



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS
MECANOCRÔMICOS POR DUAS ROTAS: CRISTAIS
FOTÔNICOS E FORMAÇÃO DE EXCÍMEROS**

RAFAELA WESTPHAL

FLORIANÓPOLIS

2012

RAFAELA WESTPHAL

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS
MECANOCRÔMICOS POR DUAS ROTAS: CRISTAIS
FOTÔNICOS E FORMAÇÃO DE EXCÍMEROS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Coorientadora: Dr^a. Cristiane Nunes Lopes

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Luisa Sartorelli

Florianópolis

2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Westphal, Rafaela

Obtenção de materiais poliméricos mecanocrômicos por duas rotas: cristais fotônicos e formação de excímeros [dissertação] / Rafaela Westphal; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado ; co-orientadora, Maria Luisa Sartorelli. – Florianópolis, SC, 2012.

202 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Polímeros mecanocrômicos. 3. polimerização em emulsão. 4. Cristais fotônicos. 5. formação de excímeros. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Sartorelli, Maria Luisa. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

**“OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS
MECANOCRÔMICOS POR DUAS ROTAS: CRISTAIS
FOTÔNICOS E FORMAÇÃO DE EXCÍMEROS”**

Rafaela Westphal

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais, área de concentração de Polímeros e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Orientador

Dr^a. Cristiane Nunes Lopes
Coorientadora

Prof^a. Dr^a. Maria Luisa Sartorelli
Coorientadora

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do PGMT

Banca Examinadora:

Prof Dr. Guilherme Barra

Prof. Dr. Henry França Meier

Dr^a. Letícia Alves da Costa

Florianópolis, 14 de setembro de 2012.

AGRADECIMENTOS

À Deus acima de tudo, por ter me dado as oportunidades que me levaram a chegar aqui e pela força incondicional nos momentos difíceis.

Ao meu filho que amo com todas as minhas forças e que é minha fonte de inspiração e superação, e ao meu esposo Marcel, pelo amor, amparo emocional e financeiro, por acreditar em mim e me proporcionar a oportunidade de fazer o que realmente gosto.

Aos meus pais que sempre torceram muito por mim e por sempre me nutrirem com muito amor, e ao meu irmão por fazer parte da minha vida.

Também aos meus sogros pelo apoio nos pernoites em Florianópolis e o carinho com que sempre me acolheram.

Ao professor Ricardo, meu orientador, pelo apoio, paciência e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À Cristiane, primeiramente pela sua amizade, conversas, desabafos e momentos descontraídos com cafezinho. E também como minha coorientadora por suas várias contribuições nas revisões deste trabalho.

À professora Maria Luisa pela imensa ajuda na compreensão dos fenômenos crômicos envolvidos neste trabalho.

A todo o pessoal do LCP que sempre estiveram prontos a ajudar e a compartilhar informações, e pelas conversas descontraídas. Em especial também a Cristiane da Costa Bresolin pelas análises de GPC, a Fernanda R. Steinmacher pelas análises de CG, a Silvia Collins Abarca pela grande ajuda nos trabalhos iniciais com polimerização em emulsão, ao estagiário Thiago Ouriques Machado e aos bolsistas Gustavo e Najla pela ajuda com os experimentos e testes.

Ao Ismael do LABSOL, pela imensa paciência e ajuda nas análises e interpretações de fluorescência.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos – POLIMAT pelas análises de tração nos filmes poliméricos, ao laboratório POLICOM pelas análises de FTIR e ao laboratório PROFI pelas análises de DSC.

Ao LCM pelas análises de MEV e ao LCME pelas análises de MEV-FEG e MET.

Ao Centro de Tecnologia Mineral da MCT (Dr^a. Silvia Cristina Alves França) pelas análises de MEV.

