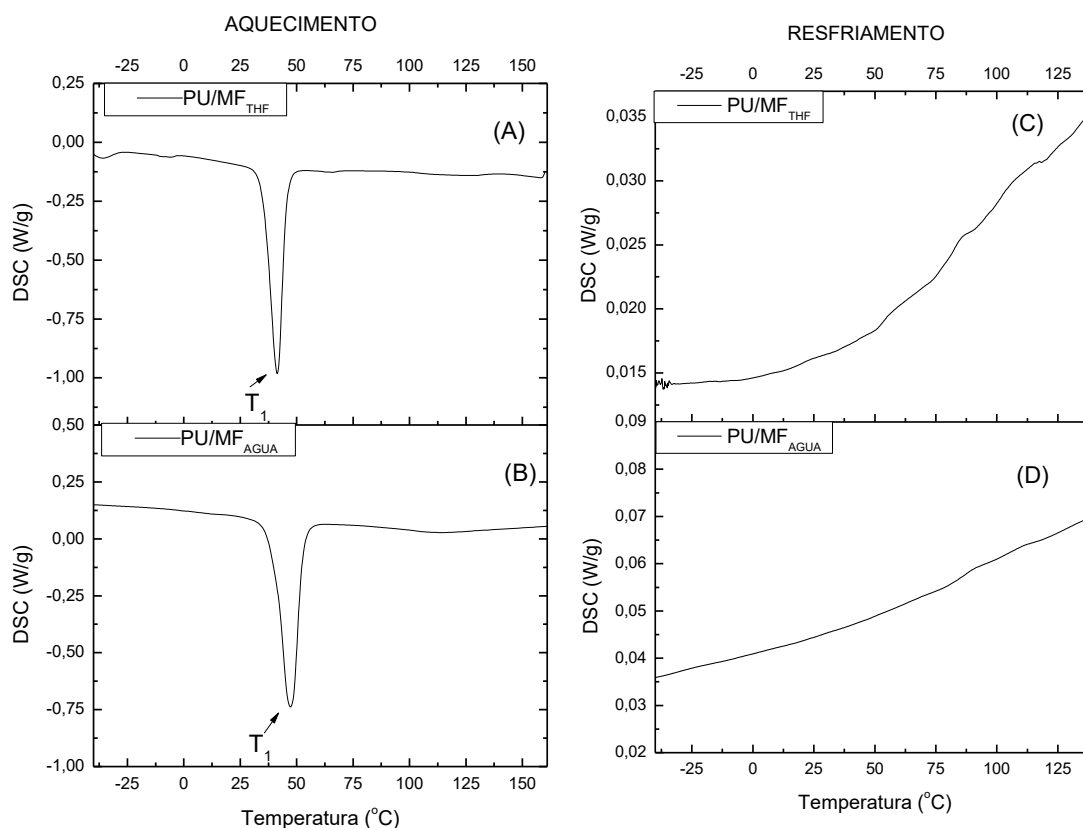


Figura 4-17 - Curvas de DSC obtidas de PUs durante o aquecimento e resfriamento: A) PU/MF<sub>THF</sub> aquecimento; B) PU/MF<sub>AGUA</sub> aquecimento; C) PU/MF<sub>THF</sub> resfriamento; D) PU/MF<sub>AGUA</sub> resfriamento.

Tabela 4-5- Resultados de DSC obtido das amostras de PUs durante aquecimento.

	$T_1$ (°C)	$\Delta H_1$ (Jg <sup>-1</sup> )
PU/MF <sub>AGUA</sub>	47	45
PU/MF <sub>THF</sub>	42	40

O ensaio de envelhecimento (Figura 4-18) evidencia que o processo de recristalização dos segmentos macios à temperatura ambiente é um processo lento. A variação da entalpia de fusão se torna mensurável a partir do sétimo (PU/MF<sub>AGUA</sub>) e oitavo dia (PU/MF<sub>THF</sub>). Os valores das entalpias envolvidas nos processos de cristalização nos dias apresentados são inferiores aos valores exibidos na Tabela 4-5. Este fator sugere que o processo de cristalização provavelmente irá estender-se além do período apresentado pelo ensaio. Observa-se que as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> iniciam a

cristalização em um dia posterior e apresentam entalpias inferiores (cerca de 60x menor) que as amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub>.

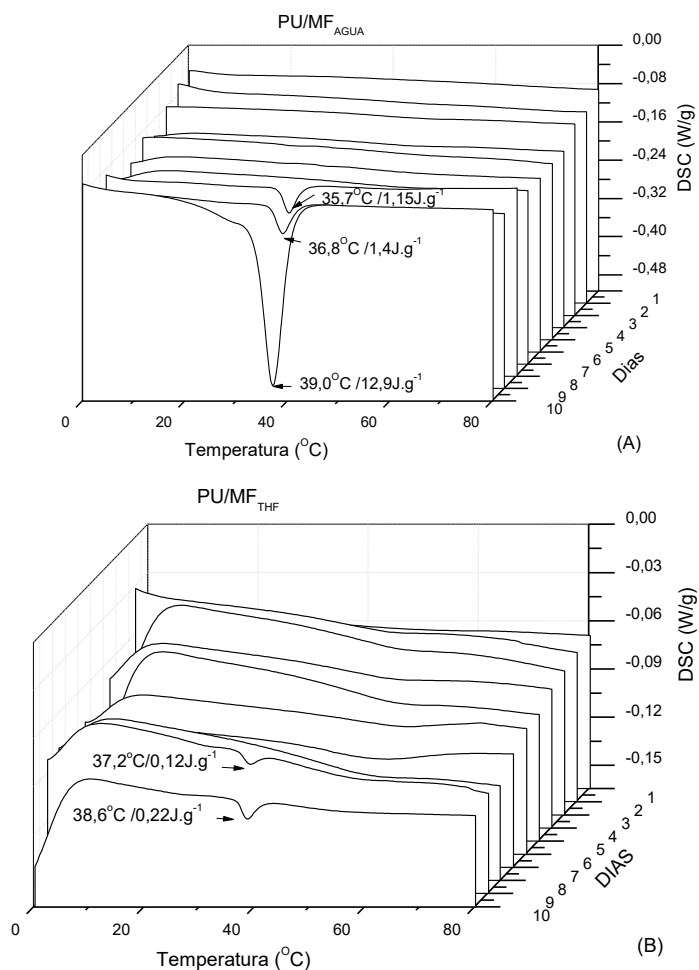


Figura 4-18- Ensaio de envelhecimento realizado em um período de 10 dias com amostras de PU: (A) PU/MF<sub>AGUA</sub>, (B) PU/MF<sub>THF</sub>.

Com base nos ensaios de envelhecimento e considerando-se a evolução da temperatura e da entalpia de fusão para valores maiores com a cristalização das amostras, supõe-se que as amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> apresentam maior cristalização reforçando a hipótese que o processo de cristalização e mistura de fase pode ser influenciado pelo meio. Os valores mais elevados de temperatura e entalpia de fusão dos segmentos macios sugerem uma maior separação de fase nessas amostras.

#### 4.4.8 Análise dinâmico mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA exibem diminuição no módulo de armazenamento com o aumento da temperatura (Figura 4-19). O módulo de armazenamento é uma medida da capacidade do polímero armazenar energia mecânica na forma de energia potencial ou elástica. Os gráficos do módulo de armazenamento ( $E'$ ) da Figura 4-19 permitem examinar as transições viscoelásticas nas amostras de PU.

O valor mais elevado de  $E'$  nas amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> durante o ensaio é provocado pelo maior número de ligações intermoleculares existente nas amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub>. As ligações intermoleculares diminuem a movimentação das cadeias do polímero aumentando a viscosidade e os tempos de relaxação das cadeias (Tawa e Ito, 2006).

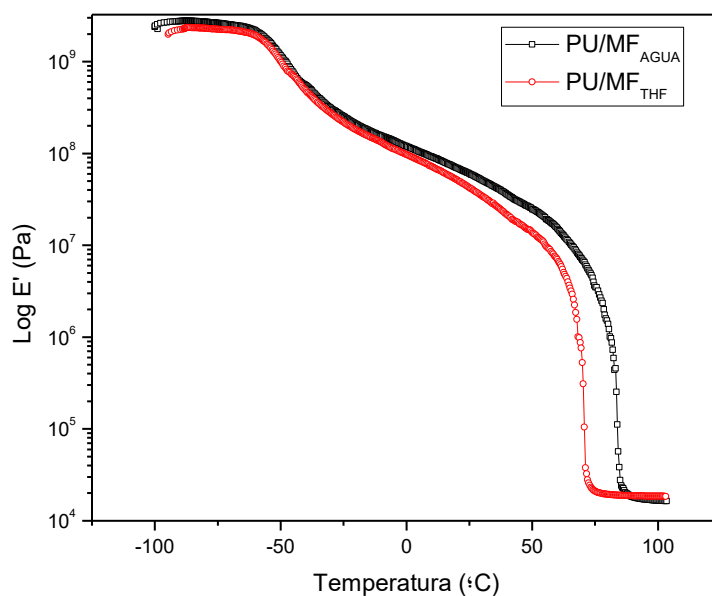


Figura 4-19- Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA.

A Figura 4-20 exibe a curva do módulo de perda ( $E''$ ). Observa-se que o valor da transição vítrea ( $T_g$ ) encontra-se próximo a  $-52^\circ\text{C}$  (Tabela 4-6). A região de transição vítrea (relaxação primária ou relaxação  $\alpha$ ) é proveniente dos movimentos moleculares a longa distância dos segmentos da cadeia polimérica principal e é estritamente

relacionadas à flexibilidade das cadeias, massa molar do polímero, grau de reticulação e cristalinidade (Cassu e Felisberti, 2005).

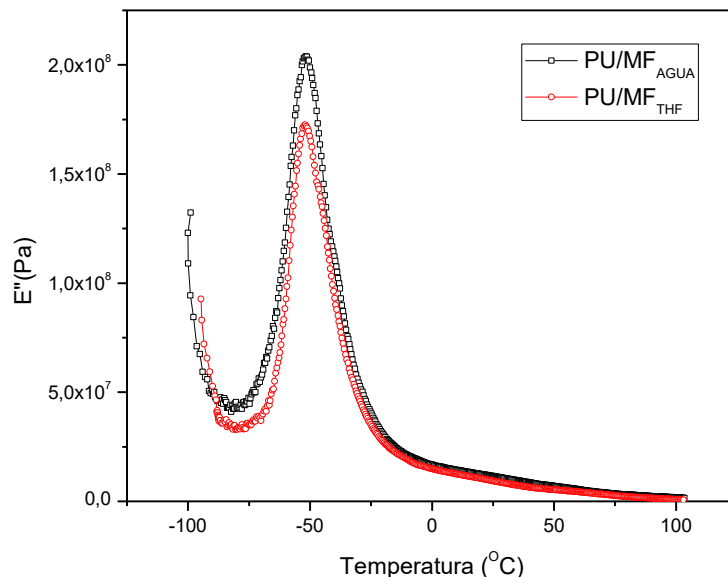


Figura 4-20- Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA.

Tabela 4-6- Transições térmicas obtidas a partir dos ensaios de DMA.

Transições	$T_g$ (°C)	* $T_1$ (°C)
PU/MF <sub>AGUA</sub>	-52	89
PU/MF <sub>THF</sub>	-52	75

\*temperatura de fusão dos segmentos macios.

Observa-se, a partir dos gráficos da tangente de delta ( $\tan\delta$ , fator de perda ) (Figura 4-21), que os materiais exibem uma transição térmica ( $T_1$ ) na faixa de aproximadamente 75°C a 89°C atribuída à fusão da fase cristalina originária dos segmentos macios de poliuretano. A inserção de solvente durante o processo de síntese diminui o valor desta transição nas amostras de PU/MF<sub>THF</sub>. A diminuição é provocada pela redução do grau de cristalização e pela redução das ligações intermoleculares entre os grupos carbonila e amina. A partir dessa transição as cadeias poliméricas apresentam-se

mais relaxadas e com a capacidade de maior dissipação de energia mecânica armazenada reduzindo o valor do fator de perda. Em relação às regiões relativas às transições vítreas dos materiais, observa-se que a intensidade e temperatura de máximo dos picos se aproximam para ambos os tipos de amostras. Este resultado sugere que as propriedades termomecânicas são afetadas principalmente pela fusão dos segmentos macios.

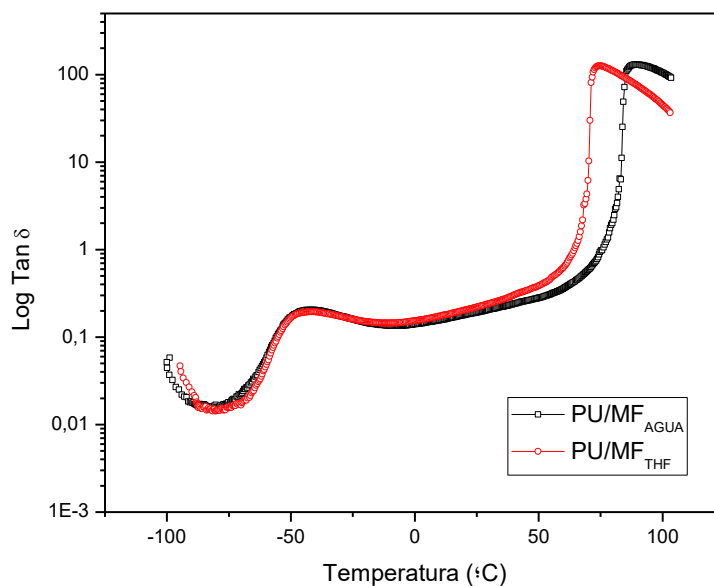


Figura 4-21: Curvas da tangente de delta ( $\text{tan } \delta$ , fator de perda) obtidas a partir dos ensaios de DMA.

#### 4.4.9 Ensaio mecânico de tração

O comportamento mecânico em relação à tração, exibidos pelas amostras de PU, é dependente do grau de cristalização existente nos polímeros. Amostras com alto grau de cristalização (condição i) exibem baixa deformação e alto módulo. A presença de um maior número de cristais na estrutura do polímero dificulta a movimentação das cadeias e a deformação. Dessa forma, as amostras assumem um comportamento semelhante a um material vítreo. O limite de escoamento é observado após a região elástica, seguido de escoamento e um posterior encruamento até a tensão máxima de ruptura (Figura 4-22, A).

Por outro lado ao aquecermos as amostras de PU a 60°C durante uma hora (condição ii), a fusão dos cristais torna amorfo o PU permitindo a movimentação e assumindo um comportamento diferente, no qual (Figura 4-22, B), o módulo ( $E$ ) e a tensão de ruptura ( $\sigma_m$ ) sofrem diminuição e a deformação aumenta consideravelmente ( $\mathcal{E}_m$ )(Tabela 4-7).

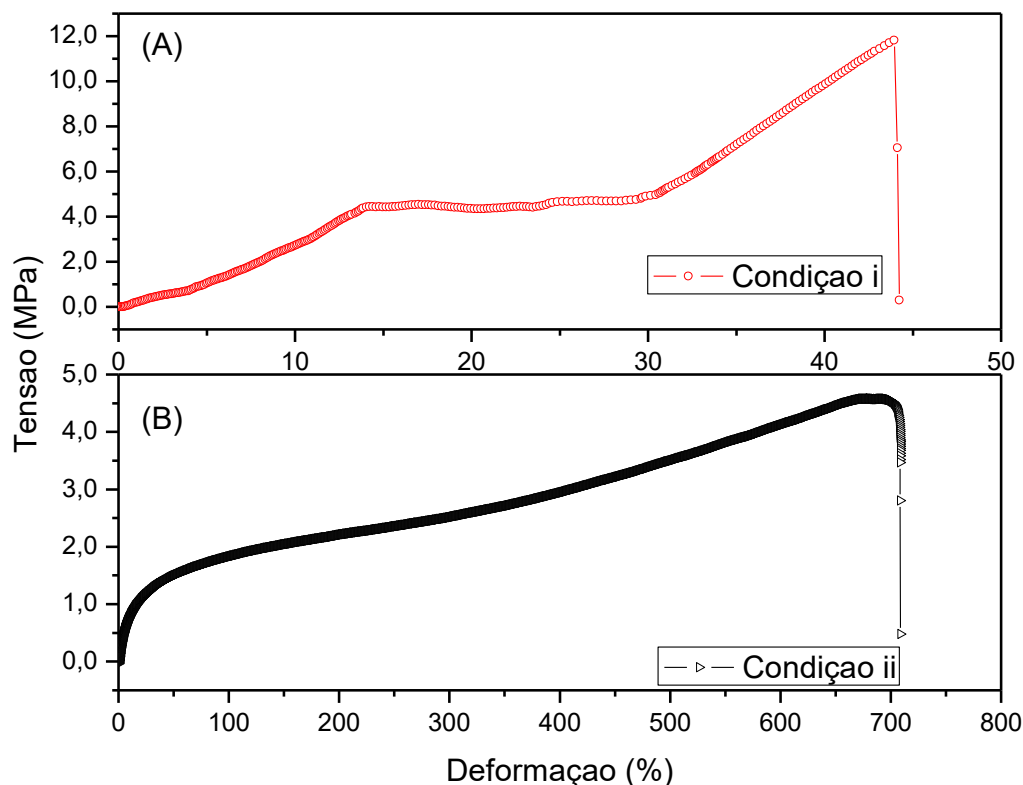


Figura 4-22- Curvas típicas de ensaio de tração apresentadas pelas amostras de PU (PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub>): Condição i (amostras cristalizadas); Condição ii (amostras aquecidas a 60°C durante 1 hora).

Nota-se que mesmo após o retorno a temperatura ambiente, os segmentos macios não cristalizam imediatamente permitindo a alta deformação do polímero (Tabela 4-7). A lentidão na cristalização foi evidenciada anteriormente no ensaio de envelhecimento realizado no DSC. Em relação ao comprimento original e a deformação máxima, as amostras aquecidas deformam cerca de 550% a 600% comparando-se com os 3,0% a 18,0% exibido pelas amostras sem aquecimento (muito cristalinas).

Tabela 4-7- Parâmetros obtidos no ensaio de tração.

Amostra	$\sigma_m$ (MPa)	S	$\epsilon_m$ (%)	S	E(MPa)	S
*PU/MF <sub>ÁGUA</sub>	3,0	±1,0	18,0	±7,0	166,3	±30,0
*PU/MF <sub>THF</sub>	6,5	±1,0	3,3	±0,3	395,5	±67,0
**PU/MF <sub>ÁGUA</sub>	3,4	±0,4	627,3	±17,0	12,8	±2,0
**PU/MF <sub>THF</sub>	3,0	±0,4	556,7	±10,0	12,8	±1,0

\*Condição i. \*\*condição ii.

#### 4.4.10 Ciclo de Memória de Forma

A partir da Tabela 4-8, observa-se que as amostras exibem uma razão de fixação de forma  $R_f$  (%) próximo a 95% porém as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> apresentam a razão de recuperação de forma  $R_r$  (%) inferior. O fenômeno pode ser causado devido à diferença no número de ligações cruzadas existentes entre os dois materiais. A existência de um maior número de ligações cruzadas nas amostras de PU/MF<sub>ÁGUA</sub> aumenta a segregação e diferenciação entre os domínios rígidos e macios afetando diretamente as propriedades de memória com o aumento do valor de  $R_r$ .

O grau de cristalinidade não afeta diretamente os parâmetros de memória, pois o polímero se encontra com os cristais fundidos na etapa de programação em função do aquecimento aplicado.

Tabela 4-8- Parâmetros de memória de forma.

Amostra	$R_f$ (%)	S	$R_r$ (%)	S
PU/MF <sub>ÁGUA</sub>	95,0	±5,0	85,0	±3,0
PU/MF <sub>THF</sub>	95,0	±6,0	60,0	±6,0

## 4.5 Conclusões

A compreensão de como o meio da síntese afeta as cadeias do polímero é importante para determinação dos parâmetros de síntese. Os ensaios permitiram visualizar que os grupos funcionais formadores das amostras não são afetados pelo meio.

Verificou-se que as propriedades térmicas e mecânicas são afetadas pelo número de ligações intermoleculares existente entre as cadeias do polímero e pelo grau de cristalização. A existência de um índice de ligação de hidrogênio para carbonila mais elevado nas amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> ( $HBI_{(C=O)}^{(\%)}$ ) = 60,0% (PU/MF<sub>AGUA</sub>) e 32,0% (PU/MF<sub>THF</sub>) é responsável pelo aumento do número de ligações entre o grupamento carbonila, diminuição da mistura de fase e aumento da cristalinidade. Com o aumento da cristalinidade a entalpia de fusão dos segmentos macios também aumenta.

As propriedades de tração também são afetadas pela cristalinidade e pelo número de ligações cruzadas. As amostras no estado cristalino são frágeis e pouco deformáveis, quando submetidas a aquecimento, com a fusão dos cristais ocorre aumento da capacidade de deformação do material cerca de 600%. As amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> que possuem maior número de ligações cruzadas também possuem maior estabilidade dimensional tornando-se mais deformáveis.

A diminuição da mistura de fase aumenta a segregação entre os segmentos macios e rígidos melhorando as propriedades de memória de forma com aumento da razão de recuperação de forma, fato este evidenciado nas amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub>. Isto porque a existência das propriedades de memória é extremamente dependente da segregação de domínios rígidos e macios no material. Tendo em vista que os domínios rígidos atuam como responsáveis pela forma permanente e os domínios macios pela forma temporária.

A adição de solvente também afetou a distribuição dos domínios rígidos e macios dos materiais, influenciando a topografia de superfície e a distribuição de fase. O processo de síntese em dispersão promoveu uma distribuição de domínios de fase uniformes e bem delimitados evidenciado pelo ensaio de AFM. O mesmo não ocorreu no processo envolvendo solvente (THF).

A substituição de processos que utilizam solvente por meios aquosos, além de possuir características ambientais favoráveis, permite a produção de materiais com características físicas semelhantes e com custos menores.

#### 4.6 Referências

AYRES, E. **Poliuretanos e Nanocompósitos Biodegradáveis Derivados de Dispersões Aquosas Projetados para Aplicações Biomédicas**. 2006. 216 (Dr.). Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BALABAN, M. *et al.* The effect of polar solvents on the synthesis of poly(urethane–urea–siloxane)s. **Journal Serbian Chemical Society**, v. 77, n. 10, p. 1457-1481, 2012.

BALSAMO, V. *et al.* Miscibilidad em Mezcla de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y poli(ε-caprolactona)(SMA/PCL). **Revista Latino America de Metalurgia y Materiales**, v. 24, n. 1, p. 17-30, 2004.

BARNI, A.; LEVI, M. Aqueous Polyurethane Dispersions: A Comparative Study of Polymerization Processes. **Journal of Applied Polymer Science** v. 88, p. 716-723, 2003.

BARREIRO, M. F.; FERNANDES, I. P. **Dispersões aquosas de poliuretano e poliuretano- ureia. Concepção do produto e metodologias de caracterização**. 2008. masterThesis Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão.

CAKIĆ, S. M.; RISTIĆ, I. S.; Z., R. O. **Thermal Analysis of Polyurethane Dispersions Based on Different Polyols**. Polyurethane: InTech: 79-100 p. 2012.

CARREAU, P. J.; DE KEE, D.; DAROUX, M. An analysis of the viscous behaviour of polymeric solutions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 57, n. 2, p. 135-140, 2009.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Dynamic mechanical behavior and relaxations in polymers and polymeric blends. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 255-263, 2005.

CASTONGUAY, M. *et al.* **Synthesis, Physicochemical and Surface Characteristics of Polyurethanes.** Biomedical Applications of Polyurethanes. BIOSCIENCE, L.: 1-21 p. 2001.

CHEONG, I. W. *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane–urea nanoparticles containing methylenedi-p-phenyl diisocyanate and isophorone diisocyanate. **Journal of Polymer Science/ Part A**, v. 42, n. 17, p. 4353-4369, 2004.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; ALVES, L. S. Síntese e caracterização de poliuretanos aniônicos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado, poli(glicol propilênico) e diisocianato de isofoforona. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 49-55, 2000.

DIETERICH, D. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 9, n. 3, p. 281–340, 1981.

GERTZMANN, R.; IRLE, C.; SCHMITT, P. **Waterborne polyurethane coatings for wood floors -The next generation.** Bayer Bulletin. BAYER. Leverkusen, Germany 2007.

JANG, J. Y. *et al.* Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 196, n. 2-3, p. 135-143, 2002.

KIM, B. K. Aqueous polyurethane dispersions. **Colloid and Polymer Science**, v. 274, n. 7, p. 599-611, 1996.

LIU, Y.; PAN, C. Y. Relationship between phase-structure and mechanical-properties of polyurethane prepared from copoly (PPO-THF) diols. **European Polymer Journal** v. 34, n. 5-6, p. 621-624, 1998.

LU, M. G. *et al.* Synthesis and properties of anionic aqueous polyurethane dispersions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 3461-3465, 2002.

MIRCEVA, A.; MALAVASIC, T.; OSREDKAR, U. Synthesis and characterization of isophorone diisocyanate based polyurethanes. **Journal of Molecular Structure**, v. 219, p. 371-376, 1990.

MUMTAZ, F. *et al.* Synthesis and properties of aqueous polyurethane dispersions: Influence of molecular weight of polyethylene glycol. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 12, p. 2259-2263, 2013.

PEREIRA, I. M. **Poliuretanos biodegradáveis e nanocompósitos de argilominerais com efeito memória de forma**. 2009. 176 (Doutor). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PEREIRA, I. M.; ORÉFICE, R. L. The morphology and phase mixing studies on poly(ester-urethane) during shape memory cycle. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 511-522, 2009.

PEREIRA, I. M.; ORÉFICE, R. L. Study of the Morphology Exhibited by Linear Segmented Polyurethanes. **Macromolecular Symposia**, v. 299/300, p. 190-198, 2011.

POMPE, G. *et al.* Influence of processing conditions on the multiphase structure of segmented polyurethane. **Polymer**, v. 39, n. 21, p. 5147-5153, 1998.

RAMAMURTHI. **Properties and Behavior of Polymers**. USA: John Wiley & Sons, 2012. 1605.

SAKAMOTO, H. *et al.* Atomic force microscopy visualization of hard segment alignment in stretched polyurethane nanofibers prepared by electrospinning. **Science Technologic Advanced Materials**, v. 15, p. 1-6, 2014.

SUNG, C. S. P.; SCHNEIDER, N. S. Infrared studies of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes. **Macromolecules**, v. 8, n. 1, p. 68-73, 1975.

TAWA, T.; ITO, S. The hole of hard segments of aqueous polyurethanes-urea dispersion in determining the colloidal characteristics and physical properties. **Polymer Journal**, v. 38, n. 7, p. 686-693, 2006.

YILGOR , I. *et al.* Contribution of soft segment entanglement on the tensile properties of silicone–urea copolymers with low hard segment contents. **Polymer**, v. 50, p. 4432-4437, 2009.

YUAN, H. *et al.* Studies on Moisture-Sensitive Shape Memory Behavior of IPDI –BINA Based Polyurethane. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 4, p. 191-193, 2013.

## 5 Incorporação de poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA) em poliuretanos com memória de forma (PU/MF)

### 5.1 Resumo

A funcionalização de polímeros para incorporação de novas propriedades é um procedimento muito comum nos dias atuais, porém o processo de funcionalização pode afetar significativamente as propriedades do material. Estudou-se como a adição de poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA) pode afetar as propriedades do poliuretano com memória de forma (PU/MF<sub>THF</sub>). O efeito da adição foi analisado através de ensaios de espectroscopia infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), termogravimetria (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise dinâmico mecânica (DMA), difração de raios-X (DRX), espalhamento estático de luz (SLS), e tração. Observou-se que a adição do SMA produziu amostras (PU/MF<sub>SMA</sub>) com um índice de cristalização baixo ( $\alpha_x=6,4\%$ ) e redução da massa molar. Conseqüentemente o comportamento térmico foi afetado com o aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), diminuição da entalpia de fusão dos segmentos macios ( $\Delta H_f$ ) e da temperatura inicial de decomposição térmica. As propriedades mecânicas foram afetadas com o aumento da resistência a tração (cerca de 600%). As propriedades de memória de forma apresentaram diminuição da razão de fixação da forma ( $R_f$ ) em torno de 5,0% e aumento da razão de recuperação de forma ( $R_r$ ) de 22,5% provocados pela redução da cristalinidade e aumento da tenacidade. Os ensaios sugeriram a miscibilidade entre os componentes da mistura.

### 5.2 Introdução

A busca por materiais poliméricos cada vez mais sofisticados é um processo contínuo. Uma das rotas para produção de novos materiais comumente utilizada é a funcionalização de cadeias através de enxertia. O processo de enxertia permite que um material polimérico seja produzido com outro polímero incorporado a cadeia. A enxertia de anidrido maleico (AM) tem sido amplamente estudada nas últimas décadas devido à alta reatividade do anidrido (Xu *et al.*, 2008; Rzayev, 2011; Lin *et al.*, 2015). A

enxertia do poliestireno, por exemplo, com anidrido para obtenção de poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA) permite que o poliestireno se ligue através dos sítios ativos do anidrido maleico a outros polímeros que de outra forma são incompatíveis (imiscíveis) para produção de blendas (Chen *et al.*, 2012).

A funcionalização de polímeros permite a incorporação de uma grande variedade de grupos funcionais dependendo apenas da reatividade entre os grupos envolvidos. Porém, a inserção de um polímero a cadeia de outra afeta as propriedades dos materiais participantes. As características mecânicas e térmicas de poliuretanos são altamente dependentes da separação de fase, formação de ligações de hidrogênio, cristalização e podem ser afetadas pela adição de uma segunda fase (Tezuka e Araki, 1993; Zhu e Li, 2005).

Estudamos como a adição de poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA) a síntese de PU/MF<sub>THF</sub> afeta as propriedades do polímero. A adição de SMA tem o objetivo de produzir cadeias de PU/MF<sub>THF</sub> ligadas ao poliestireno através do grupo anidrido presente na cadeia do SMA. Um estudo da eficácia da funcionalização e o efeito nas propriedades térmicas, mecânicas e estruturais do material foram realizados.

### 5.3 Materiais e Métodos

#### 5.3.1 Produção de amostras

Dois grupos de amostras de PU/MF foram sintetizados para realização dos ensaios. No primeiro grupo produziram-se amostras de PU/MF<sub>THF</sub> aplicando-se o método do pré-polímero conforme Ayres (2006), Pereira (2009) e protocolos utilizados no Capítulo 4 (item 4.3.1). Para estudar a influência da funcionalização nas propriedades do PU, as amostras do segundo grupo foram obtidas substituindo-se o hidrato de hidrazina por poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA) na etapa de extensão de cadeia. As amostras deste grupo foram nomeadas PU/MF<sub>SMA</sub>.

O processo de síntese de PU/MF<sub>SMA</sub> também foi realizado sem a etapa de extensão de cadeia visando identificação dos grupos NCO (amostras nomeadas "PU/MF<sub>SMA</sub>").

Durante o processo de síntese empregou-se um balão de vidro de três vias de 250mL equipado com uma manta de aquecimento, um agitador mecânico e um termômetro

Os seguintes reagentes sem tratamento prévio foram empregados: policaprolactona diol (Mn = 2000g/mol); diisocianato de isofoirona (IPDI); 2,2, bis (hidroximetil) ácido dimetilol propiônico (DMPA); dibutil dilaurato de estanho (DBDLT), tetrahidrofurano (THF) e poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA, Mn= 1700g/mol) fornecidos pela Aldrich (St, Louis, MO). Trietilamina (TEA, 98%) e hidrato de hidrazina (HZ, 24%) fornecidos pela Vetec (RJ, Brasil). O SMA utilizado contém cerca de 25% de anidrido maleico, 68% de poliestireno e 7% do grupo cumeno terminal.

A reação de síntese para produção de PU/MF<sub>SMA</sub> iniciou-se com a mistura no estado fundido de  $1,46 \times 10^{-2}$  mol de PCL e  $1,26 \times 10^{-2}$  mol do emulsificante interno (DMPA) em agitação de 80 rpm a 60°C por 30 minutos. O íon carboxílico do DMPA é um grupo hidrofílico e atua como emulsificante interno. Em seguida adicionou-se  $5,89 \times 10^{-2}$  mol de diisocianato (IPDI) à mistura reacional para obtenção do pré-polímero. Visando a uniformização da mistura, esta foi mantida a 65°C por 2 horas em rotação de 80rpm. Adicionou-se o catalizador, DBDLT ( $6,33 \times 10^{-5}$  mol), em intervalos de 1 hora nas 2 horas seguintes. Os grupos carboxílicos livres foram neutralizados pela adição de TEA ( $1,26 \times 10^{-2}$  mol) a 40°C. A reação de neutralização ocorreu a 60 rpm durante 30 minutos. A dissolução e extensão de cadeia foram realizadas pela adição de SMA

( $6,48 \times 10^{-9}$  mol) diluído em tetrahidrofurano (1,48 mol) em agitação por 30 minutos a 300 rpm. Utilizou-se uma relação de NCO/OH de 2,16. Foi adicionado ao polímero 0,60%p/p de anidrido maleico e 1,62%p/p de PS (% SMA no PU/MF= 2,38%).

Uma das reações previstas entre o anidrido maleico e o poliuretano consiste na formação de um grupamento imida pela substituição do oxigênio do anidrido pelo nitrogênio do NCO (Xu *et al.*, 2008). O SMA foi adicionado com objetivo de promover ligações aos grupos NCO (Figura 5-1) presentes na reação (6,07%p/p).

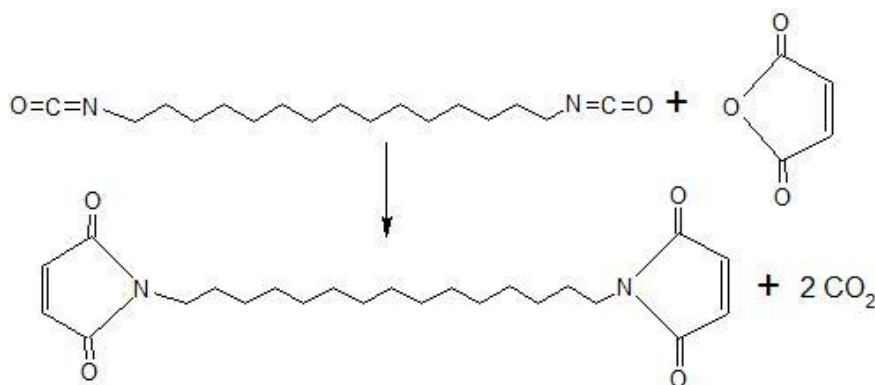


Figura 5-1- Reação do anidrido maleico com o grupamento NCO do poliuretano (Xu *et al.*, 2008).

A porcentagem de sólidos obtida foi de aproximadamente 25%. Filmes foram produzidos através do vazamento do polímero em moldes, seguido de evaporação do solvente e coalescência das partículas (“casting”).

A reação entre o anidrido maleico (AM) e o IPDI na presença de THF (temperatura ambiente) foi realizada para análise dos grupos funcionais formados.

### 5.3.2 Espectroscopia Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram coletados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR; Nicolet 6700). As medidas foram realizadas utilizando-se a técnica de reflectância total atenuada a partir do contato da superfície das amostras com um cristal de seleneto de zinco. Cada espectro foi

coletado com 64 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  em uma faixa espectral de  $650\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Realizou-se uma reação de anidrido maleico (AM) e diisociano de isoforona (IPDI) em tetrahidrofurano (THF) a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Após o período do ensaio o material obtido foi lido através de espectroscopia infravermelho para verificação dos grupos funcionais formados.

Avaliou-se o comportamento térmico dos materiais em relação à cristalização realizando-se um aquecimento de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e coletando-se os espectros durante o aquecimento a cada 10min.

### **5.3.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)**

Os espectros de C-RMN e H-RMN foram obtidos em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de alta resolução (Bruker AVANCE DRX 400 e AVANCE DPX 200) com desacoplamento total de prótons. As amostras foram dissolvidas em dimetilsulfóxido (DMSO) deuterado e os espectros foram lidos na faixa de -20pp a 240ppm.

### **5.3.4 Difração de raios-X em alto ângulo (DRX)**

Para manter as características dos materiais em relação à cristalinidade as análises de DRX foram realizadas em amostras em pó produzidas através da trituração e moagem de filmes. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN, aplicando-se radiação  $\text{Cu } K\alpha$  a uma taxa de  $2^{\circ} \theta/\text{s}$  na faixa de  $5^{\circ}$ - $60^{\circ}$ .

### **5.3.5 Espalhamento Estático de Luz (SLS)**

As medidas de massa molar ( $M_w$ ) e do raio de giração médio ( $R_g$ ) foram determinadas utilizando-se espalhamento estático de luz (SLS, Brookhaven Instruments, Zeta Pals/Zeta Plus). Amostras sólidas de ambos os materiais foram dissolvidas em THF

nas concentrações de 1mg/mL, 2mg/mL, 3mg/mL, 4mg/mL e 5mg/mL para realização das leituras.

Inicialmente mediu-se o valor da variação do índice de refração com a concentração ( $dn/dc$ ) utilizando-se comprimento de onda de 620 nm, intensidade da fonte de 80%, temperatura de 30°C e ângulo de 45°. Obteve-se o valor de  $8,63 \pm 0,37 \times 10^{-2}$  mL/g e  $7,64 \pm 0,21 \times 10^{-2}$  mL/g para as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> e PU/MF<sub>SMA</sub> respectivamente.

Empregando-se o método Zimm-Plot e os valores de  $dn/dc$ , a massa molar ( $M_w$ ) e o raio de giração médio ( $R_g$ ) foram avaliados na etapa seguinte. Para as leituras utilizou-se comprimento de onda de 637nm e ângulos de 35°, 50°, 75°, 90°, 105°, 130° e 145°.

### **5.3.6 Análise Térmica-Termogravimetria**

Análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas na faixa de temperatura de 25°C a 800°C utilizando-se uma taxa de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30mL/min (equipamento: Seiko - SII Nanotechnology Inc., Exstar 7200)

### **5.3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As transições térmicas das amostras foram determinadas utilizando medidas de DSC (equipamento: Seiko - SII Nanotechnology Inc., Exstar 7200) com os seguintes protocolos: (i) isoterma a -40°C durante 5 minutos; (ii) aquecimento de -40°C a 170°C a uma taxa de 10°C/min e isoterma a 170°C por 5 minutos; (ii) resfriamento de 170°C a -40°C a uma taxa de 10°C/min.

### **5.3.8 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)**

As análises dinâmico mecânicas (DMA) foram realizadas utilizando-se o modo de tração na faixa de temperatura de -90°C a 100°C, frequência de 1HZ e taxa de aquecimento de 1,0°C/min. Amostras com dimensões de 20,0mm x 5,0mm x 0,5mm foram submetidas a uma deformação senoidal com amplitude de 0,2mm.

### 5.3.9 Ensaio mecânico de tração

As propriedades mecânicas foram obtidas utilizando-se uma máquina universal de ensaios (EMIC- DL3000), com célula de carga de 200N e corpos de provas nas dimensões de 65mm x 10mm x 1mm. As medidas foram realizadas tracionando-se as amostras até a ruptura à temperatura ambiente, velocidade de deformação de 10mm/min e espaçamento inicial entre garras de 30mm.

Os corpos de prova foram tracionados utilizando-se os mesmos parâmetros de ensaio em duas condições de trabalho: (i) amostras sem aquecimento prévio; (ii) amostras com aquecimento prévio. Os corpos de prova do item ii foram obtidos através do aquecimento a 60°C durante 1h (tratamento térmico para controle da cristalinidade) das amostras do item i.

### 5.3.10 Ciclo de memória

O equipamento de DMA foi utilizado para determinação das propriedades de memória de forma (Seiko, SII Nantechnology, Exstar 6100).

O ciclo de memória das amostras foi realizado obedecendo-se as seguintes etapas (Figura 5-2): (Etapa 0) forma permanente ( $L_0$ ); (Etapa 1) aquecimento das amostras até a temperatura de 65°C seguido de deformação (deformação máxima,  $L_m$ ); (Etapa 2) Resfriamento em nitrogênio líquido a temperatura de 0°C seguido de alívio de força e medida da forma retida (deformação retida,  $L_{ret}$ ); (Etapa 3) reaquecimento até a temperatura de 65°C e medida da forma recuperada (deformação residual,  $L_{res}$ ).

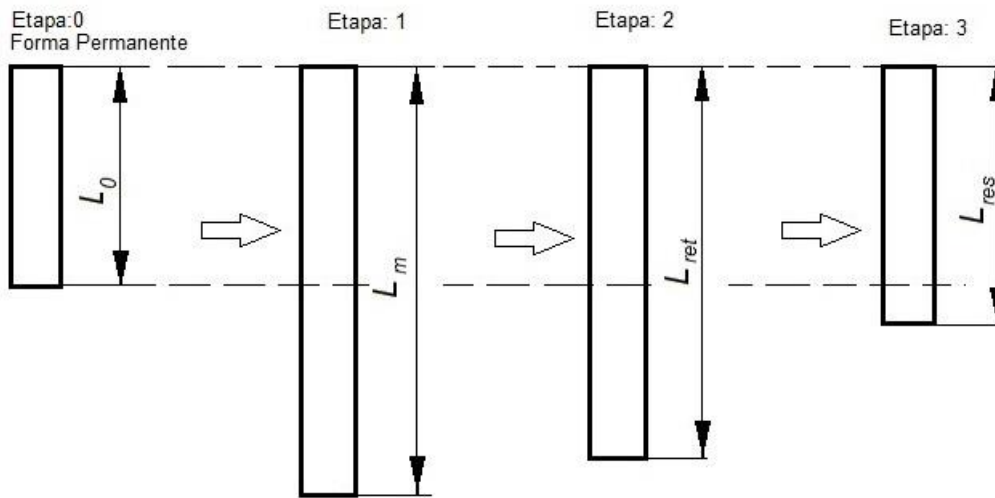


Figura 5-2- Ciclo termomecânico de memória de forma.

Os parâmetros de memória de forma foram descritos pela razão de recuperação de forma ( $R_r$ ) e pela razão de fixação da forma ( $R_f$ ). As duas podem ser determinadas pelas Equações 5-1 e 5-2 (Pereira e Oréfice, 2009):

$$R_r(\%) = \frac{L_m - L_{res}}{L_m - L_0} \times 100 \dots \dots \dots (5-1)$$

$$R_f(\%) = \frac{L_{ret} - L_0}{L_m - L_0} \times 100 \dots \dots \dots (5-2)$$

Onde  $L_0$  corresponde ao comprimento inicial;  $L_m$  o comprimento da amostra deformada (deformação máxima);  $L_{ret}$  o comprimento retido e  $L_{res}$  o comprimento de recuperação

## 5.4 Resultados e discussão

### 5.4.1 Espectroscopia Infravermelho

O espectro de infravermelho das amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> (Figura 5-3), não exibe em grande parte, o surgimento de novas bandas com relação às amostras de PU/MF<sub>THF</sub>, excetuando-se uma banda de baixa intensidade a  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$  relativa a vibração de deformação das ligações C-H de anel aromático. As bandas relativas ao anidrido maleico, presente no SMA ( $1855\text{ cm}^{-1}$  a  $1774\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda relativa ao NCO livre ( $\sim 2270\text{ cm}^{-1}$ ) não são observadas (Figura 5-4). Em sua grande maioria, as bandas relativas ao PU/MF<sub>SMA</sub> não sofreram variação na posição com relação aos materiais base (SMA, e PU/MF<sub>THF</sub>) (Tabela 5-1), excetuando-se um deslocamento da banda de vibração da carbonila de  $1720\text{ cm}^{-1}$  para  $1730\text{ cm}^{-1}$ . A alteração do número de onda na faixa na qual ocorre a vibração da carbonila já foi reportada em trabalhos anteriores e normalmente sugere interações entre os materiais envolvidos (Zhong e Guo, 1997).

Balsamo *et al.* (2004) em um estudo realizado com blendas de PCL e SMA propuseram que o deslocamento da banda da carbonila para  $1730\text{ cm}^{-1}$  poderia ser provocado por uma interação entre os dois materiais que, por um lado provocaria a diminuição do número de onda no qual ocorre a vibração da carbonila, e por outro dificultaria a cristalização e levaria uma predominância das vibrações em  $1736\text{ cm}^{-1}$ . O efeito combinado geraria uma banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$ .

A baixa intensidade das bandas relativas ao SMA contidas no PU/MF<sub>SMA</sub> é provocada pela concentração em massa de SMA utilizado no sistema (2,38%p/p) em relação aos demais componentes do PU (97,62 %p/p).

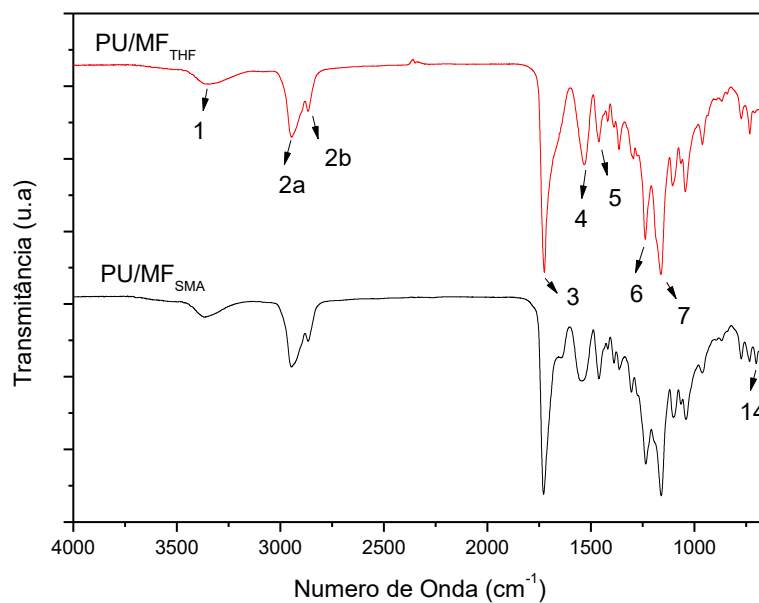


Figura 5-3- Espectro de infravermelho de amostras de PU/MF<sub>THF</sub> e PU/MF<sub>SMA</sub>.

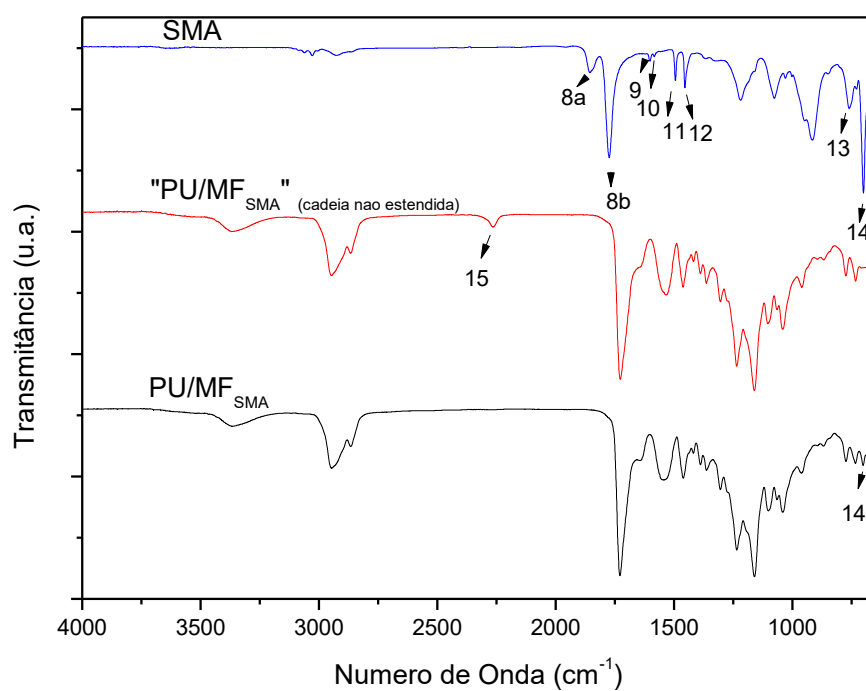


Figura 5-4- Espectros de infravermelho de amostras de SMA, "PU/MF<sub>SMA</sub>" sem extensão de cadeia e PU/MF<sub>SMA</sub> com cadeia estendida.

Tabela 5-1- Origem, número de onda e grupo funcional das bandas espectrais observadas.

Item	Origem	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Designação
1	N-H	3600-3150	estiramento da amina primária
		~3500	estiramento do hidrogênio livre do grupo N-H
		~3300	estiramento do hidrogênio ligado ao grupo N-H
2	-CH <sub>3</sub>	3000-2800	estiramento dos grupos metileno 2a- Modo Assimétrico 2b- Modo Simétrico
		1760-1600	estiramento dos grupos carbonila
		1750-1725	estiramento do grupo éster
3	C=O	~1720	estiramento do uretano livre
		~1700	estiramento do grupo uretano ligado
		~1660	estiramento da uréia livre
		~1630	estiramento de hidrogênio ligado à ureia
		1640-1540	Modo secundário do grupo amida
4	>N-H	1640-1540	Modo secundário do grupo amida
5	-CH <sub>3</sub>	1470-1430	Modo de flexão assimétrica dos grupos metileno
6	C-N	1292-1226	estiramento da amida terciária
7	C-O-C	~1150	estiramento do grupo éster
8	C=O	1855-1774	8a estiramento de C=O do anidrido maleico 8b estiramento de C=O do anidrido maleico
		1608	estiramento das ligações C=C do anel benzênico.
9	C=C	1608	estiramento das ligações C=C do anel benzênico.
10	C=C	1587	estiramento das ligações C=C do anel benzênico.
11	C=C	1493	estiramento das ligações C=C do anel benzênico.
12	C=C	1453	estiramento das ligações C=C do anel benzênico.
13	=C-H	1760	estiramento do =C-H aromático
14	=C-H	1702	deformação do =C-H aromático
15	NCO	2270	estiramento do grupo NCO

O desaparecimento das bandas pertencentes ao anidrido maleico e o grupamento NCO com a adição de SMA sugerem que ocorreu reação. A Figura 5-5 exibe o espectro de infravermelho obtido a partir da reação entre o anidrido maleico (AM) e diisocianato de isoforona (IPDI). Xu *et al.* (2008) propôs que a reação entre os grupamentos NCO e o AM ocorre com a formação de imida, no entanto não foram detectados tais grupamentos nas leituras de FTIR. As bandas observadas são típicas de grupamentos amida e éster (Tabela 5-2). Este fator assinala abertura do ciclo do anidrido no oxigênio e reatividade com IPDI.

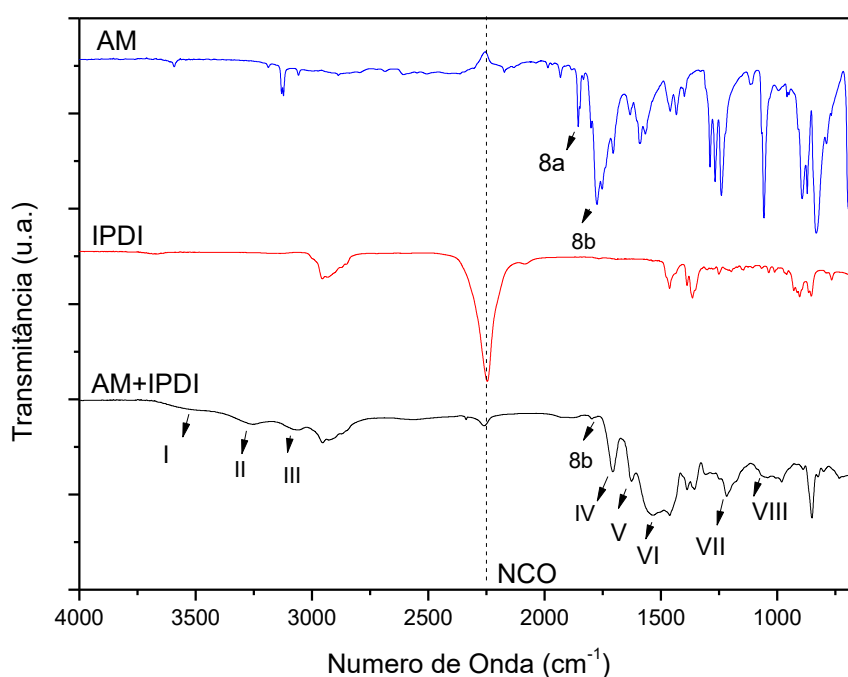


Figura 5-5- Espectro de infravermelho obtido a partir da reação entre o anidrido maleico (AM) e diisocianato de isoforona (IPDI).

Tabela 5-2- Origem, número de onda obtida no espectro de infravermelho a partir da reação de AM e IPDI.

Item	Origem	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Designação
I	N-H	3500	estiramento do grupo N-H
II	N-H	3264	estiramento do grupo N-H de amida
III	N-H	3060	estiramento do grupo N-H de amida
IV	C=O	1706	estiramento do grupo C=O de amida
V	C=O	1626	estiramento do grupo C=O de amida
VI	N-H	1530	estiramento do grupo N-H de amida secundária
VII	C-N	1220	estiramento dos grupos C-N
VIII	C=O	~1050	estiramento do grupo éster

Balsamo *et al.* (2004) verificou que o aumento da concentração de SMA em misturas de PCL e SMA diminui a porcentagem de cristalinidade nas amostras de PCL. Para averiguar se a adição de SMA afeta a o índice de cristalinidade das amostras de PU e a formação de ligações de hidrogênio entre a carbonila (C=O) e amina primária (N-H), realizou-se uma deconvolução matemática das regiões espectrais correspondentes à vibração de estiramento destes grupos conforme Capítulo 4 (item 4.4.1). Os índices de ligação de hidrogênio  $HBI_{(-NH,C=O)}^{(\%)}$ , o índice de cristalização  $\alpha_{FTIR}$  e o grau de mistura de fase  $DPM(\%)$  são sumarizados na Tabela 5-3 e o resultado gráfico das deconvoluções é exibido na Figura 5-6.