Ao pessoal do LABSIN pelo uso do *spin-coater*, empréstimo do dispositivo de deposição gravitacional e pela prontidão em ajudar no entendimento dos fenômenos crômicos de difração.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

A Ciser parafusos e porcas pelos insumos fornecidos para a realização desta pesquisa.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento e a caracterização de materiais poliméricos com propriedades mecanocrômicas através de duas rotas: pela formação de cristais fotônicos e formação de excímeros. O domínio da técnica de fabricação de cristais fotônicos com propriedades elásticas ainda é recente e abre um imenso potencial para o estudo de propriedades mecanocrômicas, possibilitando o desenvolvimento de sensores e dispositivos. Com relação ao desenvolvimento dos cristais fotônicos a reação de síntese do látex do terpolímero de estireno-acrilato de butila-ácido acrílico foi conduzida por polimerização em emulsão utilizando-se como iniciador o persulfato de amônia (APS) e como surfactante o lauril sulfato de sódio (SLS). Paralelamente avaliou-se o efeito de diferentes percentuais dos monômeros (37,8%, 47,2%, 50%, 57,8% e 61,2% de estireno em massa; 36,6%, 38,2%, 47,2%, 50% e 56,8% de acrilato de butila em massa e 0%, 5,4% e 5,6% de ácido acrílico em massa) e tempo de reação sobre a temperatura de transição vítrea (T_g), tamanho de partícula, monômero residual e propriedades crômicas e mecanocrômicas do látex produzido. Ao látex produzido, em alguns casos, foi adicionado, sob tratamento ultrassônico, uma solução de sílica (para impedir a coalescência das nanoesferas do terpolímero elástico) juntamente com o agente Tri(propileno glicol) diacrilato (TPA), que melhora a propriedade de alongamento do filme. Com o objetivo de obter estruturas ordenadas os filmes foram obtidos por deposição gravitacional sob placa petri em atmosfera controlada (temperatura de 21°C) ou por “*spin-coating*”. Os resultados de tamanho médio de partícula apresentados pelo MET mostraram valores entre 230-410 nm, adequados à formação de uma estrutura auto-organizada periódica para obtenção do efeito de difração de Bragg no visível. Porém os resultados de polidispersão dos látices não foram satisfatórios, com valores de 0,09 a 0,29. Apesar dos efeitos crômicos alcançados, estes resultados mostram que são necessários ajustes no sistema reacional da polimerização em emulsão do terpolímero para podermos alcançar resultados que sejam considerados monodispersos (até 0,04), e assim obtermos resultados crômicos mais intensos. Os resultados apresentados por MET demonstraram que a redução do tempo de reação de 14 horas para 7 horas não afetou significativamente o tamanho médio de partícula. Esta redução no tempo de reação também foi confirmada através da análise de cromatografia gasosa (CG), demonstrando que 7 horas de reação foram suficientes para obter um baixo percentual de

monômero residual, ficando em menos de 0,25% para o estireno e menos que 0,12% para o acrilato de butila. Em alguns casos, verificou-se o fenômeno crômico nos filmes opacos coalescidos após o contato com etanol ou água, o que se deve à repelência das nanopartículas ao solvente, restaurando sua forma esférica original. Foi possível apresentar teste de estiramento manual onde o filme com sílica e TPA apresentou propriedade mecanocrômica. Ensaio de tração revelaram que o agente TPA confere maior elasticidade ao filme, aumentando em até 140% o alongamento dos mesmos. Na rota onde se utilizou a formação de excímeros para a obtenção do fenômeno mecanocrômico foi explorado um pigmento fotocrômico 4,40-Bis(2-benzoxazolil)-stilbeno (BBS) pela incorporação via extrusão e posterior prensagem a quente em matrizes poliméricas de PP, PEAD e EVA. O objetivo foi estudar a variação de cor sob irradiação UV das matrizes poliméricas quando submetidas a uma deformação mecânica (tração) a temperatura ambiente. Foram investigadas diferentes concentrações de pigmentos nas matrizes sob irradiação UV (360nm) e também com diferentes condições de processamento (resfriamento rápido e lento, temperatura de processamento maior e menor) e sua habilidade na quebra dos agregados de pigmento sob tração mecânica. As análises de fluorescência foram apresentadas verificando-se o aumento da intensidade da banda excímero com o aumento da concentração de BBS, e os resultados de fluorescência dos filmes antes e depois de serem estirados a uma taxa constante de deformação. Constatou-se que com o aumento da concentração de pigmento BBS, ocorre o aumento da banda excímero em 500nm em todas as matrizes estudadas (PP, EVA e PEAD). Os resultados de fluorescência demonstraram que em todas as matrizes estudadas houve a diminuição da banda excímero após a tração mecânica. Visualmente também foi possível observar alguma diferença de cor, apesar de discreta, sob irradiação UV dos filmes tracionados. Os resultados demonstraram que em praticamente todas as condições de processamento, a quebra dos agregados ocorreu a uma taxa de 1mm/min.

ABSTRACT

The present work has as main objective the development and characterization of polymeric materials with mechanochromic properties obtained by two routes: by formation of photonic crystals and by excimer formation. The technique for fabrication of photonic crystals with elastic properties is still new and opens a huge potential for the study of mechanochromic properties, enabling the development of sensors and devices. Regarding the development of photonic crystals, the reaction of synthesis of terpolymer latex of styrene-butyl acrylate-acrylic acid was conducted by emulsion polymerization using as initiator ammonium persulfate (APS) and sodium lauryl sulfate (SLS) as surfactant. In parallel, the effect of different percentages of monomers (37.8% to 47.2%, 50%, 57.8% and 61.2% by weight of styrene, 36.6%, 38.2%, 47.2%, 50% and 56.8% by weight of butyl acrylate and 0%, 5.4% and 5.6% by weight of acrylic acid) was evaluated, as well as the influence of reaction time on the glass transition temperature (T_g), particle size, residual monomer and chromic and mechanochromic properties of the produced latex. In some cases a solution of silica was added to the latex produced, under ultrasonic treatment (to prevent coalescence of the terpolymer elastic nanospheres) as well as tripropylene glycol diacrylate (TPA), which improves the elongation properties of the film. In order to obtain ordered structures films were also produced either by gravity controlled deposition under controlled atmosphere (21 °C) in petri dishes or by spin-coating. The results presented for average particle size by TEM showed values between 230-410nm, which are appropriate for the fabrication of a self-organized periodic structure that shows Bragg diffraction in the visible range. However, the polydispersity of the latices were not satisfactory, with values ranging from 0.09 to 0.29. Although chromic effects were achieved, the high polydispersity shows that adjustments are needed in the reaction system of emulsion polymerization of the terpolymer in order to achieve latices that are considered monodisperse (up to 0.04) and yield, therefore, more intense chromic effects. The results presented by TEM showed that the reduction of reaction time of 14 hours for 7 hours does not significantly affect the average particle size. This reduction in reaction time was also confirmed by analysis of gas chromatography (GC), showing that 7 hours of reaction were sufficient to obtain a low percentage of residual monomer, being less than 0.25% for styrene and less than 0.12% for butyl acrylate. In some cases, the chromic effect was observed in opaque films coalesced after contact