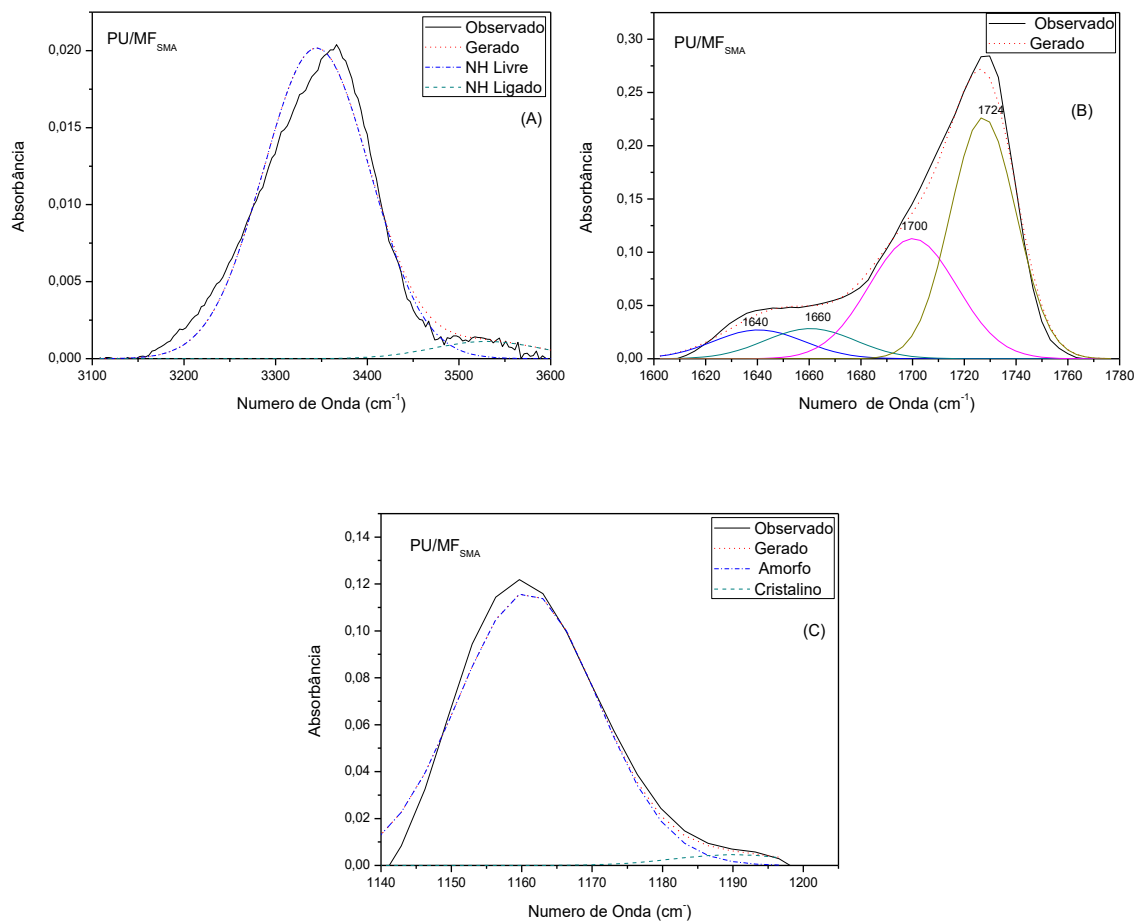


Figura 5-6- Deconvolução matemática para determinação dos índices de ligação de hidrogênio ( $HBI_{(-NH,C=O)}^{(\%)}$ ) e cristalização ( $\alpha_{FTIR}$ ) realizada em espectros de PU/MF<sub>SMA</sub>

Tabela 5-3- Índices de ligação de hidrogênio  $HBI_{(-NH,C=O)}^{(\%)}$  e de cristalização  $\alpha_{FTIR}$  determinados a partir dos ensaios de FTIR.

	$HBI_{(-NH)}^{(\%)}$	$HBI_{(C=O)}^{(\%)}$	$\alpha_{FTIR}$	DPM (%)
PU/MF <sub>THF</sub>	97,0	32,0	11,7	23,7
PU/MF <sub>SMA</sub>	92,8	31,0	2,56	—

As amostras apresentam-se quase completamente ligadas em relação aos grupos N-H ( $HBI_{(-NH)}^{(\%)}$ , PU/MF<sub>THF</sub>=97,0% e PU/MF<sub>SMA</sub>=92,8%). O índice de ligação de hidrogênio para carbonila (C=O) é semelhante para ambas às amostras de PU/MF (Tabela 5-3) sugerindo que a adição de SMA não afeta significativamente este parâmetro e conseqüentemente a formação de ligações entre os grupos carbonila e amina, dessa forma, ambos os polímeros apresentam proximidades entre o número de ligações cruzadas formadas. Acredita-se que a redução da cristalização exibida pelas amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> foi obtida pelo aumento da mistura de fase provocado pela redução do índice e ligação de hidrogênio para amina e pela adição de grupamentos amorfos de PS a cadeia do polímero.

As amostras de PU/MF<sub>THF</sub> exibiram diminuição do índice de cristalinidade com o aumento da temperatura em uma faixa de transição (30°C a 50°C) relativo à fusão das regiões cristalinas do polímero (Figura 5-7). Em contrapartida, o PU/MF<sub>SMA</sub> apresentou uma alta estabilidade térmica durante o aquecimento provocada pelo baixo índice de cristalinidade.

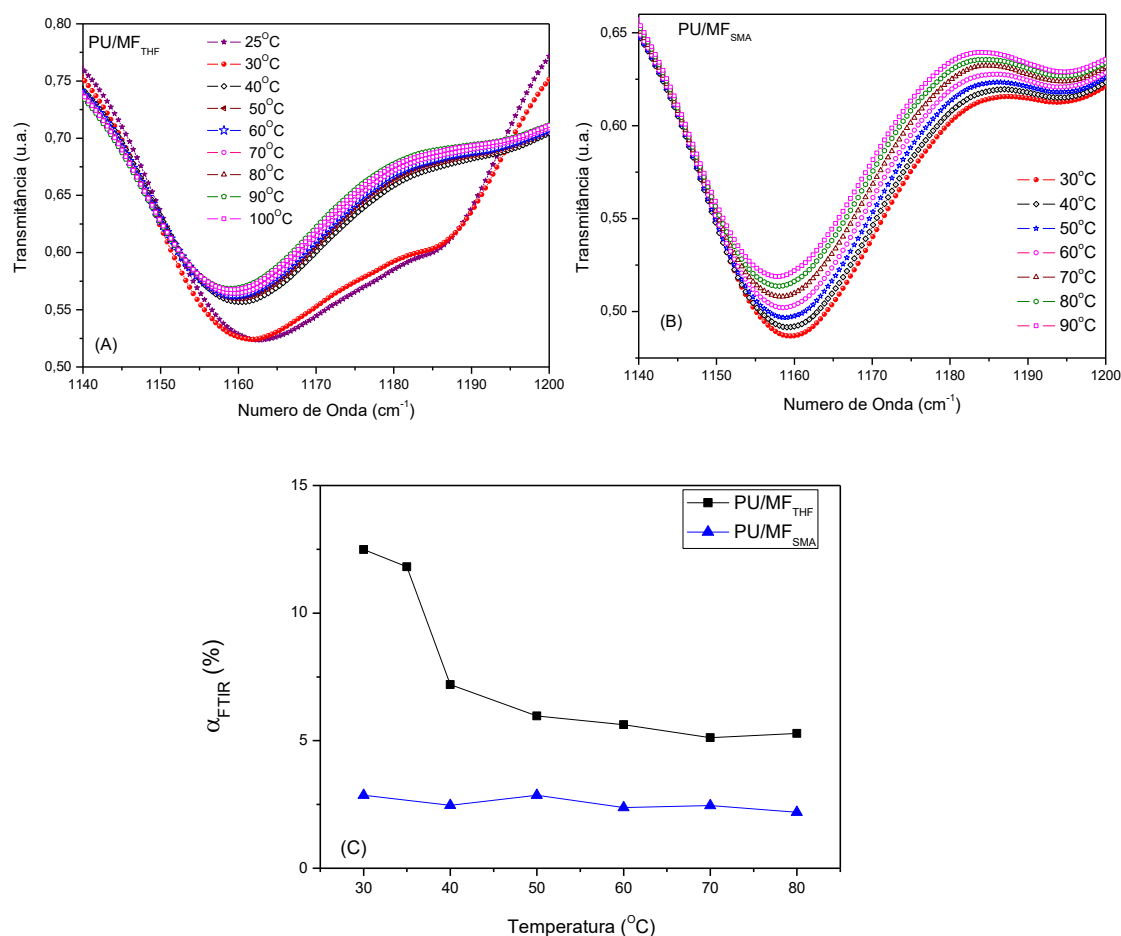


Figura 5-7- Evolução do índice de cristalinidade com aquecimento: (A) PU/MF<sub>THF</sub>; (B) PU/MF<sub>SMA</sub> e (C) índice de cristalinidade x temperatura.

#### 5.4.2 Ressonância magnética nuclear

Como os ensaios de FTIR determinaram a existência de novos grupos funcionais entre o AM e o IPDI (Figura 5-5) e ao mesmo tempo sugeriram o consumo do AM e do grupo NCO no PU/MF<sub>SMA</sub> (Figura 5-4), optou-se pela realização de leituras de ressonância magnética nuclear para verificação de novos grupos funcionais e ligações presentes.

As leituras de *C*-RMN das amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> (Figura 5-8) exibem ressonância relativa à presença de novos grupos funcionais. As principais ressonâncias exibidas

são: 172,0 ppm (pico *a*) atribuída a carbonila do grupamento amida; ~125,0 ppm a 132,0 ppm (pico *d*), aos anéis benzênicos do SMA; 140 ppm a 150 ppm (*b* e *c*), ao grupamento éster; a 39,5 ppm ao solvente (DMSO) e a faixa entre ~30 ppm e 50 ppm (*e,f,h*) aos carbonos saturados. O espectro apresenta ressonâncias típicas do PU e SMA puros exibido em literatura (Brame *et al.*, 1965; Balsamo *et al.*, 2004).

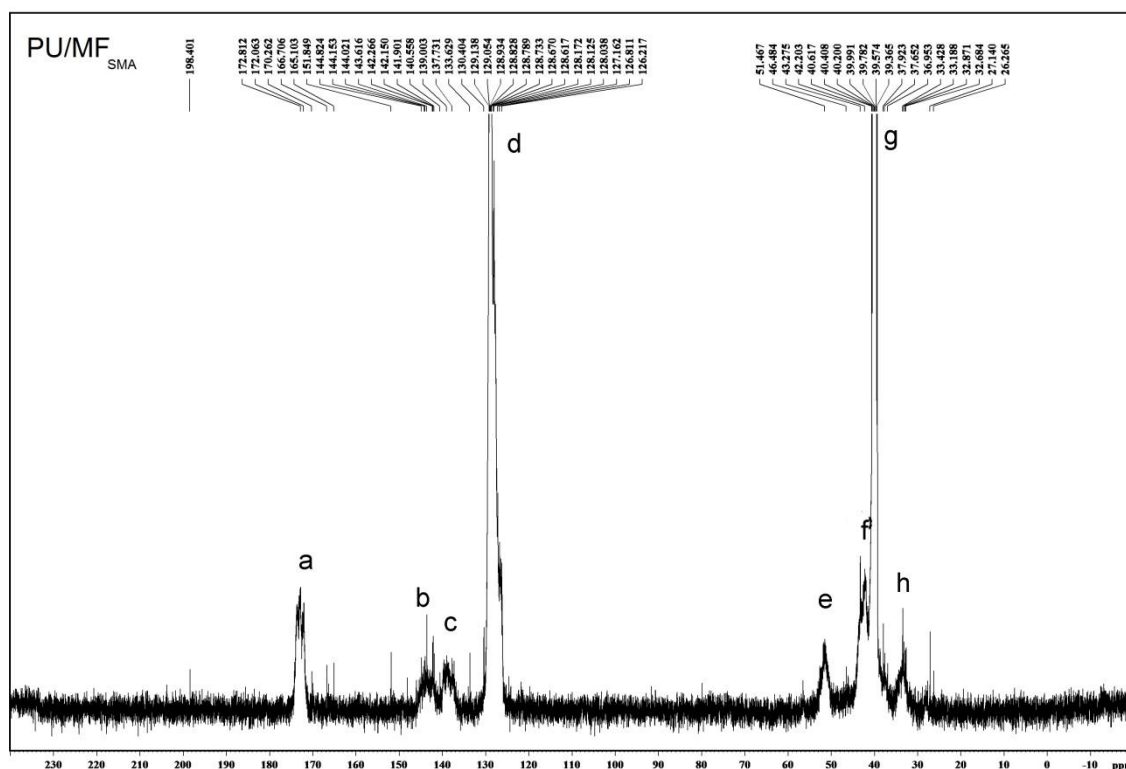


Figura 5-8- Espectros de C-RMN de PU/MF<sub>SMA</sub> (Balsamo *et al.*, 2004).

O espectro de H-RMN do PU/MF<sub>SMA</sub> (Figura 5-9) confirma o resultado apresentado pelo C-RMN exibindo a formação de novos grupos funcionais. O sinal próximo a 12,0ppm é atribuída ao grupamento éster (pico *a*), a faixa de ~7,3 ppm a formação de amida (pico *b*), a ~ 6,0 ppm a 8,0 ppm aos anéis benzênicos e carbonos insaturados, a ~3,2 ppm a 4,0 ppm a ligações C-O, a 2,5 ppm ao DMSO, a 0 ppm a 2,0 ppm carbonos saturados.

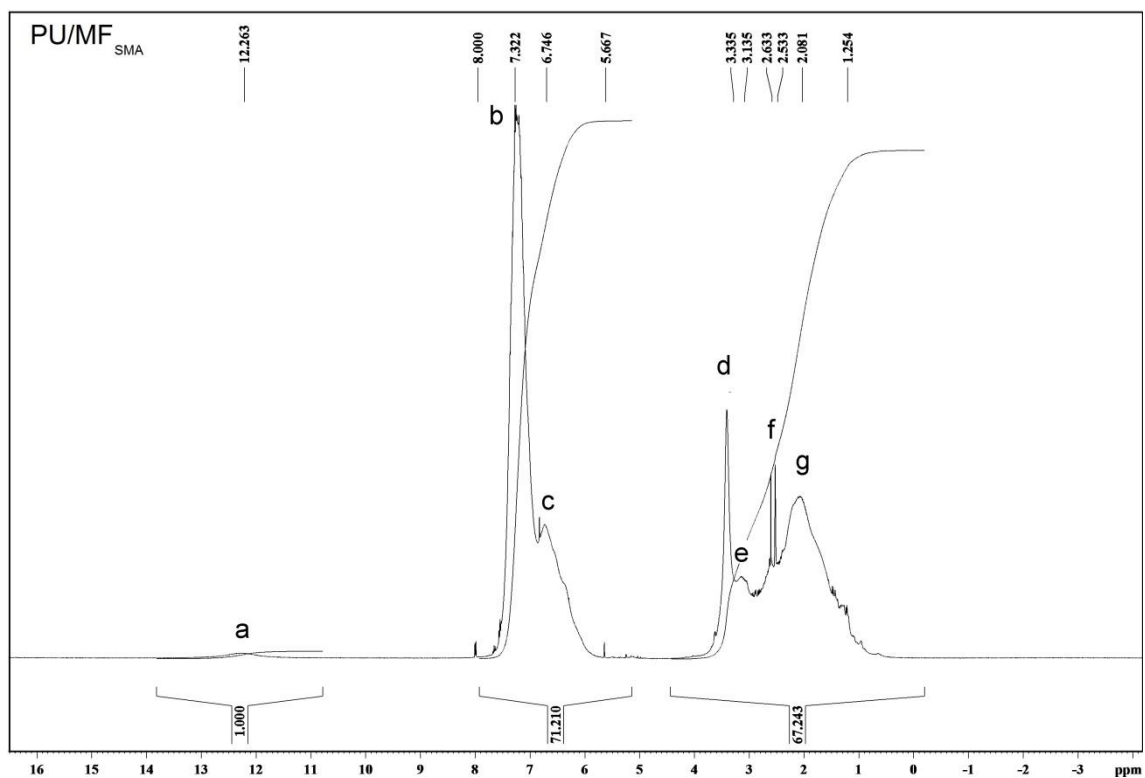


Figura 5-9- Espectro de H-RMN de PU/MF<sub>SMA</sub>.

O consumo de anidrido maleico e o desaparecimento das bandas relativas ao grupamento NCO apresentados nos ensaios de FTIR, somado a presença de grupamentos amidas e éster nas amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> exibidos nos ensaio de RMN sugerem a abertura da estrutura do anidrido maleico no oxigênio com a formação de grupamentos amida e éster ao reagirem com o pré-polímero.

### 5.4.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X em alto ângulo das amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> (Figura 5-10) exibem um “ombro” largo próximo a  $2\theta=20^\circ$ . Este comportamento é típico de um estado não cristalino contendo uma ordem característica a curtas distâncias (espaçamento inter cadeias) de 0,4nm a 0,5nm (Kim *et al.*, 1996; Pereira e Oréfice, 2009). Por outro lado, as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> apresentam curvas típicas de materiais semicristalinos.

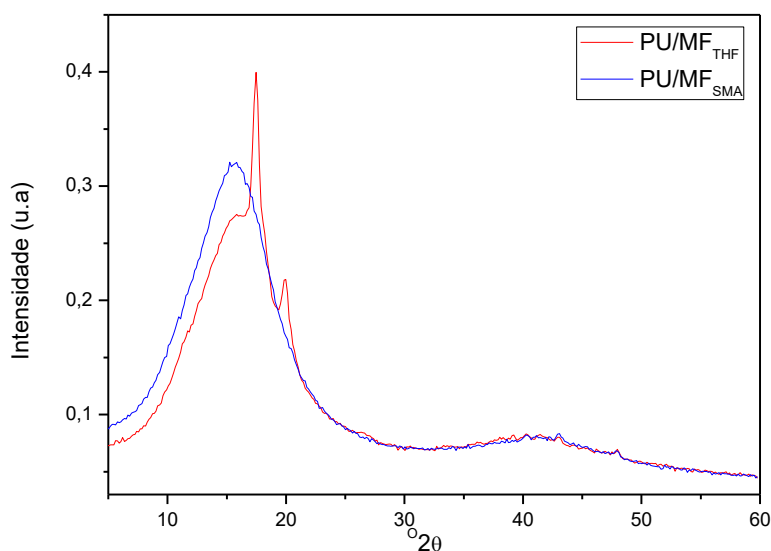


Figura 5-10- Padrões de difração de raios-x obtidos das amostras de PU.

Para determinar a cristalinidade dos materiais, as fases amorfas e cristalinas foram separadas por deconvolução matemática aplicando-se curvas Gaussianas (Figura 5-11) e a cristalinidade foi determinada calculando-se o índice de cristalinidade ( $\alpha_x$ ), conforme Equação 4-8, Capítulo 4.

Os índices de cristalinidade obtidos foram 6,4% e 16,2% para as amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub> respectivamente.

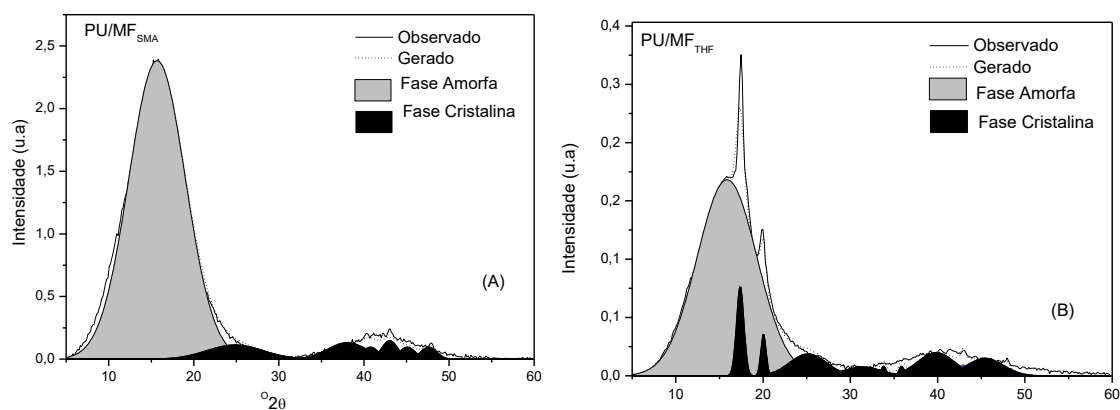


Figura 5-11- Deconvolução dos difratogramas obtidos no ensaio de difração de raios-X em alto ângulo: (A) PU/MF<sub>SMA</sub> e (B) PU/MF<sub>THF</sub>.

Os índices de cristalinidade apresentado pelos ensaios de DR-X confirmam a diminuição apresentada pelos ensaios de FTIR. A diminuição é atribuída à redução das ligações intermoleculares entre carbonila e amina e a inserção de uma fase amorfa a cadeia do polímero. A redução das ligações intermoleculares promove a mistura de fase no polímero diminuindo a cristalização. A inserção de uma fase amorfa por um lado aumenta a porcentagem de estruturas não cristalinas no material e por outro interfere na cristalização do polímero.

#### 5.4.4 Espalhamento Estático de Luz (SLS)

A adição do poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA) em substituição a hidrazina na etapa de extensão de cadeia afeta a massa molar do polímero. O comprimento da cadeia é alterado pelo número de grupos reativos que podem interagir com o NCO e pela distribuição espacial da molécula. Dessa forma as amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> exibiram uma massa molar inferior e o raio de giração médio superior (Tabela 5-4).

Tabela 5-4-Ensaio de SLS realizado com amostras de PU.

	$M_w \times 10^4$ (g/mol)	$R_g$ (nm)
PU/MF <sub>THF</sub>	14,2 ± 3,0	74,0 ± 16,0
PU/MF <sub>SMA</sub>	3,44 ± 0,4	29,0 ± 9,0

O aumento do raio giração pode ser provocado pela diminuição das ligações de hidrogênio em relação à carbonila e amina apresentada pelo ensaio de FTIR. Estes grupamentos são responsáveis pela formação de ligações intermoleculares entre as cadeias do polímero, com a redução destas ligações o raio de giração aumenta. Por outro lado, os resultados exibidos pelos ensaios de FTIR e RMN apresentaram o surgimento de novos grupos funcionais e/ou ligações entre o anidrido e os grupamentos NCO, sugerindo alteração na distribuição espacial nas cadeias poliméricas.

#### 5.4.5 Análise Térmica: Termogravimetria

A adição de SMA ao PU desloca as temperaturas de decomposição exibidas nas curvas termogravimétricas (Figura 5-12) para valores inferiores em relação às demais amostras (Tabela 5-5). A redução da massa molar apresentada pelas amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> é um reflexo da diminuição do comprimento das cadeias das amostras conforme resultados apresentados por SLS, tal fato tem como consequência a redução das temperaturas de início ( $T_{onset}$ ) e fim de decomposição ( $T_{endset}$ ).

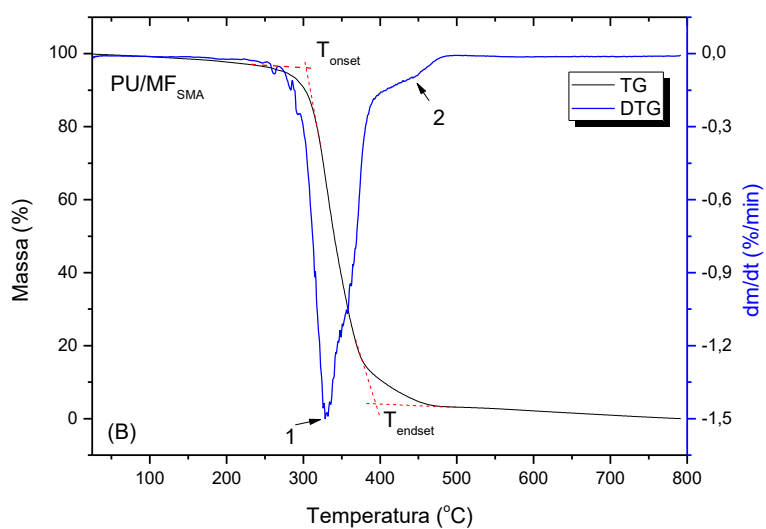
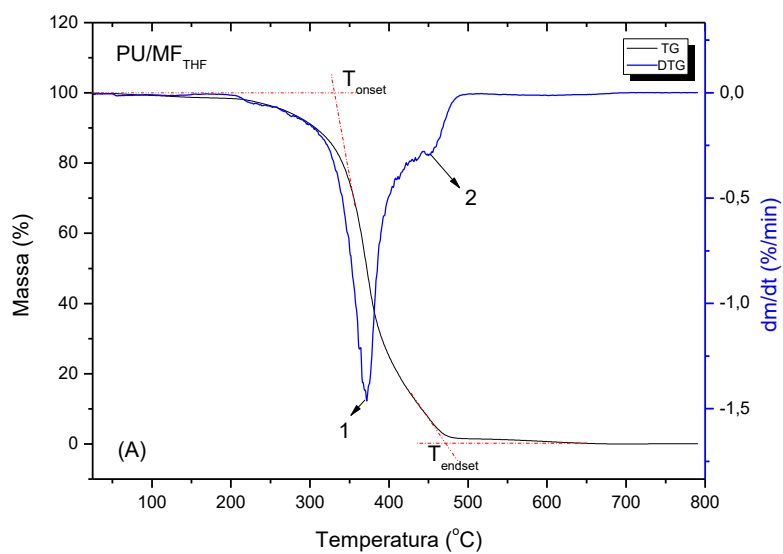


Figura 5-12- Curvas de TG: (A) PU/MF<sub>THF</sub>, (B) PU/MF<sub>SMA</sub>.

Tabela 5-5- Dados obtido a partir de ensaio termogravimétrico.

	$T_{onset}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)
PU/MF <sub>THF</sub>	329	484	372	449
PU/MF <sub>SMA</sub>	302	394	328	445

As temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  são atribuídas à decomposição dos segmentos macios provenientes do polioli utilizado durante a síntese (Figura 4-15, Capítulo 4). O pico atribuído a  $T_1$  apresenta-se expandido nas amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> devido a sobreposição de picos provocados pela decomposição dos segmentos de SMA a uma faixa de ~270°C a ~430°C (temperatura de despolimerização do PS) e segmentos macios do poliuretano (Kaur *et al.*, 2012). A diminuição do valor de  $T_1$  nas amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> é provocada pela redução da massa molar e pela adição de SMA as cadeias do polímero.

#### 5.4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras durante o aquecimento nas curvas de DSC (Figura 5-12) apresenta resultados diferenciados. As amostras exibem um pico endotérmico de fusão relativo aos segmentos macios derivados do polioli (policaprolactona diol), porém a entalpia de fusão diminui (Tabela 5-6) na seguinte ordem:  $\Delta H_{PU/MF_{THF}} > \Delta H_{PU/MF_{SMA}}$ . Este resultado sugere novamente uma redução da cristalinidade nas amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> conforme resultados exibidos em ensaios de DR-X e FTIR.

A diminuição da cristalinidade pode ser provocada pela existência de um menor número de ligações intermoleculares entre as cadeias do polímero. Este fator aumenta a mistura entre os segmentos macios e rígidos provocando um decréscimo na entalpia de fusão (Zhuohong *et al.*, 2006). O aumento da mistura de fase entre os segmentos macios e rígidos perturba a cristalização, reduzindo a fração cristalina, diminuindo a formação de cristais perfeitos reduzindo a energia necessária para fusão (Pereira e Oréfice, 2009).

Outra hipótese considera a existência de miscibilidade entre os polímeros utilizados na reação (SMA e PU/MF<sub>AGUA</sub>). Em uma mistura de polímeros a cristalização pode ocorrer em uma faixa de temperatura limitada pela temperatura de transição vítrea e pela temperatura de fusão. No caso de uma mistura miscível a faixa na qual ocorre a cristalização se altera conforme a presença do componente não cristalizável, pois ambas as temperaturas são dependentes da composição (Balsamo *et al.*, 2004).

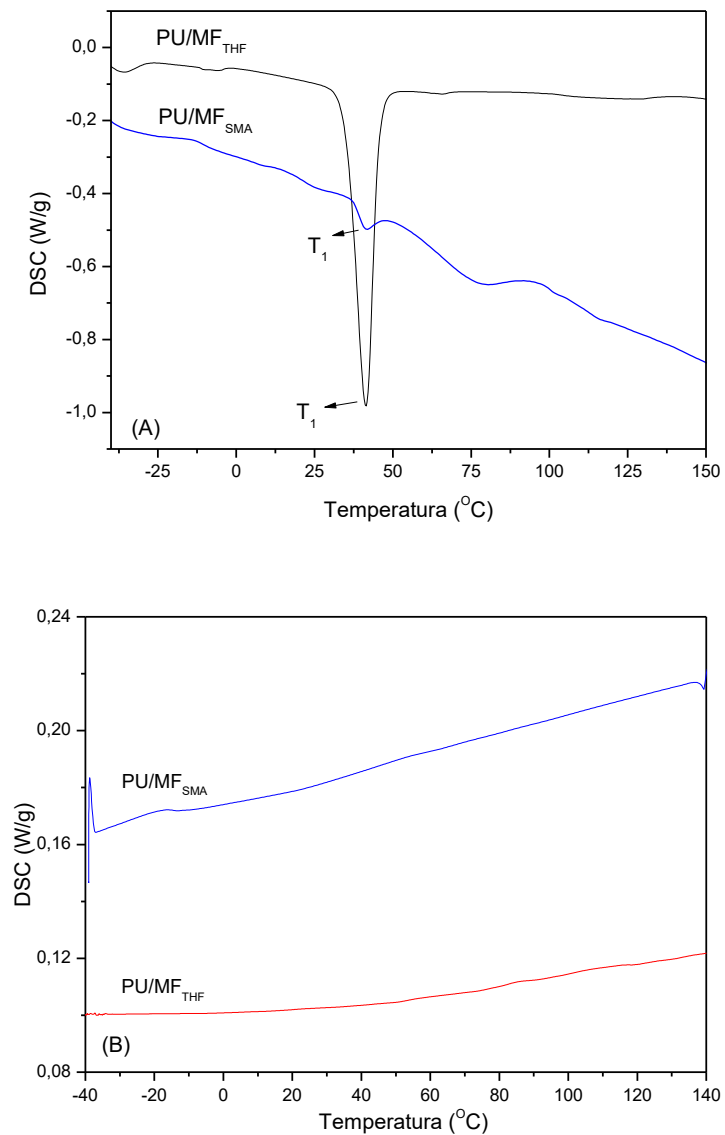


Figura 5-13- Curvas DSC obtidas de PUs durante o aquecimento (A) e resfriamento (B).

Tabela 5-6- Resultados de DSC obtido das amostras de PUs.

	$T_1$ (°C)	$\Delta H_1$ (Jg <sup>-1</sup> )
PU/MF <sub>THF</sub>	42	39,5
PU/MF <sub>SMA</sub>	41	0,27

O processo de cristalização de materiais semicristalinos é baseado em fatores termodinâmicos. A taxa de cristalização influencia diretamente este processo no DSC. A curva de DSC obtidas no resfriamento não apresentaram eventos exotérmicos relativos à cristalização, isto porque a taxa de resfriamento aplicada ao ensaio 10°C/min foi muito alta para permitir o rearranjo dos cristais.

#### 5.4.7 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

O módulo de armazenamento,  $E'$ , mede a energia armazenada nas cadeias do polímero e dependente da rigidez e do emaranhamento das macromoléculas (Cruz *et al.*, 2008). O valor inicial do módulo de armazenamento (patamar inicial, Figura 5-14) nas amostras de PU/MF<sub>THF</sub> é maior (PU/MF<sub>SMA</sub>=1,0x10<sup>9</sup>Pa e PU/MF<sub>THF</sub>=2,43x10<sup>9</sup>Pa). A elevação do módulo é provocada pelo maior massa molar que aumenta o emaranhamento polimérico e pela cristalização que confere maior rigidez ao sistema.

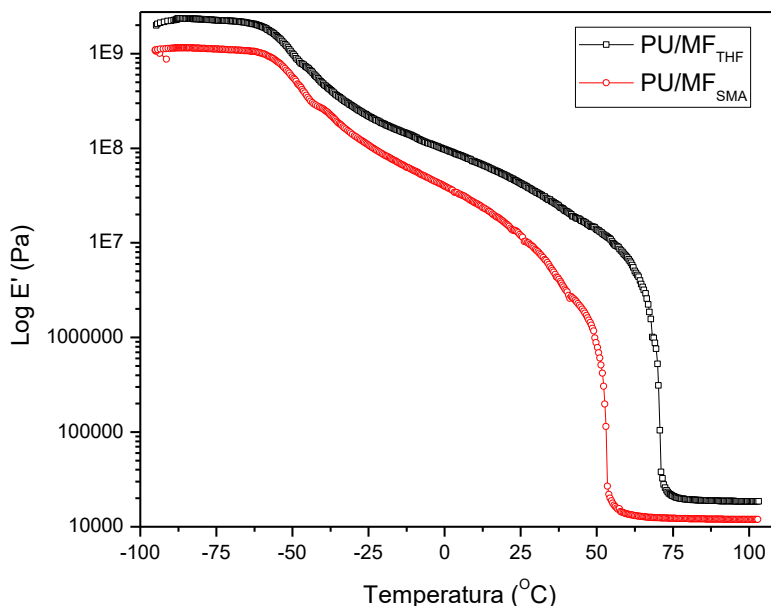


Figura 5-14- Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) obtidas em ensaios de DMA.

A Figura 5-15 exibe o gráfico do módulo de perda ( $E''$ ) obtidos a partir dos ensaios de DMA. Ambos as matérias exibem o valor da  $T_g$  próximos a  $-50^{\circ}\text{C}$  (Tabela 5-7). Esse

resultado sugere que a diferença nas propriedades mecânicas exibidas pelos materiais não se manifestam em temperaturas próximas a  $T_g$ .

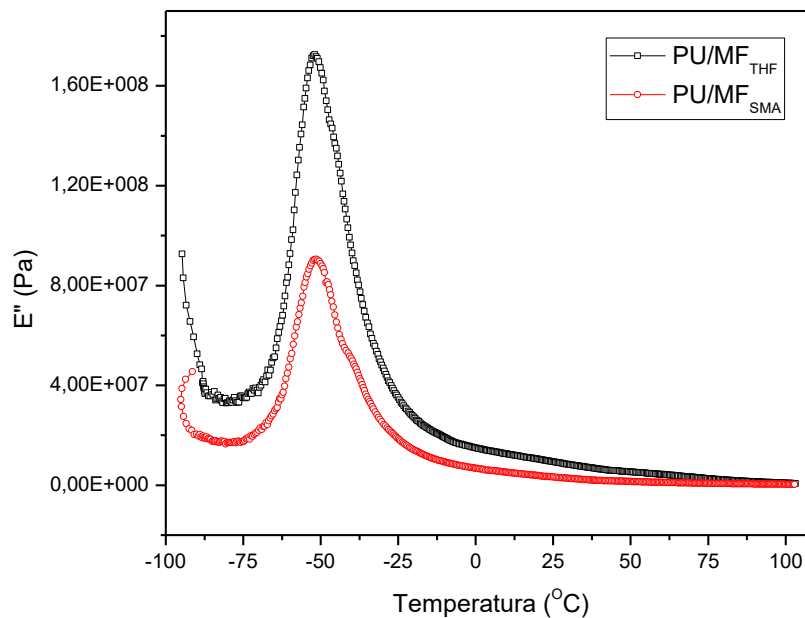


Figura 5-15-Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) obtida em ensaios de DMA.

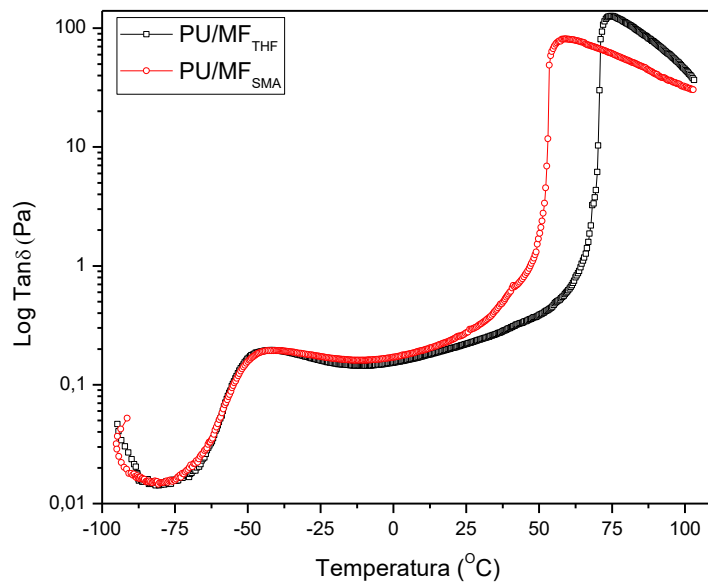


Figura 5-16- Curvas da tangente de delta ( $\tan\delta$ , fator de perda) obtida em ensaios de DMA.

A tangente de perda (Figura 5-16) apresenta as temperaturas de fusão dos segmentos macios. A transição é cerca de 20°C menor para amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> provocado pela menor cristalinidade (Tabela 5-7). O deslocamento da  $T_g$  para temperaturas mais elevadas juntamente com a redução da temperatura de fusão, quando da adição de SMA ( $T_{gSMA}=127^\circ\text{C}$ ) sugere miscibilidade entre os elementos formadores da mistura.

Tabela 5-7- Dados DMA.

Transições	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )
PU/MF <sub>THF</sub>	-52	75
PU/MF <sub>SMA</sub>	-51	57

\*Fusão dos cristais relacionados com os segmentos macios.

Observa-se que as relaxações poliméricas do estado vítreo iniciam-se com as amostras de PU/MF<sub>THF</sub> e PU/MF<sub>SMA</sub> respectivamente. Os gráficos do módulo de perda e do fator de perda sugere que a diferença nas propriedades dos polímeros é determinada a partir da transição de fusão dos segmentos macios, isto porque, a região correspondente à transição vítrea do PU ( $\sim -50^\circ\text{C}$ ), exibe comportamento semelhante para as amostras.

#### 5.4.8 Ensaio mecânico de tração

A adição de SMA na síntese do PU altera as propriedades mecânicas de tração, diminuindo o módulo de elasticidade e aumentando a capacidade de deformação (Tabela 5-8), este resultado é provocado pela redução da cristalinidade apresentada pelos ensaios de FTIR, DR-X e DSC. As amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> não exibem a mesma dependência com relação ao aquecimento apresentadas pelo PU/MF<sub>THF</sub> (Figura 5-17-A). O PU/MF<sub>SMA</sub> mantém propriedades semelhantes antes e após serem aquecidas (Figura 5-17-B). O aquecimento funde os poucos cristais existentes aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e a capacidade de deformação, porém devido ao

baixo grau de cristalização, as propriedades não sofrem grandes alterações com o aquecimento. As amostras adquirem capacidade de deformação semelhante ao PU/MF<sub>THF</sub> quando submetido a tratamento térmico e necessitam de uma força aproximadamente 7 vezes maior para mesma deformação. Diferentemente das amostras de PU/MF<sub>THF</sub>, o PU/MF<sub>SMA</sub>, não apresenta comportamento semelhante a materiais vítreos. A presença do SMA no polímero afeta a capacidade de cristalização do material e aumenta a tenacidade do mesmo.

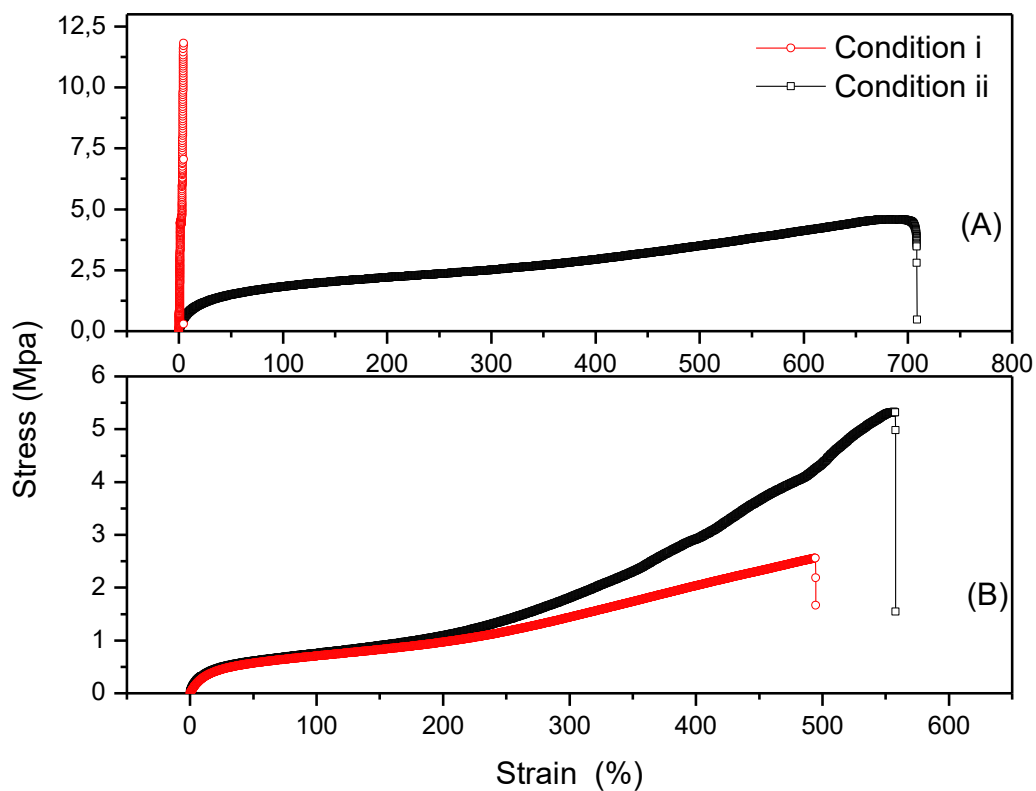


Figura 5-17- Curvas tensão x deformação nas condições (i) e (ii) : (A) PU/MF<sub>THF</sub>, (B) PU/MF<sub>SMA</sub>.

Tabela 5-8- Resultados do ensaio de tração e parâmetros de memória de forma para PU/MF<sub>THF</sub> e PU/MF<sub>SMA</sub> nas condições (i) e (ii) .

Amostra	$\sigma_m$ (MPa)	S	$\varepsilon_m$ (%)	S	E(MPa)	S
*PU/MF <sub>THF</sub>	6,5	±1,0	3,3	±0,3	395,5	±67,0
*PU/MF <sub>SMA</sub>	13,0	±0,5	511,0	±17,0	12,0	±2,0
**PU/MF <sub>THF</sub>	3,0	±0,4	556,7	±10,0	12,8	±1,0
**PU/MF <sub>SMA</sub>	23,0	±1,0	558,3	±27,0	8,8	±0,5

\*Condição i.

\*\*Condição ii.

#### 5.4.9 Ciclo de Memória

As propriedades de memória também foram afetadas pela incorporação do SMA. A funcionalização diminui a razão de fixação da forma ( $R_f$ ) cerca de 5% em relação ao PU/MF e aumenta o valor da razão de recuperação de forma ( $R_r$ ) aproximadamente 22,5%. Essas propriedades são afetadas, pois a diminuição da cristalinidade pode aumentar a dispersão de fase reduzindo a segmentação necessária para manutenção das propriedades de memória de forma. Por outro lado, esta mudança permite ao material uma maior recuperação da forma.

Tabela 5-9- Parâmetros de memória de forma.

Amostra	$R_f$ (%)	S	$R_r$ (%)	S
PU/MF <sub>THF</sub>	95,0	±6,0	60,0	±6,0
PU/MF <sub>SMA</sub>	90,0	±3,0	82,5	±3,0

## 5.5 Conclusão

A adição de SMA à síntese do PU não afeta significativamente as propriedades de memória do poliuretano. Resultados de FTIR e NMR exibiram grupos funcionais e/ou ligações entre o pré-polímero e o anidrido presente no SMA. Os espectros de FTIR evidenciaram um número menor de ligações de hidrogênio para o grupo carbonila e menor cristalinidade nas amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> ( $\alpha=2,56\%$ ). A redução da cristalinidade foi confirmada pela redução da entalpia de fusão dos segmentos macios no DSC e pela redução do índice de cristalinidade nos ensaios de DR-x (PU/MF<sub>THF</sub>=16,2% e PU/MF<sub>SMA</sub>=6,4%).

As amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> apresentam menor estabilidade térmica, com uma temperatura inicial de decomposição ( $T_{onset}$ ) aproximadamente 30°C menor provavelmente associado à diminuição da massa molar evidenciado pelos ensaios de SLS.

O PU/MF<sub>SMA</sub> exibiu uma capacidade de deformação semelhante ao PU/MF<sub>THF</sub> após aquecimento. As propriedades de memória de forma foram afetadas com a diminuição da razão de fixação da forma ( $R_f$ , 5% menor) e aumento da razão de recuperação da forma ( $R_r$ , 22,5% maior), provocado pela diminuição da cristalização e da segmentação entre os domínios macios e rígidos.

Os ensaios realizados sugerem a ocorrência de miscibilidade entre os componentes utilizados, ou seja, o SMA favorece a solubilização dos segmentos rígidos. Este fator é evidenciado pelo aumento da temperatura de transição vítrea e diminuição da temperatura de fusão dos segmentos macios. Em materiais imiscíveis a adição à mistura de componente diminui as propriedades mecânicas. Entretanto os ensaios de tração realizados com as amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> apontam para melhoria destas sugerindo novamente miscibilidade entre os componentes. A presença de novas ligações intermoleculares e grupamentos químicos juntamente com a melhoria das propriedades mecânica sugerem a formação de uma mistura compatível.

## 5.6 Referências

AYRES, E. **Poliuretanos e Nanocompósitos Biodegradáveis Derivados de Dispersões Aquosas Projetados para Aplicações Biomédicas**. 2006. 216 (Dr.). Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BALSAMO, V. *et al.* Miscibilidad em Mezcla de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y poli(e-caprolactona)(SMA/PCL). **Revista Latino America de Metalurgia y Materiales**, v. 24, n. 1, p. 17-30, 2004.

BRAME, E. G. *et al.* Identification of polyurethanes by high resolution nuclear magnetic resonance spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 39, n. 4, p. 517-521, 1965.

CHEN, G. *et al.* Synthesis and properties of starch-grafted polystyrene-maleic anhydride copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. 109-115, 2012.

CRUZ, S. A. *et al.* Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008.

KAUR, I.; KUMARI, V.; BIKRAM, S. Synthesis and Characterization of Acrylic Acid Grafted Styrene- Maleic Anhydride Copolymer. **Der Chemica Sinica**, v. 3, n. 2, p. 343-358, 2012.

KIM, B. K.; LEE, S. Y.; XU, M. Polyurethanes having shape memory effects. **Polymer**, v. 37, p. 5781-5793, 1996.

LIN, H. *et al.* Dynamic mechanical and swelling properties of maleated hyaluronic acid hydrogels. **Carbohydrate Polymers** v. 123, p. 381-389, 2015.

PEREIRA, I. M. **Poliuretanos biodegradáveis e nanocompósitos de argilominerais com efeito memória de forma**. 2009. 176 (Doutor). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PEREIRA, I. M.; ORÉFICE, R. L. The morphology and phase mixing studies on poly(ester-urethane) during shape memory cycle. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 511-522, 2009.

RZAYEV, Z. M. O. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. **International Review of Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 153-215, 2011.

TEZUKA, Y.; ARAKI, A. Synthesis of polyurethane-polystyrene graft copolymer using uniform-size polystyrene with a diol end-group. **Polymer**, v. 34, n. 24, p. 5180-5185, 1993.

XU, T. *et al.* Synthesis of Polyurethane Modified Bismaleimide (UBMI) and Polyurethane-Imide Elastomer. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 26, n. 1, p. 117-119, 2008.

ZHONG, Z.; GUO, Q. The miscibility and morphology of hexamine cross-linked novolac/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends. **Polymer**, v. 38, n. 2, p. 279-286, 1997.

ZHU, G.; LI, T. Properties of polyurethane-polystyrene graft copolymer membranes used for separating water-ethanol mixtures. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1090-1096, 2005.

ZHUOHONG, Y. *et al.* The study of crosslinked shape memory polyurethanes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p. 368-372, 2006.

## 6 Efeito da adição de uma segunda fase dotada de memória de forma no comportamento mecânico de polímeros frágeis: Blendas de poliestireno (PS) e poliuretano com memória de forma (PU/MF).

### 6.1 Resumo

O poliestireno (PS) é largamente utilizado devido sua facilidade de processamento e propriedades atrativas. Porém, é um polímero frágil cujas propriedades mecânicas normalmente são melhoradas com a adição de uma fase constituída de elastômero. Neste trabalho foi estudada a hipótese de que a incorporação de um polímero com memória de forma em polímeros frágeis, através da produção de misturas de PS e poliuretano com memória de forma (PU/MF) nas concentrações de 0,1%, 0,5%, 3,0%, 5,0%, 10,0%, 25,0% e 50,0% em massa de PU/MF<sub>AGUA</sub> pudesse resultar em aumento da tenacidade. A recuperação da forma de fases confinadas numa matriz rígida poderia resultar em campos de tensão nas interfaces da blenda capazes de aumentar energia para a propagação de trincas. O efeito da adição da fase com memória de forma nas propriedades térmicas e mecânicas de polímeros frágeis foi estudado através de ensaios de espectroscopia infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia eletrônica de varredura, análise dinâmico mecânica (DMA), ensaio de tração e resistência ao impacto. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas da blenda são dependentes da concentração. Os ensaios térmicos, dinâmico mecânicos e FTIR demonstraram que os polímeros são imiscíveis, pois apresentam transições vítreas bem definidas e próximas a dos materiais puros ( $Tg_{PU} \approx -50^{\circ}\text{C}$  e  $Tg_{PS} \approx -90^{\circ}\text{C}$ ). As amostras apresentaram mudanças na forma das fases com a concentração. Os ensaios de resistência ao impacto exibiram elevação de *RE* (resistência ao impacto) a partir da concentração de 5% de PU em PS. A adição de uma segunda fase com memória de forma é uma alternativa em potencial para o incremento nas propriedades mecânicas de polímeros frágeis.

## 6.2 Introdução

Materiais poliméricos vítreos são normalmente frágeis quando submetidos a ensaio de impacto e tração. O poliestireno (PS), por exemplo, apesar de sua grande aplicação industrial, é um material vítreo e frágil, com alta dureza, baixa ductilidade e resistência à tração na faixa de 34MPa a 70MPa (Bianchi, 2011). Sua baixa resistência ao impacto é devido à presença de anéis benzênicos nos grupos laterais que aumentam a rigidez da cadeia, restringindo processos de escoamento molecular. Dessa forma, apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) entre 90°C e 120°C. (Grassi *et al.*, 2001; Priddy, 2001).

Como alternativa para melhoria das propriedades mecânicas do PS, é comum à polimerização deste material com a adição de uma segunda fase baseada em um elastômero (Vianna *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2011). Diversos trabalhos têm sido apresentados para produção de blendas produzidas a partir de uma primeira fase de PS e uma segunda de polibutadieno (Vianna *et al.*, 2004; Bianchi, 2011; Grassi *et al.*, 2011). O resultado deste processo é denominado poliestireno de alto impacto (HIPS, “High Impact Polystyrene”) e o material obtido possui menor dureza e maior ductilidade que o PS original. Esse material possui valores de resistência a tração na faixa de 22MPa a 35MPa (Grassi e Pizzol, 2008; Bianchi, 2011).

Polímeros com memória de forma pertencem a uma classe de materiais ativos que são capazes de armazenar uma forma temporária e podem recuperar a forma original pela aplicação de estímulos específicos (luz, calor, campo elétrico, campo magnético, pH, íons específico ou enzimas, etc.) (Xie *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2013; Luo *et al.*, 2014).

Visando aumentar a tenacidade de materiais frágeis, tais como o PS, foi introduzida uma segunda fase dotada de memória de forma na matriz do polímero frágil através da produção de blendas com poliestireno (fase matriz) e poliuretano com memória de forma (segunda fase). Uma eventual recuperação de forma da segunda fase confinada na matriz rígida poderia resultar em tensões na interface da blenda que interferissem na propagação de trincas. Foram estudadas as propriedades térmicas e mecânicas das blendas produzidas.

### 6.3 Materiais e métodos

#### 6.3.1 Síntese de poliuretano com memória de forma e produção de blendas

O PU com memória (PU/MF<sub>AGUA</sub>) foi sintetizado em dispersão aquosa conforme método apresentado no Capítulo 4 (item 4.3.1). Escolheram-se as amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub> devido a maior separação de fase exibida entre domínios rígidos e macios e maior cristalinidade apresentada em relação ao PU/MF<sub>THF</sub> e PU/MF<sub>SMA</sub>.

Foram produzidas misturas e blendas com matriz polimérica de PS (Videolar GPPS 585-S) e segunda fase de PU nas concentrações em massa de 0,1%; 0,5%; 1%; 3%; 5%; 10%, 25% e 50% através de mistura mecânica no estado fundido, em um misturador Haake Polydrive R-600, aplicando-se rotação de 30rpm., temperatura de 150°C durante 5 minutos (Figura 6-1).

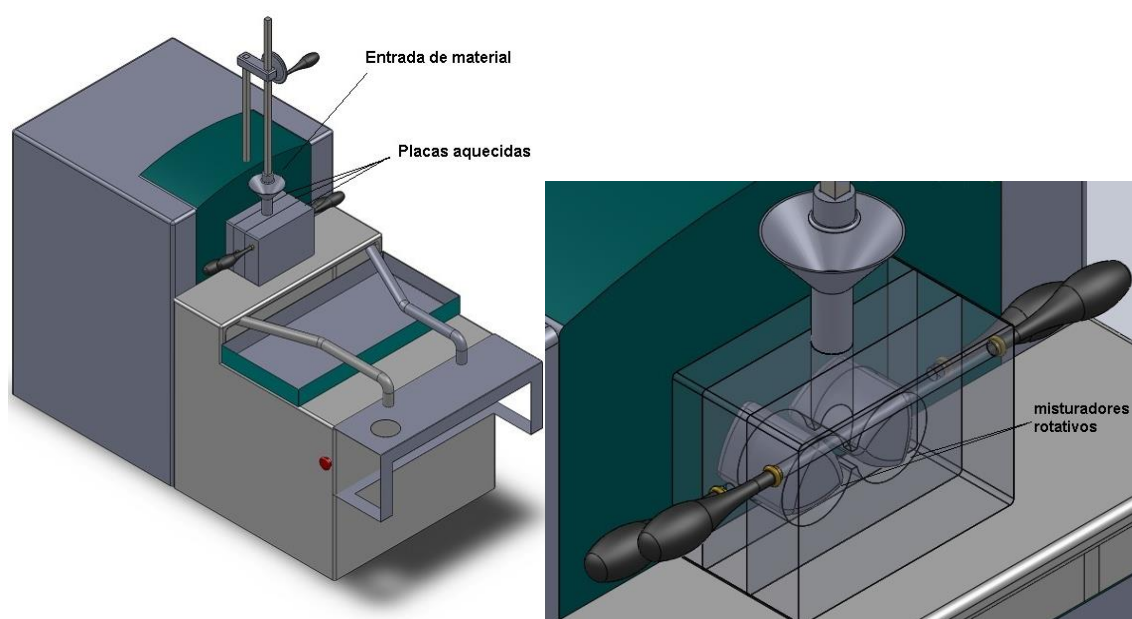


Figura 6-1- Desenho representativo do misturador utilizado para produção das blendas.