with ethanol or water, which is due to repellency of the nanoparticles to the solvent, resuming to its original spherical shape. Films containing silica and TPA were submitted to manual stretching, showing mechanochromic properties. Tensile tests revealed that the TPA agent provides greater elasticity to the film, increasing elongation up to 140%. In order to obtain mechanochromic properties by formation of excimer formation, the photochromic dye 4.40-Bis (2-benzoxazolyl)-Stilbene (BBS) was incorporated into polymeric matrices of PP, HDPE and EVA, by extrusion and hot pressing. The aim was to study the color change under UV irradiation of the polymeric matrices when subjected to a mechanical deformation (tensile) at room temperature. Different concentrations of dye were tested in the matrices under UV irradiation (360nm) and also under different processing conditions (rapid and slow cooling; higher and lower processing temperature) and the ability of breaking the dye aggregates under mechanical traction was evaluated. Fluorescence analyses verified an increase in intensity of the excimer band with increasing concentration of BBS and the results of fluorescence of the films before and after being drawn at a constant rate of deformation. It was found that with increasing dye concentration, there is an increase in the excimer band at 500 nm in all matrices investigated (PP, EVA and HDPE). Fluorescence results showed that in all matrices investigated excimer band decreases after tensile strain. Visually it was also possible to observe some difference in color under UV irradiation of films, although discrete, after tensile strain. Results demonstrated that in almost all processing conditions, the breaking of the aggregates was observed at the rate of 1mm/min.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Principais exemplos de fenômenos cromogênicos observados em polímeros orgânicos [1].....	37
Figura 2.2 - Espectro eletromagnético.....	41
Figura 2.3 - Imagem do filme de esferas de compósito polimérico por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura [2].....	42
Figura 2.4 - Filme com propriedades mecanocrômicas, constituídas de nanoesferas poliméricas, suportadas por nanopartículas de sílica [2].....	45
Figura 2.5 - Esquema do processo de obtenção de matriz pela método de deposição por vapor químico (A) uma cobertura de sílica é infiltrada sobre as esferas de poliestireno (B) dissolução química do polímero fornece uma estrutura com esferas inversas [20].....	46
Figura 2.6 - Representação dos vários intervalos da polimerização por emulsão [11].....	48
Figura 2.7 - Efeito capilar. (a) Força capilar normal devido à ponte líquida entre partículas. (b) Forças de imersão que causam deformação na superfície do líquido [63].....	50
Figura 2.8 - Auto ordenamento de filme coloidal sobre substrato plano. (a) Migração das partículas esféricas devido ao processo de evaporação, onde F_a é a força capilar de imersão entre as partículas capturadas pelo filme fino de líquido. F_d é a força hidrodinâmica que é causada pelo fluxo hidrodinâmico J_w . (b) Ação entre partículas localizadas em um determinado domínio [63].....	51
Figura 2.9 - Exemplo de polímeros conjugados [16].....	54
Figura 2.10 - Exemplo de Polímero Intrinsecamente Mecanocrômico – Polidiacetileno [52].....	56
Figura 2.11 - Polimerização do Polidiacetileno [49].....	56
Figura 2.12 - Polimerização do diacetileno com copoli(eter urea)s, inicializada com radiação UV [52].....	57
Figura 2.13 - Espectros de Absorção mostrando a mudança de cor gradual em diferentes tensões, a) luz polarizada verticalmente (paralela ao eixo de deformação e b) luz polarizada horizontalmente (perpendicular ao eixo de deformação) [52].....	57

Figura 2.14 - Esquema de um cromóforo bifuncional (a) e moléculas controladoras contendo um cromóforo ligado no final da cadeia do polímero (b) ou no centro da cadeia (c). O cromóforo está em vermelho para enfatizar [18].....	59
Figura 2.15 - Espectro de absorção UV-Visível de uma ligação SP no centro da cadeia polimérica (A) e uma ligação SP no final da cadeia polimérica [29].....	60
Figura 2.16 - Estruturas Químicas e Amostras de Polímero (a) Resposta mecanocrômica hipotética após submissão de força de um cromóforo ligado ao PMA sob tensão. Exposição a luz visível converte o estado merocyanine para o estado original. (b) O polímero mecanocrômico mudando para vermelho sob estresse mecânico [15].....	61
Figura 2.17 - Primeira etapa da funcionalização do Spiropiran – Formação Hidroxispiropiran.....	62
Figura 2.18 - Segunda etapa da funcionalização do Spiropiran.....	63
Figura 2.19 – Gráficos de alteração de cor sob diferentes defomações. Fotos tiradas sob excitação com lâmpada luz UV de 365nm [32].....	65
Figura 2.20 - Figura da estrutura molecular do BBS (esquerda) e foto do filme orientado e não orientado de PP/BBS-0,5% (direita) [39]..	66
Figura 2.21 - Esquema simplificado de uma extrusora mono-rosca: a) alimentação, b) rosca e canhão e c) cabeçote e matriz [55].....	71
Figura 3.1.1 - Aparato utilizado na obtenção do látex polimérico...77	77
Figura 3.1.2 - Fluxograma do processo de polimerização em emulsão.....	78
Figura 3.2.1 - Equipamento mini-extrusora.....	87
Figura 3.2.2 - Moinho de facas.....	88
Figura 3.2.3 - Equipamento termo-prensa.....	88
Figura 3.3.1 - Representação do cálculo da Tg em gráficos obtidos pelo DSC.....	95
Figura 3.3.2 - Câmara de ultravioleta para avaliação visual dos filmes poliméricos com BBS.....	102
Figura 4.1.1 - Fluxograma de um típico processo de polimerização por emulsão em semibatelada [83].....	106
Figura 4.1.2 - Micrografia obtida pelo MET para o látex 01.....	107