As blendas foram trituradas em um moinho de facas Kie Mak 250 BX. Filmes com espessura de 3mm foram obtidos por compressão a 6MPa, temperatura de 160°C durante 7 minutos em uma prensa hidráulica termo aquecida com controlador de temperatura (Carver, modelo 4386).

Os filmes foram resfriados em duas condições: (i) resfriamento na prensa, empregando-se fluxo de ar e pressão constante até a temperatura ambiente. (ii) Resfriamento lento fora da prensa até a temperatura ambiente.

### **6.3.2 Espectroscopia infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram coletados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR; Nicolet 6700). As medidas foram realizadas utilizando-se a técnica de reflectância total atenuada a partir do contato da superfície das amostras com um cristal de seleneto de zinco. Cada espectro foi coletado com 64 varreduras e resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  em uma faixa espectral de  $650\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . As leituras foram realizadas com as concentrações de 5%, 10%, 25% e 50% de PU/MF<sub>AGUA</sub> em relação a PS.

### **6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram produzidas a partir da superfície de fratura criogênica das blendas nas concentrações de 5%, 10%, 25% e 50%, utilizando-se aumentos de 250x e 2500x e recobrimento em ouro.

As fases de PU/MF<sub>AGUA</sub> foram removidas (visando uma revelação da morfologia) através da imersão das amostras em uma solução de KOH na concentração 0,5 mol/L durante 36 horas.

A distribuição de área das fases constituintes das blendas foi obtida, utilizando-se um software livre para análise de imagens (Image J).

### **6.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As transições térmicas das amostras foram determinadas utilizando-se medidas de DSC (equipamento: Seiko - SII Nanotechnology Inc., Exstar 7200) com os seguintes protocolos: (i) isoterma a  $-40^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos; (ii) aquecimento de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e isoterma a  $150^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos; (iii) resfriamento de  $150^{\circ}\text{C}$

a  $-40^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e isoterma a  $-40^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos; (iv) aquecimento de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ .

### **6.3.5 Análise dinâmico mecânica (DMA)**

As análises dinâmico mecânicas (DMA) foram realizadas utilizando-se o modo de tração na faixa de temperatura de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , frequência de 1HZ e taxa de aquecimento de  $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Amostras nas dimensões de 20,0 mm x 5,0 mm x 0,5 mm (materiais puros PU/MF<sub>AGUA</sub>, PS e blendas com as concentrações de 5%, 10%, 25% e 50%) foram submetidas a uma deformação senoidal com amplitude de 0,2mm.

### **6.3.6 Ensaio mecânicos de tração**

As propriedades mecânicas foram obtidas utilizando-se uma máquina universal de ensaios (EMIC- DL3000), com célula de carga de 200N e corpos de provas conforme norma ASTM D 638. As medidas foram realizadas sob esforço de tração até ruptura à temperatura ambiente, velocidade de deformação de 10 mm/min e espaçamento inicial entre garras de 30 mm.

Antes das amostras serem tracionadas, aplicou-se aquecimento a uma temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas para promover a recuperação de forma e controle da cristalinidade da segunda fase (PU/MF<sub>AGUA</sub>).

### **6.3.7 Resistência ao Impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto (Izod, a norma ASTM D 256) foram executados, utilizando-se amostras entalhadas com dimensões de 63,5 x 12,7 x 3,7mm (concentrações de 0,1%, 0,5%, 1%, 3%, 10% e 50%) produzidas a partir de filmes prensados e resfriados rapidamente com ar pressurizado e um sistema de pêndulo de impacto (Ceast-Instron 9050 Impactor II).

As amostras foram separadas em dois grupos: (i) amostras sem pré-aquecimento; (ii) amostras pré aquecidas a  $65^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas após prensagem. O tratamento

térmico foi aplicado para controle da cristalização e ativação de memória de forma da fase de PU/MF.

## 6.4 Resultados e discussão

### 6.4.1 Espectroscopia infravermelho

As leituras realizadas com os componentes formadores da blenda (PS e PU/MF<sub>AGUA</sub>) são exibidas na Figura 6-2. As principais bandas representativas dos materiais são sumarizadas na Tabela 6-1 (PS) e na Tabela 4-1 exibida no Capítulo 4 para o PU.

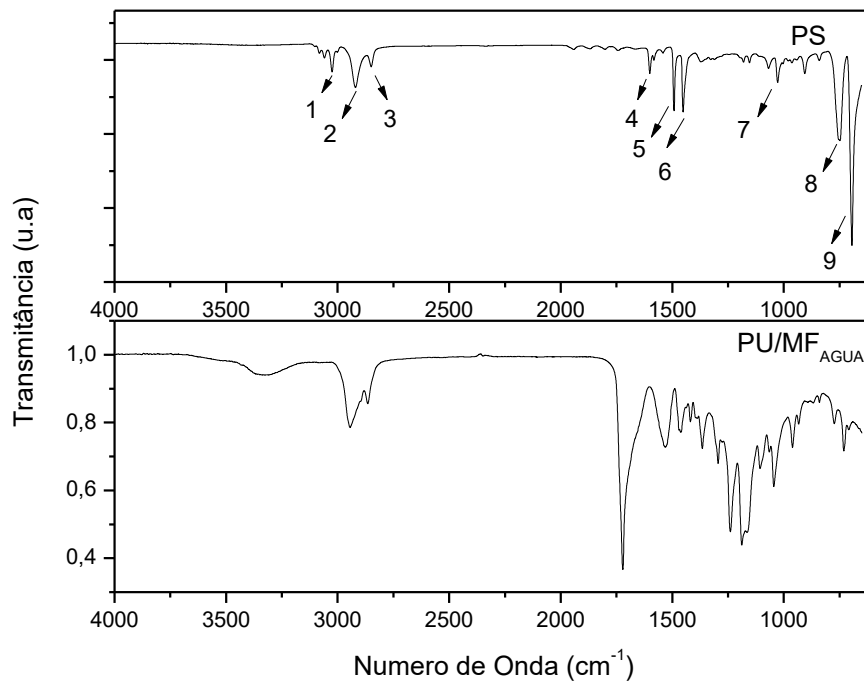


Figura 6-2- Espectros de infravermelho obtidos a partir das amostras de PS e PU/MF<sub>AGUA</sub>.

Tabela 6-1- Origem, número de onda e grupo funcional das principais bandas espectrais observadas no PS (Silverstein *et al.*, 2006).

Item	Origem	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Designação
1		~3024	estiramento grupo CH sp <sup>2</sup> (aromático).
2		~2920	estiramento do CH <sub>2</sub> ligado ao anel benzênico, estiramento do grupo CH sp <sub>3</sub> .
3		~1600	deformação anel aromático/ estiramento das ligações CC do anel aromático
4	C-C	~1492	deformação anel aromático / estiramento das ligações C-C do anel aromático
5		~1450	estiramento do anel aromático
6	C-H	~1027	estiramento de C-H de aromático
7	C-H	~905	estiramento de C-H de aromático
8	C-H	~748	estiramento de C-H de aromático
9	C-H	~695	estiramento de C-H de aromático

A partir das leituras espectrais dos materiais puros (Figura 6-2), produziram-se espectros teóricos para as blendas. Os espectros teóricos foram obtidos através de soma algébrica das leituras dos materiais puros considerando-se as concentrações das blendas (5%, 10%, 25% e 50%). A simulação foi gerada para estimar indiretamente a miscibilidade entre as fases constituintes da blenda. O FTIR permite determinar os tipos de ligações formadoras do polímero e grupos funcionais presentes. Em uma blenda completamente imiscível não existe interações químicas entre os polímeros formadores. Dessa forma, espera-se que o espectro da blenda seja formado pelos grupos funcionais e ligações presentes nos dois materiais.

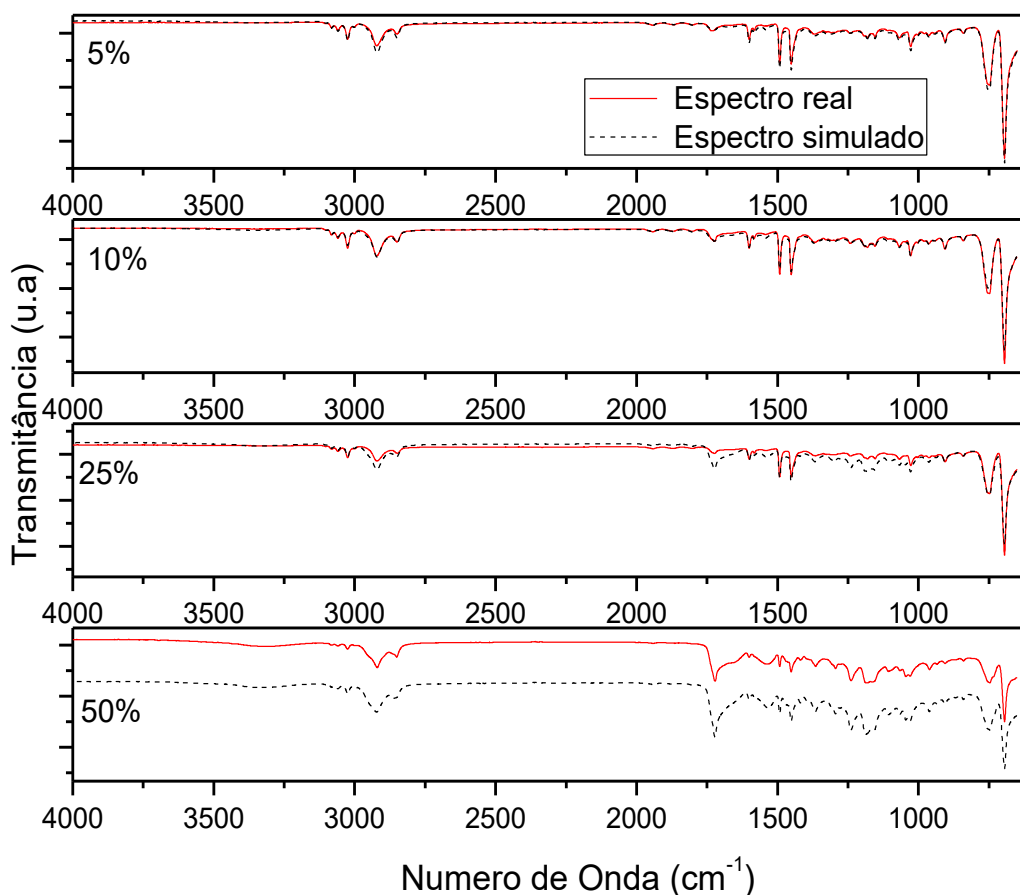


Figura 6-3- Espectros de infravermelho obtidos diretamente das blendas (5%, 10%, 25% e 50%) e por simulação das concentrações das blendas a partir dos espectros dos materiais puros.

A partir da análise dos espectros simulados (Figura 6-3) e das leituras realizadas nas blendas de 5%, 10%, 25% e 50% observa-se uma correspondência entre os dois tipos de espectro. Como a simulação de espectro foi realizada apenas pela soma algébrica dos materiais puros, o resultado da soma não apresenta bandas referentes à formação de novas ligações e grupamentos. A semelhança entre os dois tipos de espectro sugere que as blendas formadas são imiscíveis.

#### **6.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens de MEV obtidas das amostras com fratura criogênica (Figura 6-4) exibem uma morfologia heterogênea decorrente da imiscibilidade entre as fases conforme resultados apresentados nos ensaios de FTIR. A fratura apresentada pelas blendas de 5% é típica de materiais vítreos com faces planas bem definidas (Stendahl *et al.*, 2005). Com aumento da concentração, a morfologia da fratura sofre alterações exibindo superfícies irregulares características de materiais dúcteis. As concentrações de 25% e 50%, por exemplo, exibem uma alta densidade de vazios (fases de PU removidas com KOH) e uma superfície de fratura bastante irregular e heterogênea.

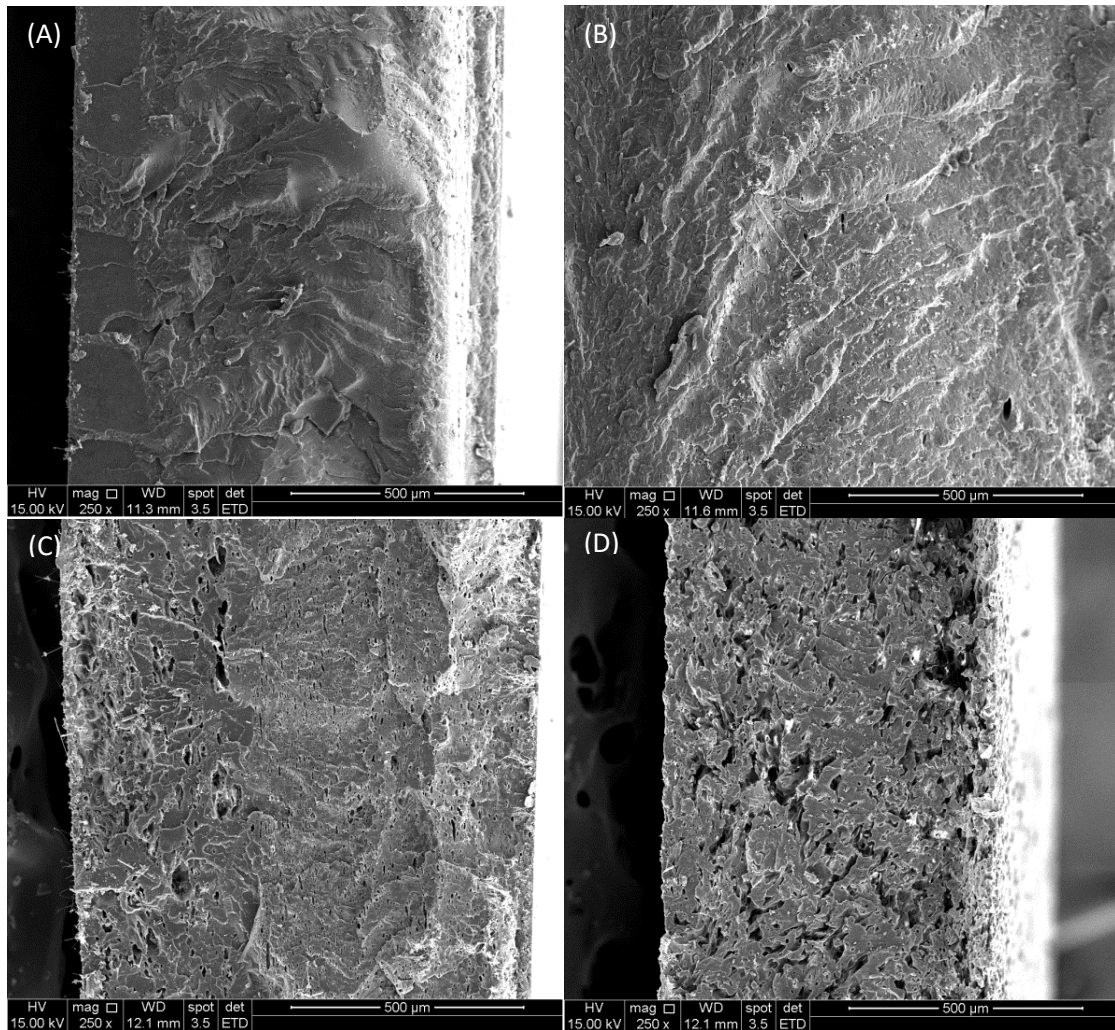


Figura 6-4- Imagens das blendas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas concentrações estudadas: (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e (D) 50%.

A forma e a dimensão das fases sofrem alterações com o aumento da concentração de PU/MF<sub>AGUA</sub> (Figura 6-5, Figura 6-6). A 5%, as amostras apresentam fases de seção circular com pequenas dimensões (maior concentração de partículas com área entre  $0,2\mu\text{m}^2$  a  $0,6\mu\text{m}^2$ ) dispersas irregularmente na matriz de PS. A 10%, a geometria permanece inalterada, porém a dimensão da fase de PU aumenta ( $0,2\mu\text{m}^2$  a  $10,0\mu\text{m}^2$ ). Na concentração de 25% ocorre o aumento de dimensões (área máxima de seção entre  $30,0\mu\text{m}^2$  a  $35,0\mu\text{m}^2$ ) e as fases se alongam em formato de agulha. O alongamento das fases é provocado pelo processo de prensagem utilizado na produção dos filmes. A 50% as amostras se apresentam no limiar da inversão de fase

e da integridade física do polímero, nessa concentração prevalecem fases irregulares e de grande dimensão (dimensão máxima de  $2000,0\mu\text{m}^2$ ).

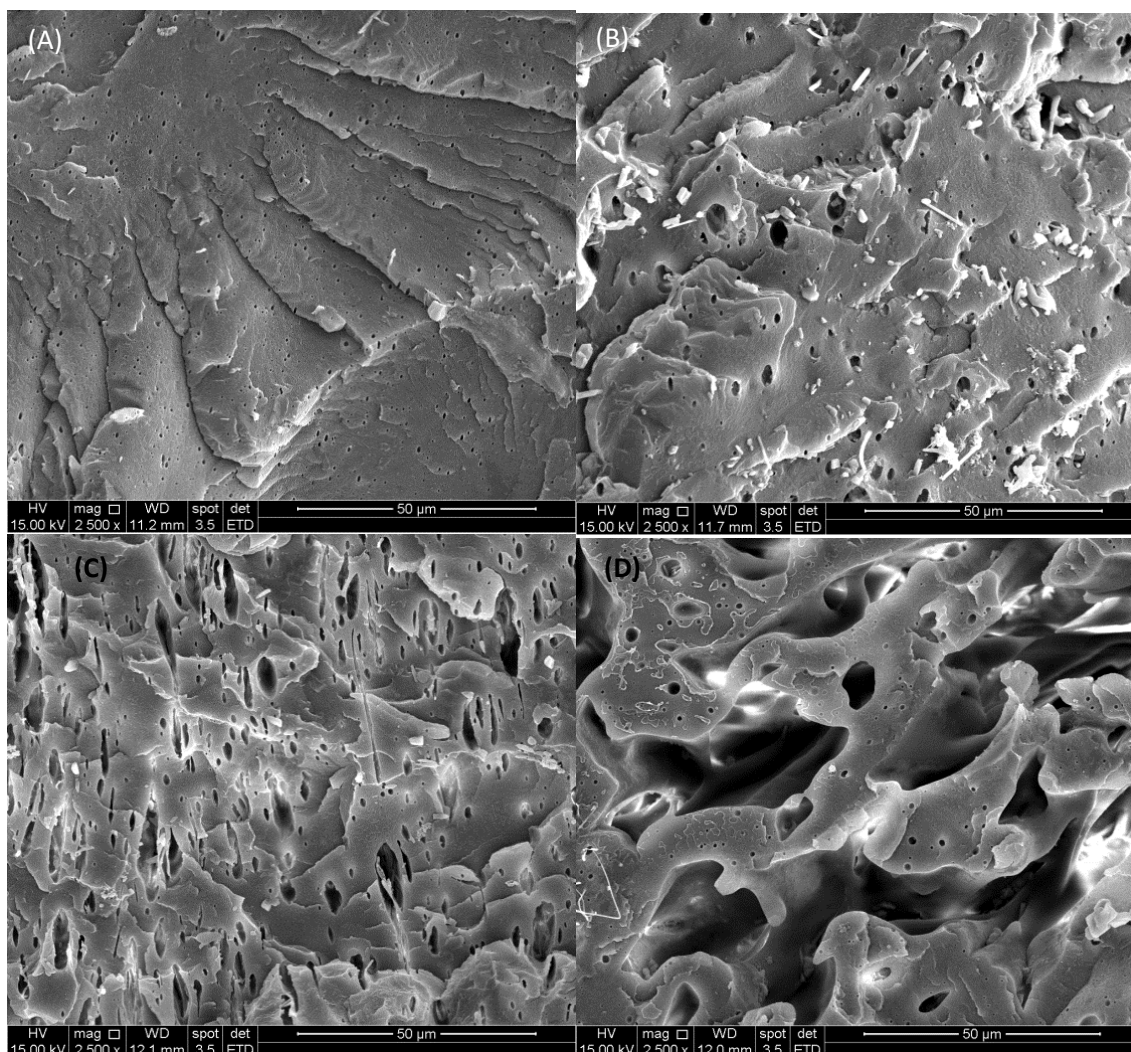


Figura 6-5- Imagem de MEV obtidos a partir de ampliação fratura criogênica das blendas: (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e (D) 50%.

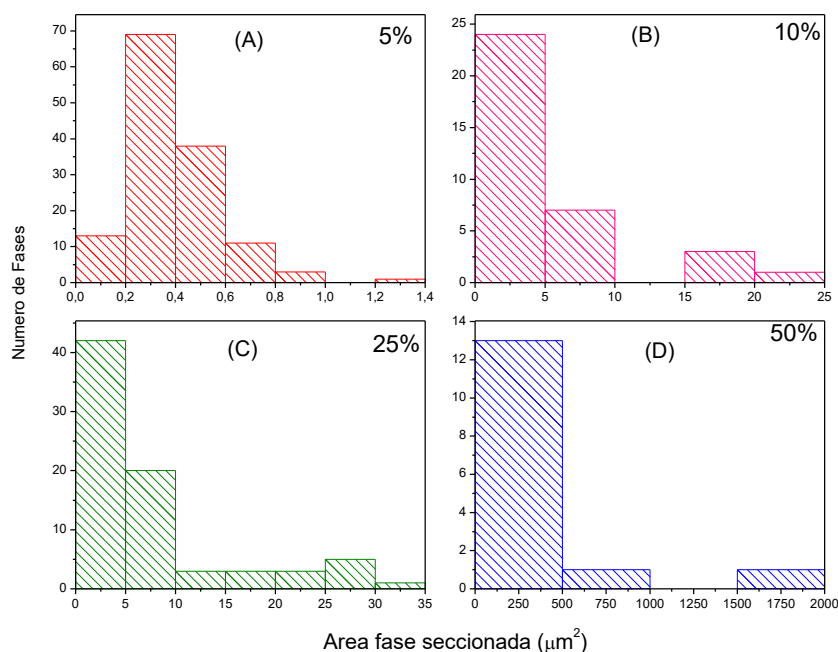


Figura 6-6- Distribuição de tamanho de fases obtida a partir das imagens de MEV das blendas: (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e (D) 50%.

#### 6.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O ensaio de DSC obtido a partir das blendas durante o aquecimento (Figura 6-7) exhibe duas transições térmicas. A temperatura  $T_1$  é atribuída à fusão dos cristais dos segmentos macios de poliuretano proveniente do polioli utilizado na síntese (policaprolactona diol, PCL). A entalpia de fusão aumenta com o acréscimo da concentração de PU (fase responsável pela transição) na blenda (Tabela 6-2). No entanto, este aumento não é pronunciado, o que sugere que as fases de PS não estão atuando como agente de nucleação nos cristais dos segmentos macios do PU. A temperatura  $T_2$  é relativa à transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz de PS e sofre uma diminuição da capacidade calorífica ( $C_p$ ) com o aumento da concentração de PU, pois a quantidade de calor necessária para realizar a transição térmica diminui com a redução da concentração da fase matriz.  $T_2$  tem uma pequena redução com o aumento da concentração de PU na blenda, provavelmente devido às novas condições de transferência de massa e calor provocado pela presença da nova fase na mistura.

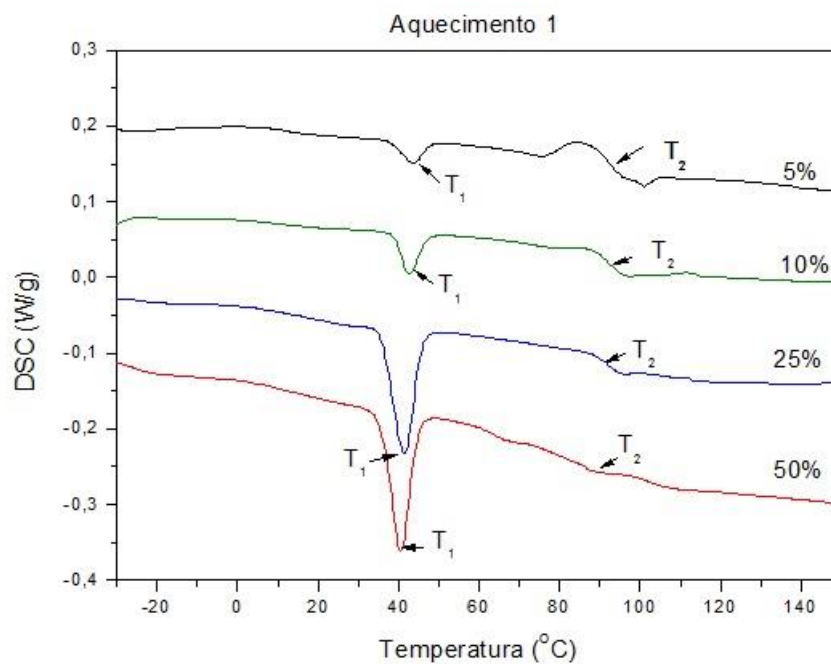


Figura 6-7 - Curvas de DSC obtidas de blendas de PS/PU nas concentrações de 5%, 10%, 25% e 50% em massa de PU durante o aquecimento (aquecimento 1).

Tabela 6-2- Resultados de DSC obtidos das amostras de blendas durante as etapas de aquecimento (aquecimento 1).

Aquecimento 1				
PU (%) blenda	$T_1$ (°C)	$\Delta H_1$ (Jg <sup>-1</sup> )	$T_2$ (°C)	$\Delta C_{p2}$ (J/g°C)
5%	44	3,5	93	0,35
10%	43	5,4	92	0,20
25%	41	6,4	91	0,15
50%	41	6,7	90	0,11

Durante o resfriamento (Figura 6-8) e o segundo aquecimento (Figura 6-9), a cristalização e fusão respectivamente dos segmentos macios de PU/MF<sub>AGUA</sub> não são

detectadas, isto porque a escala de tempo e a taxa de resfriamento utilizada para realização do ensaio não são suficientemente lentas para formação de cristais. As transições referentes à transição vítrea ( $\sim 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2$ ) do poliestireno apresentaram temperaturas inalteradas e diminuição da capacidade calorífica ( $C_p$ ) com o aumento da concentração de PU (Tabela 6-3).

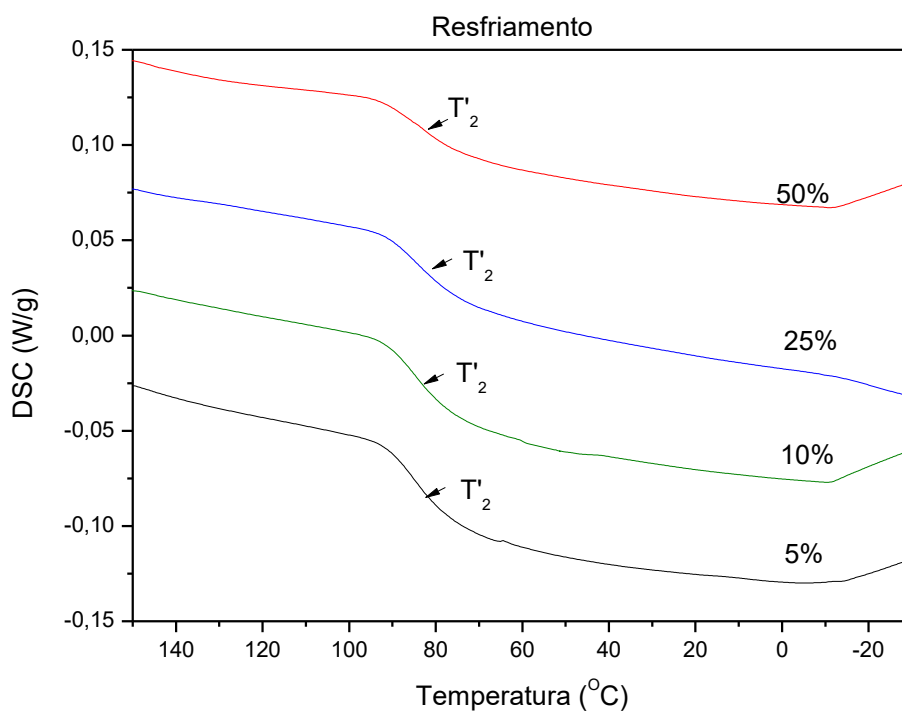


Figura 6-8- Curvas de DSC obtidas a partir da etapa de resfriamento de blendas PS/PU.

Tabela 6-3- Resultados de DSC obtido das amostras de blendas PS/PU durante as etapas de resfriamento.

Resfriamento		
<i>PU (%) blenda</i>	$T'_2(^{\circ}\text{C})$	$\Delta C'_{p2}(\text{J/g}^{\circ}\text{C})$
5%	83	0,35
10%	82	0,30
25%	82	0,29
50%	82	0,12

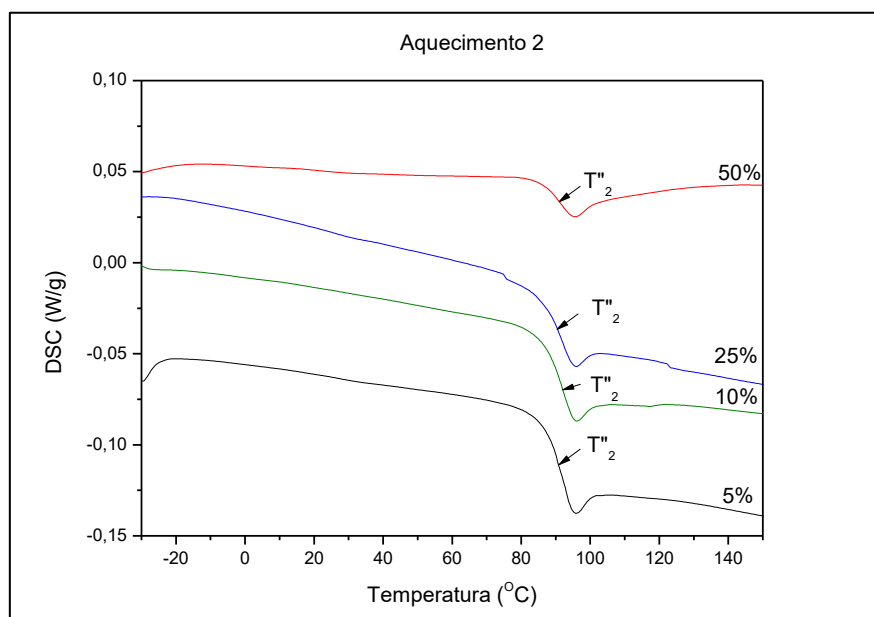


Figura 6-9- Curvas de DSC obtidas de blendas de PS/PU nas concentrações de 5%, 10%, 25% e 50% em massa de PU durante o aquecimento (aquecimento 2).

Tabela 6-4- Resultados de DSC obtido das amostras de blendas PS/PU durante o segundo aquecimento (aquecimento 2).

Aquecimento 2						
PU (%)	$n_a$	$T_1$ (°C)	$\Delta H_1$ (Jg <sup>-1</sup> )	$T''_2$ (°C)	$\Delta C''_{p2}$ (J/g°C)	
5%		—	—	89	0,35	
10%		—	—	90	0,30	
25%		—	—	90	0,29	
50%		—	—	90	0,12	

O ensaio DSC revelou apenas a temperatura de transição vítrea do PS, pois a temperatura inicial de realização do ensaio é maior que a de transição vítrea do PU. Porém a  $T_g$ , apresentada pelo PS durante o segundo aquecimento (Tabela 6-4), é típica para PS de baixa massa molar e não sofre alterações com o aumento da concentração de PU, indicando imiscibilidade entre os materiais formadores da blenda.

#### 6.4.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA apresentam o comportamento mecânico das amostras em função da temperatura. As curvas do módulo de armazenamento,  $E'$  são exibidas na Figura 6-10 e as curvas do módulo de perda ( $E''$ ) e tangente de delta ( $\tan\delta$ , fator de perda) nas Figuras 6-11 e 6-12 respectivamente.

Uma blenda é considerada imiscível quando apresenta a  $T_g$  dos materiais puros ou afastamento entre elas (Otsuka e Wayman 1998). O resultado sugere imiscibilidade entre as blendas. As amostras exibiram temperatura de transição vítrea próxima a dos componentes puros (Tabela 6-5).

Tabela 6-5- Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) obtida a partir de ensaios de DMA: materiais puros (PS e PU/MF<sub>AGUA</sub>) e blendas (5%, 10%, 25% e 50%).

	$T_{g1}$ (° C)	$T_{g2}$ (° C)
PU/MF <sub>AGUA</sub>	-52	–
PS	–	95
5%	-52	95
10%	-56	95
25%	-54	95
50%	-46	94

Observa-se a partir das curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) (Figura 6-10) que a fase matriz de poliestireno exerce forte influência nas propriedades termomecânicas das blendas. Em todas as concentrações, as curvas apresentam perfis típicos do PS. A queda acentuada do módulo de armazenamento apresentado pelo PU/MF<sub>AGUA</sub> não é exibida pelas demais amostras. Este comportamento é observado devido às temperaturas de realização do experimento. O PS é formado por uma matriz rígida e amorfa com temperaturas de transição vítrea mais elevada (~90°C). Dessa forma, observa-se apenas uma queda suave do módulo de armazenamento próximo à temperatura de transição vítrea do PU/MF<sub>AGUA</sub> seguido de uma diminuição do módulo

de armazenamento até a temperatura de transição vítrea do PS, na qual o módulo decai bruscamente.

Nota-se que a intensidade do módulo de armazenamento exibe comportamento diretamente relacionado à concentração da fase com memória de forma (PU/MF<sub>AGUA</sub>). Em concentrações inferiores (5% e 10%), a intensidade inicial de  $E'$  é maior do que a fase matriz. À medida que a concentração aumenta, o módulo de armazenamento diminui, já que o PU tem um módulo mais baixo que PS.

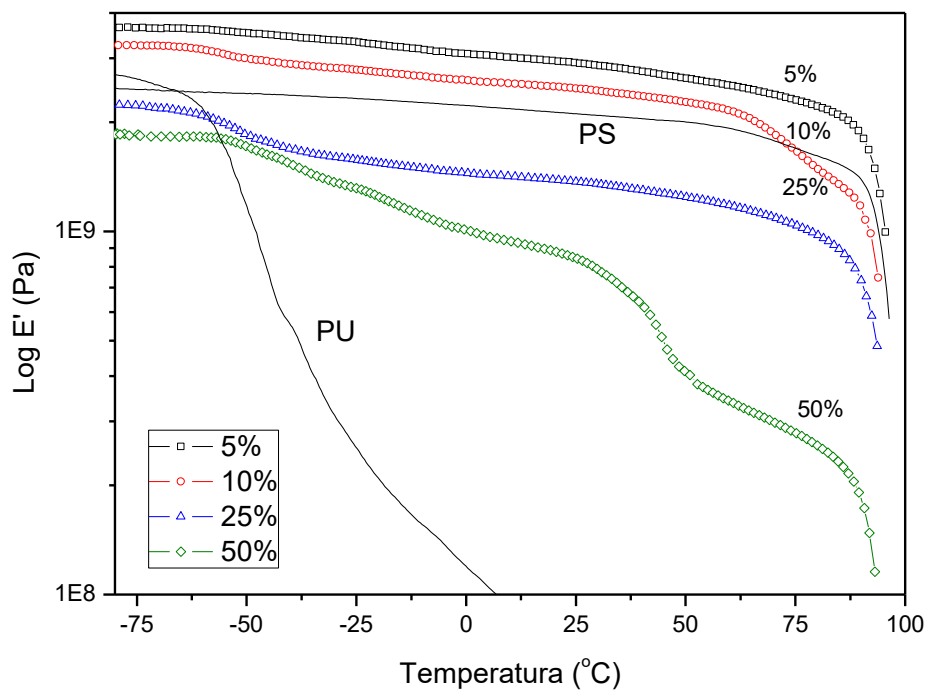


Figura 6-10- Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) exibidas pelos ensaios de DMA para amostras de blendas PS/PU.

As curvas do módulo de perda ( $E''$ ) são exibidas na Figura 6-11. As relaxações apresentadas a baixas temperaturas são atribuídas às transições térmicas do PU/MF<sub>AGUA</sub> e sua respectiva interação com a matriz de poliestireno. As transições em temperaturas próximas a 90°C são atribuídas a matriz de PS. Observa-se em ambos os casos a predominância de transições típicas dos materiais puros sugerindo imiscibilidade entre os componentes da blenda.

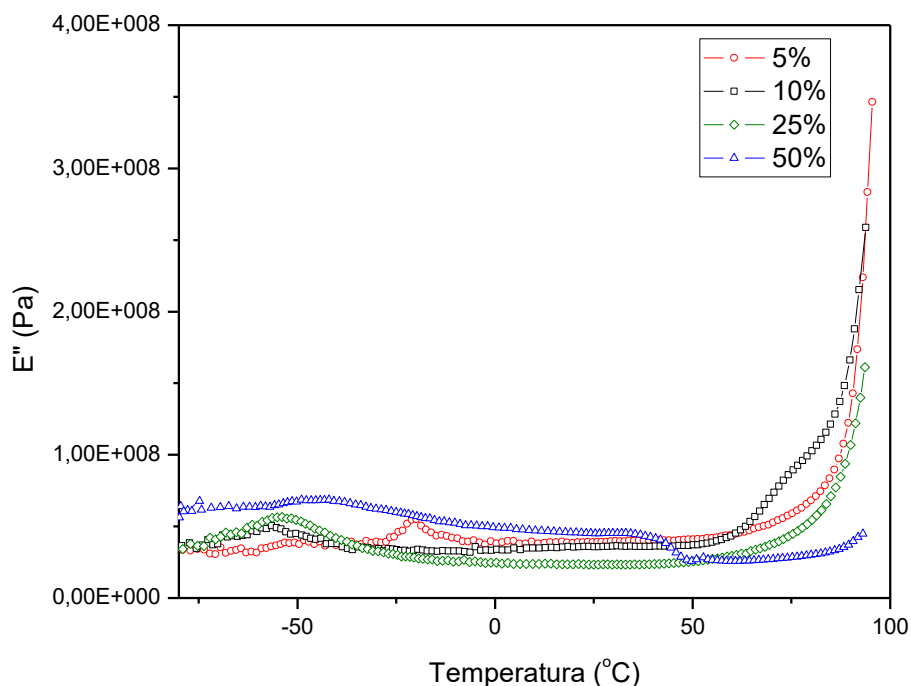


Figura 6-11- Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA .

O resultado exibido a partir das curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ , tangente de delta) (Figura 6-12) sugere novamente que o comportamento dinâmico mecânico das amostras é altamente influenciado pela temperatura de transição vítrea do PS (fase matriz). As amostras sofrem elevação acentuada da tangente próximo a 90°C. Embora o PU/MF<sub>AGUA</sub> não determine variações acentuadas no valor da tangente de perda ele altera o comportamento generalizado das curvas com a elevação da intensidade da tangente de perda à medida que a concentração de PU aumenta.

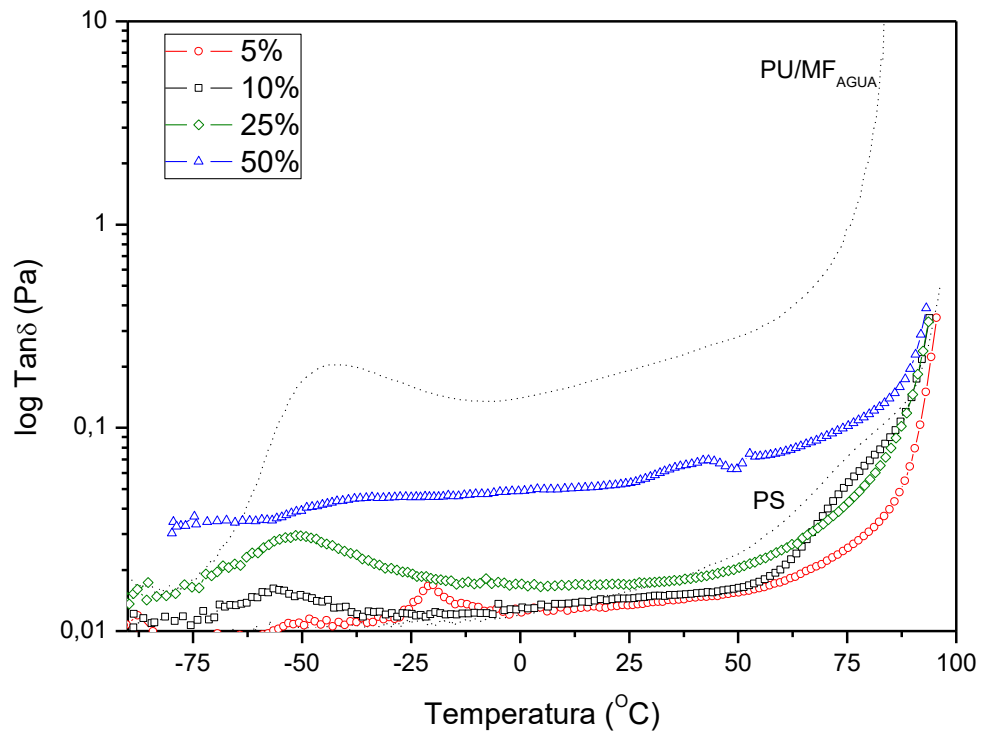


Figura 6-12-Curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA

#### 6.4.5 Ensaio mecânico de tração

O ensaio de tração nas blendas exibiu dependência das propriedades de tração em relação à concentração das fases (Figura 6-13). Observou-se a diminuição do módulo ( $E$ ) com aumento da concentração de PU.

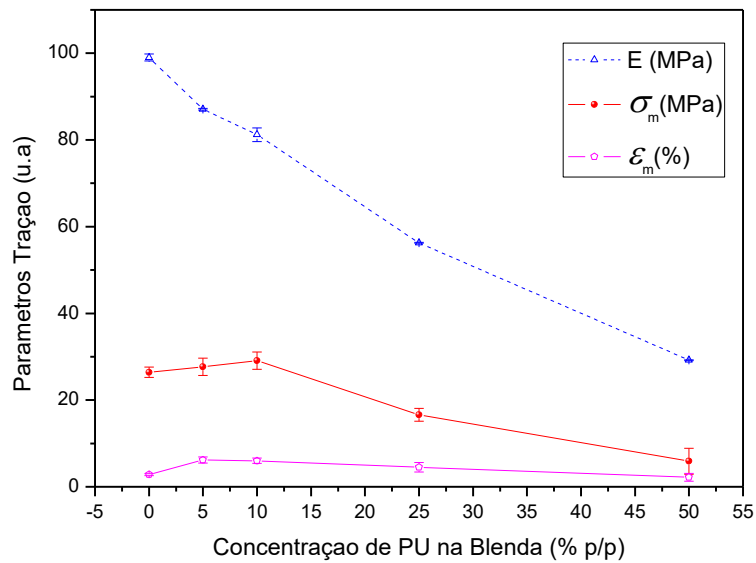


Figura 6-13- Parâmetros obtidos no ensaio de tração a partir dos filmes de PS e PU na concentração de 5%, 10%, 25% e 50%.

Por outro lado a tensão de ruptura ( $\sigma_m$ ) e a deformação na ruptura ( $\epsilon_m$ ) são superiores à fase matriz nas concentrações de 5% e 10% (Tabela 6-6) respectivamente. A partir da concentração de 25% essas propriedades mecânicas diminuem. Este fator ocorre porque PU/MF<sub>AGUA</sub> aumenta a tenacidade do material, porém a imiscibilidade, existente entre eles, sugere um limite de tenacificação. O aumento da concentração de PU aumenta a dimensão das fases no PS diminuindo a integridade da matriz e as propriedades mecânicas da blenda. Quanto menor a fase de PU, maior área entre as fases tornando mais eficiente o transporte de energia entre fases.

Tabela 6-6- Dados sumarizados obtidos do ensaio de tração das blendas PS/PU.

Amostras	$E$ (MPa)	S	$\sigma_m$ (MPa)	S	$\epsilon_m$ (%)	S
PS	99,0	±0,8	26,4	±1,2	2,8	±0,2
5%	87,1	±0,2	27,7	±2,0	6,2	±0,7
10%	81,2	±1,6	29,1	±2,0	6,0	±0,6
25%	56,27	±0,1	16,6	±1,5	4,5	±1,1
50%	29,2	±0,1	5,9	±3,0	2,2	±0,9

### 6.4.6 Resistência ao impacto

A Figura 6-14 exibe o resultado apresentado pelo ensaio de impacto. As amostras foram ensaiadas em duas condições: i) amostras sem pré-aquecimento; ii) amostras submetidas a um tratamento térmico para ativação da memória de forma (pré-aquecimento).

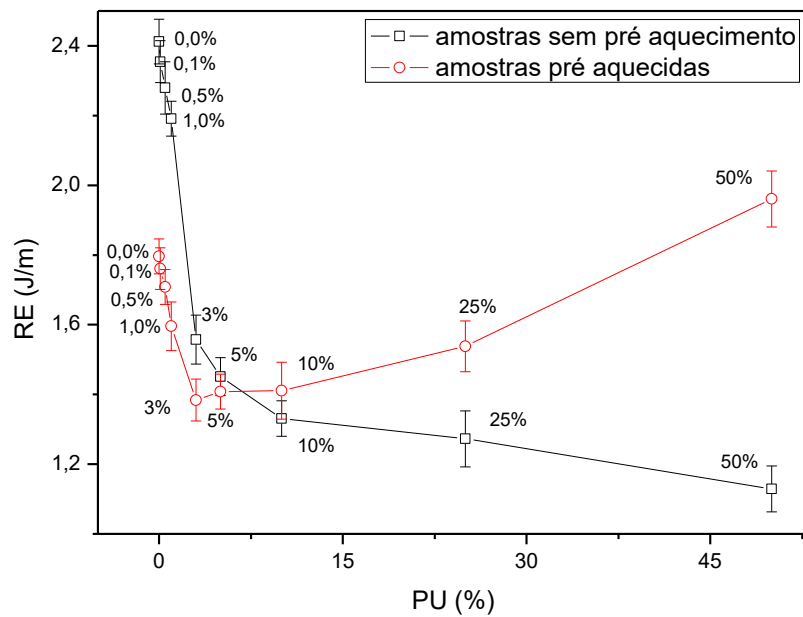


Figura 6-14- Resistência ao impacto das blendas PS/PU.

As amostras submetidas ao resfriamento lento sem aplicação de tensão e sem pré-aquecimento anterior ao ensaio sofreram um decréscimo da resistência ao impacto com o aumento da concentração da segunda fase de PU/MF<sub>AGUA</sub>. A diminuição do valor da resistência ao impacto (*RE*) é provocada pela imiscibilidade entre os componentes e pelo aumento da dimensão da fase de poliuretano. O aumento das fases de PU provoca a diminuição da integridade física da fase matriz devido à diminuição da concentração desta. Observa-se também que o resfriamento lento provoca um alívio de tensões no polímero gerando uma resistência ao impacto mais elevada que as amostras pré-aquecidas em concentrações mais baixa.

Por outro lado, o pré-aquecimento da blenda acima da temperatura de transição do PU provoca um aumento da resistência ao impacto a partir de concentrações acima de 5%. O aumento é provocado pela fusão dos cristais e reorganização do PU dentro da matriz de PS no processo de recuperação de forma. O valor da resistência ao impacto em concentrações mais baixas (menores que 5%) diminui com o aumento da concentração, pois o PS não sofre alívio de tensões durante o processo de produção dos filmes e pré-aquecimento, as concentrações de PU não são consideráveis para aumento da resistência.

## 6.5 Conclusões

Neste trabalho, foi testada a hipótese de que polímeros com memória de forma possam se apresentar como potencialmente eficazes para melhoria das propriedades mecânicas de polímeros frágeis. Blendas de poliestireno com diferentes concentrações de uma segunda fase baseada em poliuretano dotado de memória de forma foram produzidas e revelaram separação de fase através de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

As análises térmicas (DMA e DSC) apresentaram transições próximas dos materiais puros ( $T_{gPU} \sim -50^{\circ}\text{C}$  e  $T_{gPS} \sim 90^{\circ}\text{C}$ ) sugerindo que os materiais são imiscíveis.

Resultados de resistência ao impacto mostraram que a ativação do efeito memória de forma das fases ricas em PU, via tratamento térmico com aquecimento das amostras na temperatura de  $\sim 65^{\circ}\text{C}$  (transição térmica para recuperação de forma do PU/MF), foi capaz de produzir incrementos na resistência ao impacto de blendas com concentrações acima de 5% em massa de PU em PS. Tal resultado pode ser associado à geração de tensões de compressão quando da recuperação de forma das fases ricas em PU confinadas na matriz de PS e a fusão dos cristais nos segmentos macios de PU.

## 6.6 Referências

BIANCHI, O. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de poliestireno e Poliedros Oligoméricos Silsesquioxanos**. 2011. 168p. (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRS, Porto Alegre.

GRASSI, V. G. *et al.* Influence of small rubber particles on the environmental stress cracking of high impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science** v. 121, n. 3, p. 1697–1706, 2011.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 158-168, 2001.

GRASSI, V. G.; PIZZOL, M. V. Caracterização Morfológica do poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 12-19, 2008.

LIN, Y. *et al.* High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 2, p. 423-429, 2011.

LUO, H. *et al.* Temperature sensing of conductive shape memory polymer composites. **Materials Letters**, v. 140, p. 71-74, 2014.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 287p.

PRIDDY, D. Styrene Polymers. In: (Ed.). **Encyclopedia Of Polymer Science and Technology**: John Wiley & Sons, Inc., 2001. ISBN 9780471440260.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. ***Spectrometric Identification of Organic Compounds***. 7 ed. Rio de Janeiro, RJ: 2006. 490 ISBN 85-216-1521-3.

STENDAHL, J. C. *et al.* Structural modifications to polystyrene via self-assembling molecules. **advanced functional materials**, v. 15, n. 3, p. 487-493, 2005.

SUN, L. *et al.* Stimulus-responsive shape memory materials: A review. **Materials and Design**, v. 33, p. 577-640, 2012.

VIANNA, W. L.; CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A. Efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. 5, p. 339-348, 2004.

WU, X. *et al.* Mechanisms of the Shape Memory Effect in Polymeric Materials. **Polymers**, v. 5, p. 1169, 2013.

XIE, T.; XIAO, X.; CHENG, Y. T. Revealing Triple-Shape Memory Effect by Polymer Bilayers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 1823-1827, 2009.

## **7 Efeito da adição de uma segunda fase dotada de memória de forma no comportamento mecânico de polímeros frágeis: Blendas de poliestireno (PS) e poliuretano com memória de forma (PU/MF) compatibilizadas com poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA).**

### **7.1 Resumo**

Foram produzidas blendas de poliestireno (PS) e poliuretano com memória de forma (PU/MF) com adição de compatibilizante (poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA). Realizou-se a compatibilização por meios de duas rotas: (i) Via mistura termomecânica adicionando-se o poliuretano pré-compatibilizado (PU/MF<sub>SMA</sub>) juntamente com PS; (ii) adicionando-se SMA, PU/MF<sub>AGUA</sub> e PS diretamente na mistura termomecânica. O processo de compatibilização foi estudado. Imagens de microscopia eletrônica de varredura determinaram uma estrutura formada de fases distintas. A espectroscopia infravermelho detectou a presença de novas ligações e grupos funcionais. As análises dinâmico mecânicas evidenciaram que os materiais possuem transições próximas as temperaturas dos materiais puros ( $T_{gPU}=-50^{\circ}\text{C}$  e  $T_{gPS}\sim 90^{\circ}$ ) sugerindo que as blendas produzidas são imiscíveis. A miscibilidade depende da concentração do agente compatibilizante. Mesmo ocorrendo compatibilização na interface de fases a concentração de SMA não foi suficientemente alta para promover miscibilidade entre os polímeros. Os ensaios mecânicos de resistência ao impacto evidenciaram aumento da tenacidade da blenda com PU/MF<sub>SMA</sub> após pré-aquecimento sugerindo ativação de memória de forma. Observou-se também aumento na resistência ao impacto com o aumento da concentração de PU/MF<sub>SMA</sub> nas blendas (elevação máxima de 250% em relação ao PS puro). A adição de materiais com memória de forma como segunda fase em polímeros frágeis se mostrou uma alternativa potencialmente interessante para aumento da tenacidade de polímeros frágeis.

### **7.2 Introdução**

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos para atender uma demanda específica é uma alternativa muito comum nos dias atuais. Os processos para produção normalmente visam um novo material com propriedades melhoradas.

Existem diversas rotas para obtenção de novos materiais. A produção de blendas é um dos caminhos largamente empregado.

Blendas são definidas como uma mistura física entre dois ou mais homopolímeros ou copolímeros. Nas blendas, os polímeros são combinados para se produzir um novo material com propriedades diversas dos que o originaram (Meng e Hu, 2009).

Em muitos casos a produção de blendas envolve a mistura de materiais imiscíveis. Um dos critérios para a avaliação da miscibilidade em blendas é a análise da transição vítrea ( $T_g$ ). Uma blenda é considerada miscível quando apresenta uma única transição vítrea situada em uma faixa de temperatura intermediária às transições dos componentes puros. A condição para a aplicação deste critério é que haja uma diferença de pelo menos 20°C entre as temperaturas de transição vítrea dos componentes da blenda. Uma blenda parcialmente miscível apresenta duas ou mais transições vítreas, correspondentes às diferentes fases, deslocadas em relação à  $T_g$  dos componentes puros. Neste caso, cada fase é constituída de uma mistura miscível contendo diferentes composições. Por outro lado, blendas imiscíveis apresentam transições vítreas características aos componentes puros (Otsuka e Wayman 1998).

A adição de compatibilizante é uma alternativa para aumentar a dispersão e adesão entre as fases de uma blenda formada por polímeros imiscíveis. Os compatibilizantes normalmente são copolímeros em bloco ou de enxertia, que atuam na interface, reduzindo a tensão interfacial (Grassi e Pizzol, 2008). De acordo com Bellin *et al.* (2006), os compatibilizantes agem como emulsificadores reduzindo a energia interfacial de fase e o tamanho dos domínios. Segundo Araújo *et al.* (1997), outra alternativa seria gerar este copolímero *in situ* durante a preparação da mistura através de reações de enxertia utilizando-se polímeros funcionalizados. Neste caso, o copolímero compatibilizante migrará para a região interfacial da fase dispersa aumentando a adesão interfacial e reduzindo o tamanho da fase dispersa (Liu e Baker, 1992).

Neste trabalho, produziram-se blendas de poliestireno (PS) e poliuretano com memória de forma (PU/MF) através de duas rotas: (i) adição do agente compatibilizante poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA) durante a mistura termomecânica; (ii) Adição da segunda fase contendo o agente compatibilizante na sua estrutura (PU/MF<sub>SMA</sub>) durante a mistura termomecânica. As propriedades térmicas e mecânicas foram estudadas.

### 7.3 Materiais e métodos

#### 7.3.1 Síntese de poliuretano e produção das blendas

As amostras de PU para formação da segunda fase PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>SMA</sub> foram sintetizadas conforme métodos apresentados no Capítulo 4 (item 4.3.1) e Capítulo 5 (item 5.3.1) respectivamente.

Foram produzidas blendas com matriz polimérica de PS (Videolar GPPS 585-S) e segunda fase de PU/MF nas concentrações em massa de 5%; 10%, 25% e 50% (% de PU na blenda) através de mistura mecânica no estado fundido, em um misturador Haake Polydrive R-600, aplicando-se rotação de 30rpm e temperatura de 150°C durante 5 minutos. As amostras foram obtidas por dois tipos de mistura: (i) Adição de PS e PU/MF<sub>SMA</sub> (PU pré-compatibilizado), amostras nomeadas Blenda<sub>SMA</sub>, (ii) adição direta de SMA, PU/MF<sub>AGUA</sub> e PS, amostras nomeadas Blenda<sub>TERMO</sub>. A Tabela 7-1 exhibe as proporções dos componentes das blendas em relação à massa total de polímero.

Tabela 7-1- Proporções dos componentes nas blendas:

Blendas	PU (%)	PS (%)	AM (%)	SMA (%)
5%	5	95	0,03	0,12
10%	10	90	0,06	0,24
25%	25	75	0,15	0,60
50%		50	0,30	1,20

PU(%)= Porcentagem de PU na blenda; PS(%)= porcentagem de PS na blenda; AM(%)= porcentagem de anidrido maleico na blenda; SMA(%)= porcentagem de SMA na blenda

As blendas foram trituradas em um moinho de facas Kie Mak 250 BX. Filmes com espessura de 3mm foram obtidos por compressão a 6MPa, temperatura de 160°C

durante 7 minutos em uma prensa hidráulica aquecida com controlador de temperatura (Carver, modelo 4386).

Os filmes foram resfriados em duas condições: i) resfriamento na prensa, empregando-se fluxo de ar e carga constante ( $7,0 \times 10^3 \text{kg}$ ) até a temperatura ambiente; ii) resfriamento lento fora da prensa até a temperatura ambiente.

### **7.3.2 Espectroscopia infravermelho**

Os espectros de infravermelho, utilizando-se a técnica reflectância total atenuada, foram coletados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR; Nicolet 6700). Cada espectro foi coletado com 64 varreduras e resolução de  $4 \text{cm}^{-1}$  em uma faixa espectral de  $650 \text{cm}^{-1}$  a  $4000 \text{cm}^{-1}$ .

### **7.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram produzidas a partir da superfície de fratura das blendas nas concentrações de 5%, 10%, 25% e 50%, utilizando-se aumentos de 500x e 2500x.

As fases de PU foram removidas imergindo as amostras em solução de KOH na concentração 0,5 mol/L durante 36 horas.

As superfícies de fratura analisadas foram obtidas a partir de fratura criogênica, seguida de recobrimento em ouro.

### **7.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As transições térmicas das amostras foram determinadas utilizando medidas de DSC (equipamento: Seiko - SII Nanotechnology Inc., Exstar 7200) com os seguintes protocolos: (i) isoterma a  $-40^\circ\text{C}$  durante 5 minutos; (ii) aquecimento de  $-40^\circ\text{C}$  a  $170^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e isoterma a  $170^\circ\text{C}$  por 5 minutos; (ii) resfriamento de  $170^\circ\text{C}$  a  $-40^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### **7.3.5 Análise dinâmico mecânica (DMA)**

As análises dinâmico mecânicas (DMA) foram realizadas utilizando-se o modo de tração na faixa de temperatura de -80°C a 160°C, frequência de 1HZ e taxa de aquecimento de 1,0°C/min. Amostras com dimensões de 20,0mm x 5,0mm x 0,5mm foram submetidas a uma deformação senoidal com amplitude de 0,2mm.

### **7.3.6 Resistencia ao Impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto (Izod, norma ASTM D 256) foram executados, utilizando-se amostras entalhadas com dimensões de 63,5 x 12,7 x 3,7mm (concentrações de 5%, 10%, 25% e 50%) produzidas a partir de filmes prensados e resfriados rapidamente com ar pressurizado e um sistema de pêndulo de impacto (Ceast-Instron 9050 Impactor II). As amostras foram separadas em dois grupos: (i) amostras resfriadas lentamente; (ii) amostras pré-aquecidas a 65°C durante 24 horas após prensagem (tratamento térmico para ativação de memória e controle da cristalinidade).

## 7.4 Resultados e discussão

### 7.4.1 Espectroscopia infravermelho

Em materiais imiscíveis, os espectros de infravermelho exibem, na maioria das vezes, as mesmas bandas e frequências de absorção dos materiais puros. Como exposto no Capítulo 6 (Figura 6-3), as blendas de PS e PU revelaram esse tipo de comportamento devido a imiscibilidade entre esses dois polímeros.

Para efeito de análise, o espectro das blendas sem compatibilizante foi plotado juntamente com o espectro das bandas que sofreram adição de compatibilizante (Figura 7-1 A e B). Observa-se que, indiferentemente da adição de SMA, os espectros exibem as mesmas bandas de absorção das blendas sem compatibilizante diferenciando na intensidade. As bandas de absorção são exibidas nas Tabelas 4-1 e 6-1 dos Capítulos 4 e 6 respectivamente.

O aumento da intensidade de absorção próximos a  $1730\text{cm}^{-1}$  (**a**),  $1230\text{cm}^{-1}$  (**b**) e  $1150\text{cm}^{-1}$  (**c**) e a ausência da banda referente ao AM ( $1855\text{cm}^{-1}$ ) sugere abertura do ciclo do anidrido maleico (AM). A reação do AM com as fases da blenda (PU e PS) pode provocar a produção de grupamentos éster, amida e ácido carboxílico. As bandas de absorção em **a** e **c** são atribuídas à formação de grupamentos éster, **b** é atribuída à formação de ligações do tipo C-N de amida, C-O de ácido carboxílico e éster.

A ausência de novas bandas pode ter sido ocasionada pela existência dos mesmos tipos de grupamentos e ligações nos materiais base. O PU, por exemplo, possui em sua estrutura grupamentos éster e amidas.

A banda de absorção do anidrido maleico (Figura 7-1 B) é observada nas amostras produzidas com adição de SMA durante o processo de mistura termomecânica (Blenda<sub>TERMO</sub>) sugerindo que o AM não foi completamente consumido durante a produção das blendas.

O aumento da intensidade das bandas em **a**, **b** e **c** (Figura 7-1 A e B) nas amostras de Blenda<sub>TERMO</sub> sugere aumento na proporção dos grupos correspondentes a essa absorções. Porém a interação entre os grupamentos PS do SMA e PS da fase matriz, esperado para compatibilização das amostras de Blenda<sub>SMA</sub>, não é detectado pelo

FTIR. O aumento da intensidade em **a**, **b** e **c** nessas amostras é atribuído à incorporação de grupos éster e amidas no PU/MF<sub>SMA</sub> (Capítulo 5, item 5.4.1).

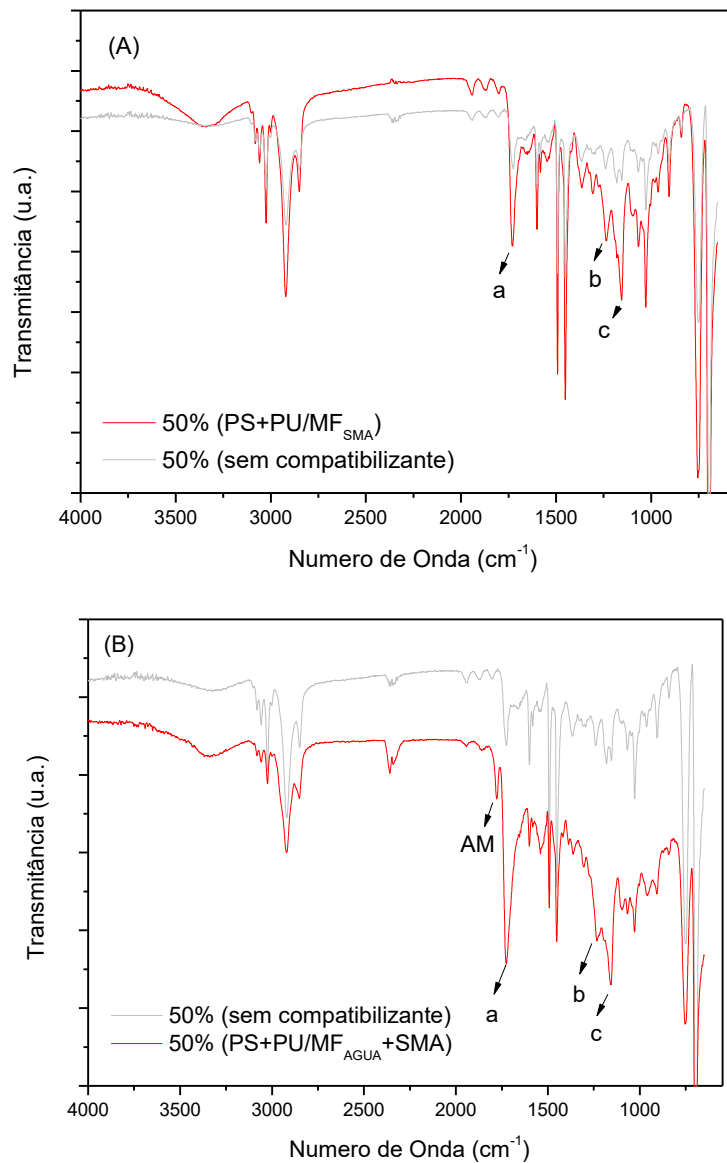


Figura 7-1- Espectros de infravermelho das blendas com adição de SMA e sem adição de SMA: (A) blendas produzidas com PU/MF<sub>SMA</sub> (Blenda<sub>SMA</sub>); (B) blendas produzidas com SMA adicionado diretamente a mistura termomecânica (Blenda<sub>TERMO</sub>).

#### 7.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras produzidas com (PU/MF<sub>SMA</sub>) exibem uma nítida separação de fases entre os polímeros formadores da blenda (Figura 7-2). As fases de PU/MF<sub>SMA</sub> (vazios provocados pela retirada da fase com KOH) apresentam uma geometria alongada

proveniente de deformação mecânica. De uma maneira geral a estrutura de fases é delimitada pela fase matriz (PS) e determinada pela segunda fase (PU). Observa-se uma superfície dotada de vários planos de fratura (camadas) contendo vazios no interior (fases de PU extraídas). Com aumento da concentração, os planos desaparecem no limiar de inversão de fase (50%).

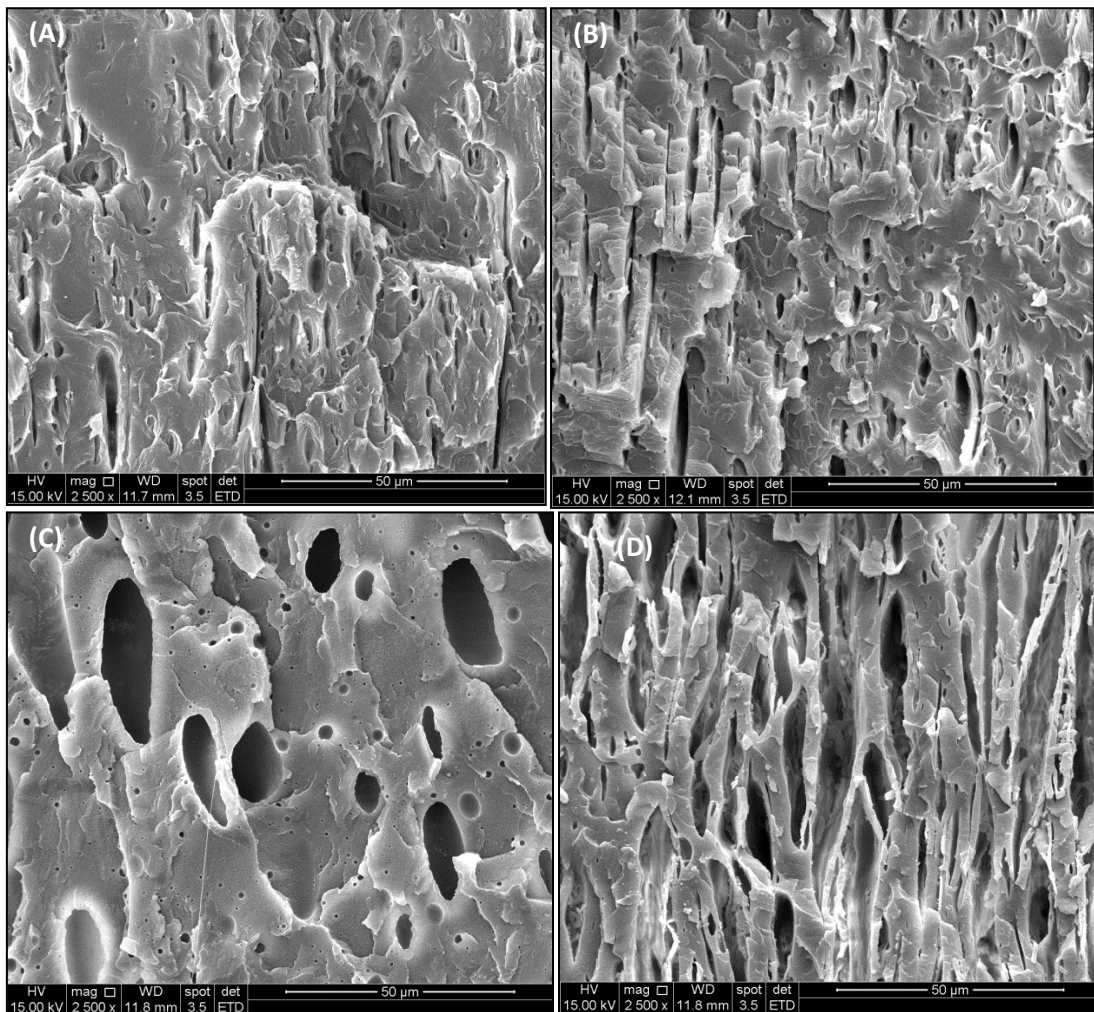


Figura 7-2- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas produzidas com PU/MF<sub>SMA</sub> (Blenda<sub>SMA</sub>): (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e 50%.

Reduzindo-se a ampliação, nota-se que a superfície de fratura exibida pelas amostras apresenta-se irregular ao longo do plano horizontal (Figura 7-3). A 5% por exemplo, (imagem A), o material exibe uma alta densidade de fases de PU/MF<sub>SMA</sub> a direita da imagem provocando uma superfície de fratura bastante irregular típica de materiais dúcteis. A esquerda da imagem, as amostras apresentam superfícies planas característica de materiais frágeis. As blendas contendo 10% de PU (imagem B, Figura

7-3) exibe comportamento semelhante. As blendas de 25% de PU apresentam fases com dimensões superiores a blendas contendo 50% de PU, e menos interconectadas. A concentração de 50% revela uma superfície de fratura bastante homogênea. A mudança na densidade de fases e a característica de tipo de fratura são dependentes do processo de obtenção e composição das blendas.

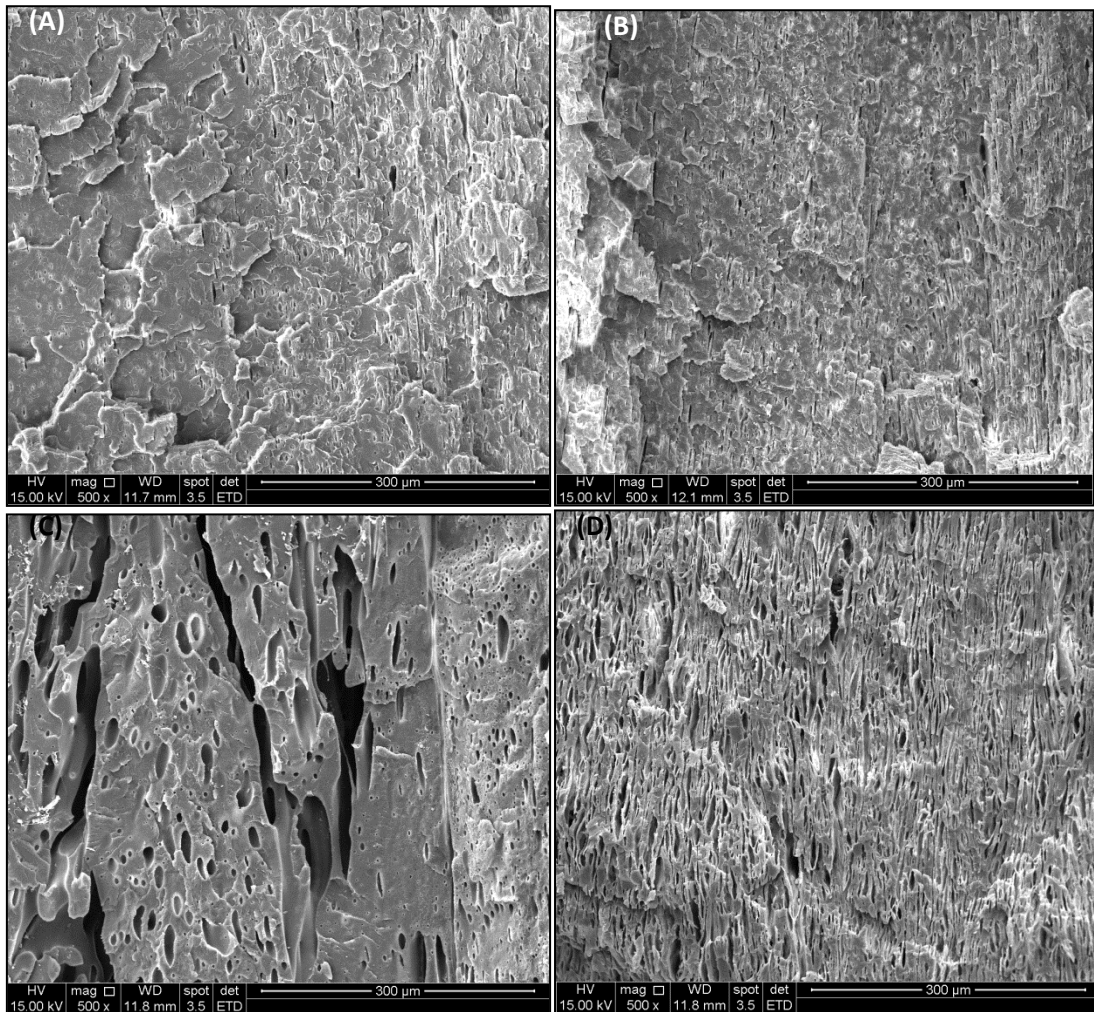


Figura 7-3- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas produzidas com PU/MF<sub>SMA</sub> (Blenda<sub>SMA</sub>): (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e 50%.

As micrografias obtidas das amostras produzidas com adição de SMA durante o processo de mistura mecânica não exibiram total remoção da fase de PU/MF<sub>AGUA</sub>. (Figura 7-4).

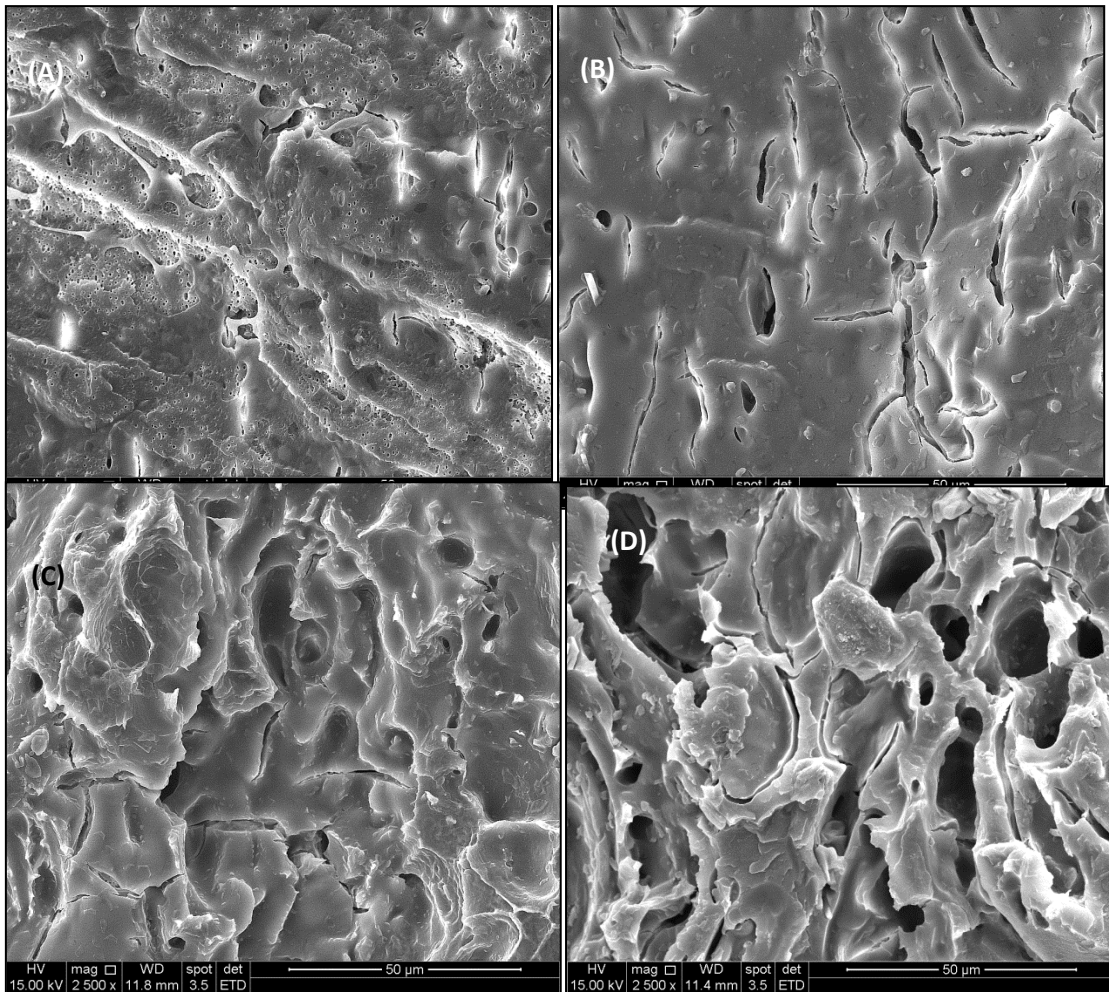


Figura 7-4- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas produzidas com PU/MF<sub>AGUA</sub> e adição de SMA durante o processo de mistura mecânica (Blenda<sub>TERMO</sub>): (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e 50%.

A Figura 7-5 exibe as imagens de MEV das amostras das blendas obtidas a partir de adição direta de SMA no processo de mistura termomecânica, aplicando-se um aumento de 500x. A partir da ampliação apresentada observa-se uma distribuição uniforme de fases na superfície da blenda. A superfície de fratura revela uma superfície sem variações elevadas nas concentrações de fases. A partir da morfologia da fase verifica-se comportamento de fratura dúctil à medida que aumentamos a concentração de PU nas blendas.

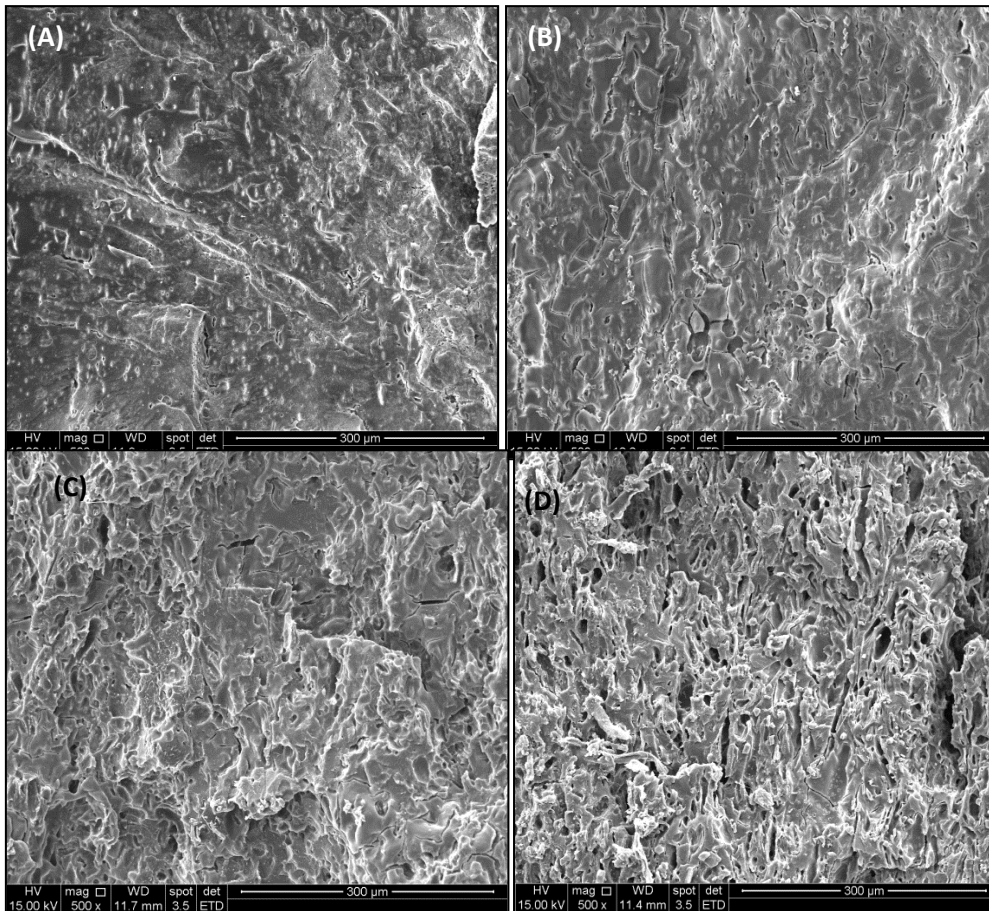


Figura 7-5- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas produzidas com PU/MF<sub>AGUA</sub> e adição de SMA durante o processo de mistura mecânica (Blenda<sub>TERMOMO</sub>): (A) 5%; (B) 10%; (C) 25% e 50%.

### 7.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico das blendas é exibido na Figura 7-6 e os dados obtidos são sumarizados nas Tabelas 7-2 e 7-3. As blendas nas quais foram adicionadas amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> (Blenda<sub>SMA</sub>) exibem aumento da temperatura de fusão dos cristais associados aos segmentos macios de PU com o aumento da concentração (Figura 7-6 A). Por outro lado as blendas nas quais o compatibilizante foi adicionado diretamente no processo de mistura mecânica (Blendas<sub>Termo</sub>) não apresentaram o pico de fusão dos cristais relativos aos segmentos macios de PU, sugerindo uma diminuição da cristalinidade das amostras.

A temperatura  $T_2$  corresponde à temperatura de transição vítrea do PS. A  $T_g$  do PS não sofreu evolução considerável com a alteração da concentração do polímero (Tabela 7-1 e 7-2). O valor da capacidade calorífica diminuiu com o aumento da concentração de PU, pois a energia necessária para promover a movimentação das cadeias de PS diminuiu com a redução da concentração desta fase.

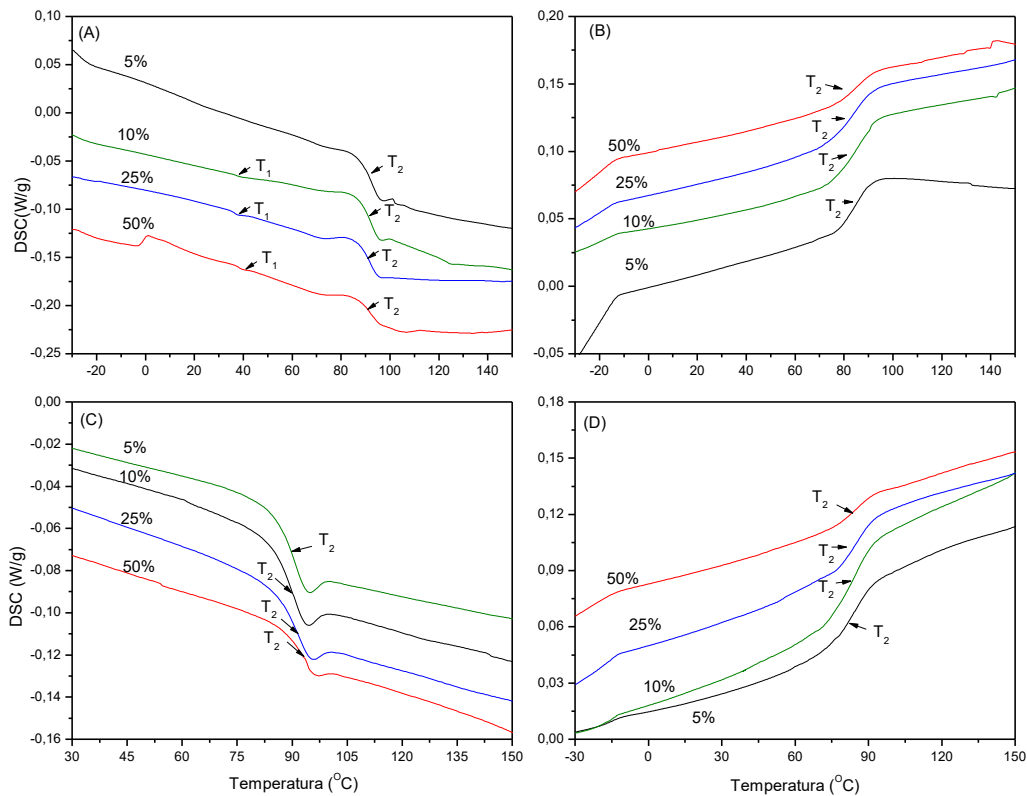


Figura 7-6 - Curvas de DSC obtidas da blends PS/PU: (A) Aquecimento Blenda<sub>SMA</sub>; (B) Resfriamento Blenda<sub>SMA</sub>; (C) Aquecimento Blenda<sub>TERMO</sub>; (D) Resfriamento Blenda<sub>TERMO</sub>.

Tabela 7-2- Transições exibidas no ensaio de DSC durante o aquecimento e resfriamento (Blendas<sub>SMA</sub>).

Blenda <sub>SMA</sub>	Aquecimento			Resfriamento		
	Concentrações	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$\Delta cp$ (J/g°C)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)
5%	–	91	0,32	–	83	0,42
10%	37	91	0,31	–	83	0,39
25%	38	90	0,24	–	81	0,36
50%	39	92	0,22	–	83	0,21

Durante o processo de resfriamento, apresentado na Figura 7-6 B e D não foram observados cristalização em nenhuma das amostras, pois o longo período necessário para recristalização não é compatível com a taxa de resfriamento (10°C/min) aplicada ao ensaio.

Tabela 7-3- Transições exibidas no ensaio de DSC durante o aquecimento e resfriamento (Blendas<sub>TERMO</sub>).

Blenda <sub>TERMO</sub>	Aquecimento			Resfriamento		
	Concentrações	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$\Delta cp$ (J/g°C)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)
5%	–	88	0,36	–	82	0,31
10%	–	88	0,33	–	80	0,50
25%	–	88	0,31	–	80	0,36
50%	–	91	0,18	–	83	0,16

#### 7.4.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As curvas do módulo de armazenamento,  $E'$ , exibidas na Figura 7-7 sugerem que o comportamento mecânico das amostras é afetado pela concentração das blendas e tipos de PU formadores da segunda fase.

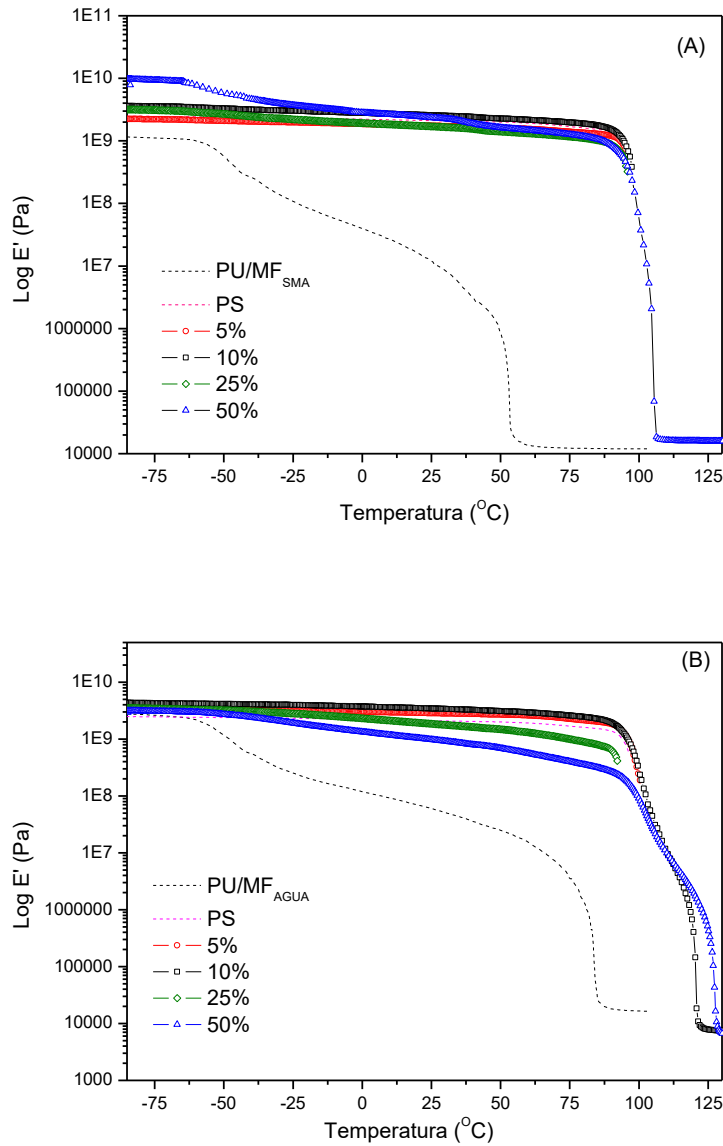


Figura 7-7- Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ); obtidas por análise dinâmico mecânica: (A) blendas produzidas com PU/MF<sub>SMA</sub> (Blenda<sub>SMA</sub>) ( $E'$ ); (B) blendas produzidas por adição de SMA durante a mistura termomecânica (Blenda<sub>TERMO</sub>).

As blendas produzidas com a adição de PU/MF<sub>SMA</sub> são exibidas na Figura 7-7 A. A 50% observa-se uma elevação do módulo de armazenamento inicial (Tabela 7-4). A matriz de PS exerce forte influência nas relaxações mecânicas das blendas nas concentrações de 5% e 10% dessa forma assumem o perfil de relaxação semelhante ao PS. A partir de 25% as relaxações relativas à segunda fase (PU/MF<sub>SMA</sub>) manifestam-se de tal forma que a 50%, as blendas exibem a soma do comportamento dos materiais puros. A elevação do valor do módulo de perda é relacionada à capacidade do polímero armazenar energia mecânica e o decaimento é determinado pelas transições térmicas (temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão) e relaxações dos segmentos de cadeia. A elevação do módulo determina maior energia mecânica armazenada e conseqüentemente maior capacidade de realizar trabalho.

As curvas do módulo de armazenamento para as Blendas<sub>TERMO</sub> são exibida na Figura 7-7B. Novamente as propriedades mecânicas do material sofrem alta influência das propriedades térmicas da matriz de PS nas concentrações de 5% e 10% exibindo diminuição acentuada do módulo de armazenamento em temperaturas próximas à  $T_g$  do PS (~90°C). Com aumento da concentração o comportamento exibido pelas curvas do módulo de armazenamento aproxima-se do perfil apresentado pelas amostras de PU/MF<sub>AGUA</sub>.

As curvas do módulo de perda ( $E''$ ) são exibidas na Figura 7-8 A e B. As transições térmicas referente ao PS e o PU foram determinadas a partir dos máximos da curvas (Tabela 7-4). Observa-se relaxações provenientes da fase matriz de PS próximo a 95°C e da segunda fase de PU/MF em temperaturas próximas a -50°C. As amostras da Blenda<sub>SMA</sub> exibem as temperaturas de transição bem definidas para ambos materiais constituintes (Tabela 7-4) sugerindo que a proporção de compatibilizante utilizado (SMA) não modifica consideravelmente as condições de transferência de energia mecânica na blenda. As Blendas<sub>TERMO</sub> não exibem claramente essas transições dificultando a determinação das mesmas. As proporções de SMA utilizadas não provocam modificações consideráveis nas transições térmicas dos materiais bases.

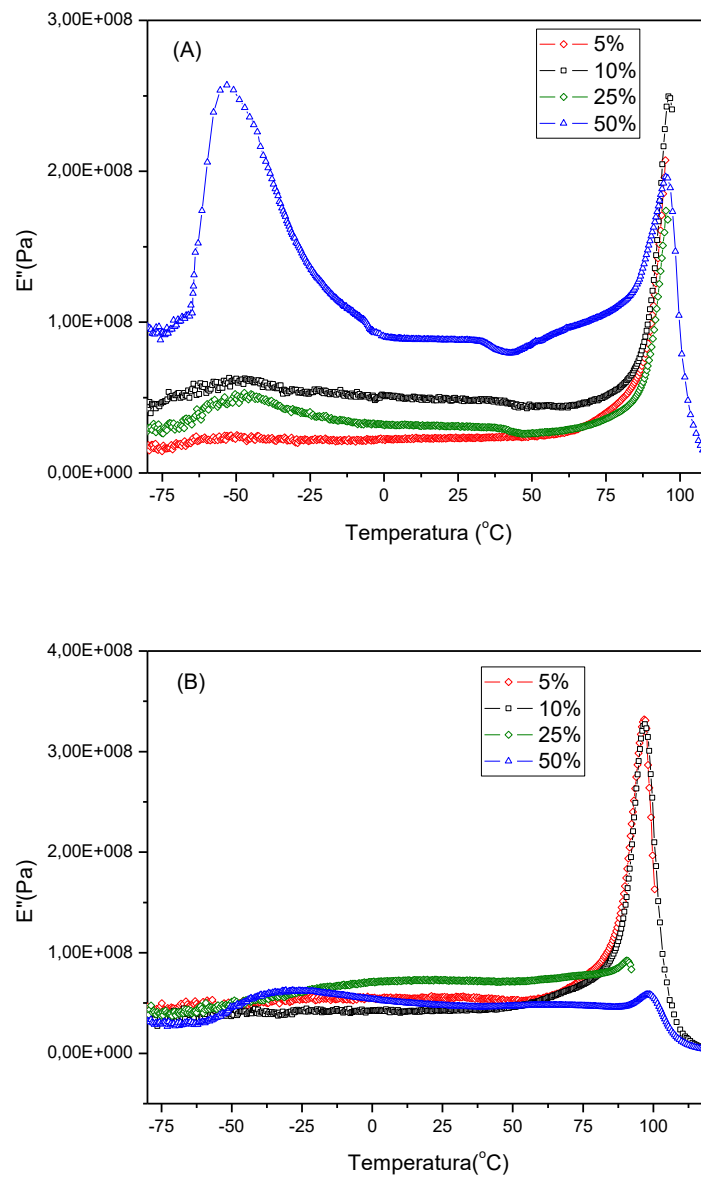


Figura 7-8- Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) obtidas a partir dos ensaios de DMA : (A) Blenda<sub>SMA</sub> e (B) Blenda<sub>TERMO</sub>.

Tabela 7-4- Transições térmicas obtidas a partir dos ensaios de DMA.

concentrações	Blenda <sub>SMAc</sub>			Blenda <sub>TERMO</sub>		
	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$E'_i$ (GPa)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$E'_i$ (GPa)
5%	-52	95	2,2	-	90	3,4
10%	-51	96	3,6	-	90	4,3
25%	-50	97	3,1	-	97	3,5
50%	-53	95	9,6	-	97	3,1

As curvas do fator de perda (*tangente de  $\delta$* ) são exibidas na Figura 7-9 A e B. Observa-se para as Blendas<sub>SMA</sub> apenas as transições referentes aos matérias bases PU/MF<sub>SMA</sub> e PS. Por outra as Blendas<sub>TERMO</sub> exibem um patamar intermediário próximo a 100°C relacionado a  $T_g$  do PS e uma relaxação próxima a 125°C relativa ao SMA sugerindo que parte do SMA utilizado não promoveu compatibilização entre os componentes da blenda.

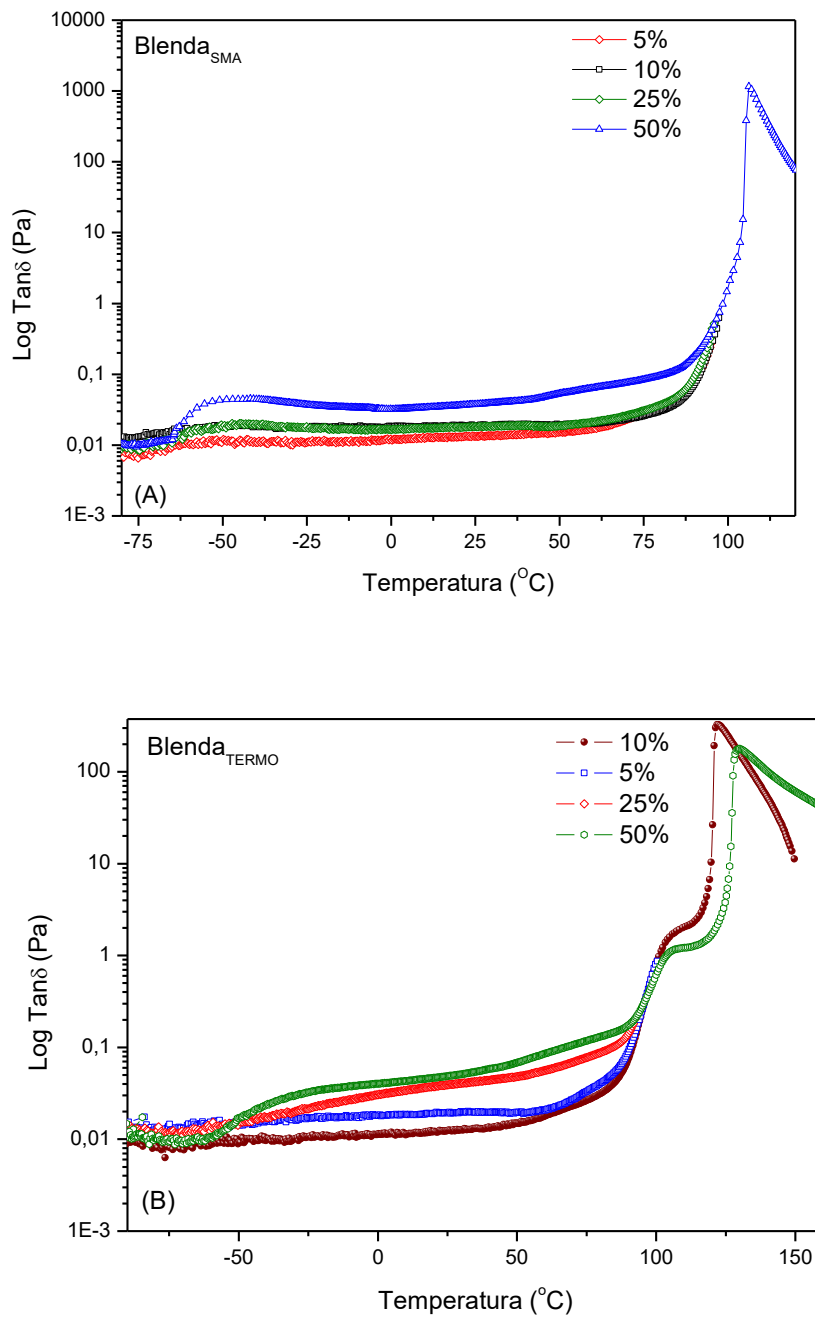


Figura 7-9- Curvas da tangente de perda ( $tan \delta$ , fator de perda) obtidas a partir dos ensaios de DMA: (A) Blenda<sub>SMA</sub> e (B) Blenda<sub>TERMO</sub>.

### 7.4.5 Resistência ao Impacto

O ensaio de resistência ao impacto demonstrou que a influência da segunda fase e o tratamento térmico das amostras com memória de forma pode alterar o comportamento de resistência mecânica das blendas (Figura 7-10). As amostras produzidas através da adição direta de SMA durante a mistura termomecânica não apresentaram melhoria nas propriedades mecânicas com aplicação de pré-aquecimento.

Por outro lado, as amostras produzidas com PU<sub>SMA</sub> exibiram resistência ao impacto superior à matriz de PS a partir da concentração de 25% quando sujeitas ao aquecimento. O comportamento mecânico é dependente das propriedades de memória do material base, capacidade de deformação, cristalização e distribuição de fase na blenda. As amostras de PU/MF<sub>SMA</sub> possuíram alta fixação de forma e alta recuperação (Tabela 5-9, Capítulo 5). Dessa forma, observou-se uma elevação em *RE* com a adição deste polímero sem aquecimento. Como a recuperação de forma é elevada o valor de *RE* também se eleva com aquecimento.

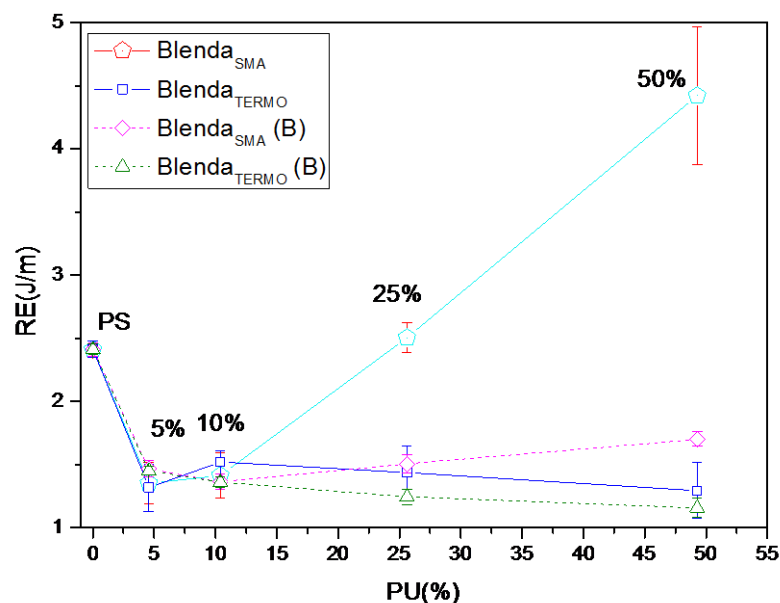


Figura 7-10- Efeito da concentração de PU na resistência ao impacto realizados com tratamento térmico (Blenda<sub>SMA</sub> e Blenda<sub>TERMO</sub>) e sem tratamento térmico (Blenda<sub>SMA</sub> (B) e Blenda<sub>TERMO</sub> (B))

## 7.5 Conclusões

Produziram-se blendas constituídas de matriz com polímero frágil e uma segunda fase dotada de memória de forma. A partir das imagens de microscopia, observou-se que a distribuição de fase sofreu variações dimensionais e de forma com aumento da concentração da fase dispersa. O processo de mistura mecânica determinou a homogeneidade da dispersão e afetou as características do material, como a morfologia de fase.

Os espectros FTIR indicaram a presença de novos grupos funcionais e ligações químicas. Porém os ensaios termomecânicos exibiram  $T_g$  próximas a dos materiais puros para todas as concentrações.

Observou-se ganho na resistência ao impacto a partir da concentração de 25% nas blendas com PU/MF<sub>SMA</sub>, quando submetidas a aquecimento acima da temperatura de transição da fase macia.

A adição de uma segunda fase com memória de forma se apresentou como uma alternativa para melhoria de propriedades mecânicas de polímeros frágeis. A miscibilidade entre as fases, tamanho de fases e distribuição de fases devem ser estudados para determinação de uma blenda com propriedades satisfatórias.

## 7.6 Referências

ARAÚJO, M. E. *et al.* Propriedades Mecânicas de blendas de PS/Resíduo de Borracha - Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 45-52, 1997.

BELLIN, I. *et al.* Polymeric triple-shape materials. . **Proceedings of the National Academic. Science USA**, v. 103, p. 18043–18047, 2006.

GRASSI, V. G.; PIZZOL, M. V. Caracterização Morfológica do poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 12-19, 2008.

LIU, N. C.; BAKER, W. E. Reactive polymers for blend compatibilization. **Polymers Technology**, v. 11, p. 249-262, 1992.

MENG, Q.; HU, J. A review of shape memory polymer composites and blends. **Composites Part A**, v. 40, p. 1661-1672, 2009.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 287p.

## 8 Conclusões

Ao longo do presente trabalho foram produzidas blendas de polímeros imiscíveis, formadas de poliestireno (PS) na fase matriz e uma segunda fase de poliuretano (PU) dotado de memória de forma. Diversas concentrações e técnicas de produção da segunda fase (PU) foram utilizadas para determinar a melhor rota de processamento e obtenção de blendas com a aplicabilidade do PS e com maior resistência mecânica que o polímero de origem. Cita-se o processo de dispersão aquosa, diluição em THF e adição de SMA em síntese.

A substituição da água utilizada na síntese de PU/MF<sub>AGUA</sub> por THF para obtenção do PU/MF<sub>THF</sub> provocou uma diminuição nas ligações intermoleculares para o grupo carbonila (C=O) cerca de 50% e redução do grau de cristalinidade (diminuição de ~40%). Estas modificações foram proporcionadas pela natureza da reação. Diferentemente do processo no qual é utilizado água em que se obtém uma dispersão aquosa o uso de THF origina uma dissolução. A dissolução expande as cadeias do polímero durante a reação, aumentando o raio de giração médio e a viscosidade. Estes fatores dificultam a formação de ligações intermoleculares. Com a diminuição das ligações intermoleculares os domínios macios e rígidos apresentam maior mobilidade diminuindo a cristalização com o aumento da mistura de fase. Este fator foi evidenciado pelo aumento do grau de mistura de fase determinado por FTIR e imagens de AFM.

A diminuição da entalpia e da temperatura de fusão dos seguimentos macios nas amostras de PU/MF<sub>THF</sub> sugere uma estrutura cristalina menos estável, formada de cristais de pequenas dimensões e com elevado número de defeitos. As propriedades mecânicas e de memória de forma são determinadas pela cristalização permitindo aos materiais sintetizados (PU/MF<sub>AGUA</sub> e PU/MF<sub>THF</sub>), apresentarem comportamento mecânico diferenciado em função do tratamento térmico aplicado: comportamento frágil quando cristalizado e dúctil a partir da fusão dos cristais. As propriedades de memória de forma foram afetadas com redução da razão de fixação da forma e aumento da razão de recuperação de forma no PU/MF<sub>THF</sub>.

A incorporação de SMA ao PU/MF<sub>THF</sub> para obtenção do PU/MF<sub>SMA</sub> afeta intensamente as propriedades do polímero. A cristalinidade é a principal propriedade afetada sofrendo redução acentuada ( $\alpha_X=9,0\%$ ). Com a redução da cristalinidade as

propriedades mecânicas do PU/MF<sub>SMA</sub> são afetadas. A capacidade de deformação em ensaios de tração aumenta consideravelmente sem que haja necessidade de um pré-aquecimento. Por outro lado, as propriedades de memória são estritamente dependentes das transições relativas ao segmento macio responsável pela formação de cristais no polímero. A diminuição da cristalinidade provoca uma diminuição acentuada da razão de fixação da forma ( $R_f=20\%$ ) e uma elevação da razão de recuperação da forma ( $R_r=99\%$ ). A presença de novos grupamentos e ligações químicas no material juntamente com a elevação das propriedades mecânicas de tração sugerem miscibilidade entre os materiais.

A produção de blendas sem compatibilizante e com a adição de compatibilizante foi realizada visando estudar o efeito da integração das fases nas propriedades termomecânicas. O alto grau de imiscibilidade dos polímeros (PU e PS) produziu uma elevada separação de fases que tende a aumentar com o aumento da concentração de PU na blenda resultando em redução das propriedades mecânicas. A separação de fase elevada diminuiu a resistência mecânica do material nos ensaios de impacto sem ativação da memória de forma. Em contrapartida, os ensaios de impacto com ativação da memória de forma, apresentou aumento na resistência ao impacto nas blendas com concentrações de PU de 10%, 25% e 50%. O aumento de  $RE$  é provocado pela reorganização das fases de PU na matriz de PS ocasionado pelo efeito memória.

Por outro lado o efeito do agente compatibilizante nas blendas foi favorável ao aumento da resistência ao impacto para as amostras produzidas com PU/MF<sub>SMA</sub>, quando submetidas a tratamento térmico para ativação de memória, indicando que a propriedades da segunda fase e a distribuição de fase interferem diretamente nas propriedades do material. Os ensaios detectaram a formação de ligações químicas sugerindo aumento de compatibilidade entre os materiais formadores da blenda. Porém a existência de transições térmicas ( $T_g$ ) próximas a dos materiais puros determinaram que as blendas permanecessem imiscíveis.

## 9 Sugestões de Trabalhos Futuros

O aumento da ductilidade de polímeros frágeis com a adição de uma segunda fase dotada de memória de forma se apresentou como uma alternativa em potencial. A partir do trabalho realizado observou-se que incrementos nas propriedades do polímero podem ser realizados com um tratamento térmico para ativação da memória. Entretanto os mecanismos de ativação e o estudo do comportamento das fases após a ativação de memória ainda necessita ser elucidado. O entendimento desses mecanismos pode possibilitar o desenvolvimento de materiais inteligentes com ativação de propriedades mecânica (materiais com ganho de propriedades ativadas por um estímulo).

Considerando-se que a imiscibilidade das fases é desfavorável, porém necessária, as propriedades mecânicas do material. Uma alternativa para obter blendas com uma matriz polimérica frágil e com ampliação das propriedades mecânicas em relação ao polímero frágil seria realizar uma combinação de polímeros com um grau maior de miscibilidade do que o PS e o PU. Dessa forma, sugere-se mudar o material vítreo, uma vez que o PS é extremamente apolar. Um substituinte, por exemplo, seria o poli (metacrilato de metila) (PMMA) que é mais compatível com o PU por interações intermoleculares devido ao grupo éster de seu monômero.

**DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR:**

Giuliano Siniscalchi Martins nasceu em 24 de maio de 1976 em Ipatinga-MG, filho de Raymundo Antônio Martins e Maria Aparecida Rezende Siniscalchi. Graduiu-se em Desenho Industrial pela UEMG em dezembro de 2002 e Licenciatura em Física pela UFMG em dezembro de 2007. Obteve o título de Mestre em Engenharia de Materiais pela Redemat (UFOP – CETEC – UEMG) em fevereiro de 2007. Trabalha na área de educação desde 1998.