Figura 4.1.3 - Gráfico de calibração e acompanhamento do monômero estireno. Consumo de monômero ao longo da reação (conversão) de alguns látices.....	112
Figura 4.1.4 - Gráfico de calibração e acompanhamento do monômero acrilato de butila. Consumo de monômero ao longo da reação (conversão) de alguns látices.Figura 4.1. 6 - Gráficos obtidos das análises de DSC.....	112
4.1.5 - Gráfico obtido das análises de TGA.....	114
4.1.6 - Gráficos obtidos das análise de DSG.....	116
Figura 4.1.7 - Micrografia obtidas pelo MET do látex 05 demonstrando a deformação das nanoesferas quando em contato entre si.....	117
Figura 4.1.8 - Idealização das etapas de formação de filme [72]...	120
Figura 4.1.9 - Micrografia obtida pelo MEV - formação de cristais fechados 2-D via <i>spin-coating</i> [12].....	121
Figura 4.1.10 - Micrografia obtidas pelo MEV. a) Filme obtido do látex 01 com propriedade crômica e elástica (mecanocrômico). b) Filme obtido do látex 10 com característica quebradiça e propriedade crômica.....	122
Figura 4.1.11 - Fotografias tiradas dos mesmos filmes que se referem as análises de MEV da Figra. a) Filme obtido do látex 01 com propriedade crômica e elástica (mecanocrômico). b) Filme obtido do látex 10 com característica quebradiça e propriedade crômica.....	123
Figura 4.1.12 - Filmes provenientes dos látices de a) 02 e b) 05, que foram submetidos a deposição gravitacional sem sílica e colocados em contato com etanol.....	124
Figura 4.1.13 - Representação esquemática da mudança morfológica das esferas de P(MMA/BA) durante o processo de formação de filmes e processo de umedecimento [57].....	124
Figura 4.1.14 - Filme proveniente do látex 02 submetido ao contato com etanol sob diferentes ângulos de visualização (difração).....	125
Figura 4.1.15 - Uma ilustração esquemática do processo no qual o espaçamento entre camadas é aumentado pelo inchamento da matriz de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com líquido apropriado. A matriz de PDMS irá encolher ao seu estado original quando o líquido for completamente evaporado [76][79].....	126

Figura 4.1.16 - Espectro de infra vermelho da amostra referente ao látex polimérico de estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, látex 01.....	127
Figura 4.1.17 - Espectro de infra vermelho da amostra referente ao látex polimérico de estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, látex 01, misturadas com sílica (10% em massa) e TPA (2% em massa).127	127
Figura 4.1.18 - <i>Casting</i> da mistura tratada do látex+sílica+TPA. Variação de cor com ângulo de observação antes da secagem.....	129
Figura 4.1.19 - Avaliações visuais iniciais nos filmes obtidos a partir do látex (a) antes e (b) após o estiramento manual.....	130
Figura 4.1.20 - Fotografia tirada dos filmes (látex 07) sob substrato obtidos pelo método de <i>spin-coating</i>	131
Figura 4.1.21 - Micrografia obtida pelo MEV para o filme (látex 07) obtido pelo método de <i>spin-coating</i>	131
Figura 4.1.22 - Gráficos de ensaios de tração filmes sem TPA e com TPA.....	132
Figura 4.2.1 - Espectro de absorção BBS/Tetracloroetileno.....	133
Figura 4.2.2 - Espectros de fluorescência das matrizes poliméricas com diferentes concentrações de BBS a) PP, b) EVA e c) PEAD.134	134
Figura 4.2.3 - Gráficos de fluorescência PP com diferentes concentrações de BBS a) Temperatura maior e resfriamento lento b) Temperatura menor e resfriamento lento c) Temperatura maior e resfriamento rápido e d) Temperatura menor e resfriamento rápido.....	136
Figura 4.2.4 - Gráficos de fluorescência PEAD com diferentes concentrações de BBS a) Temperatura maior e resfriamento lento b) Temperatura menor e resfriamento lento c) Temperatura maior e resfriamento rápido e d) Temperatura menor e resfriamento rápido.....	137
Figura 4.2.5 - Gráficos de fluorescência de filmes de EVA com diferentes concentrações de BBS, estirados a uma taxa constante e sob diferentes condições de processamento a) Temperatura Maior e Resfriamento Lento b) Temperatura Maior e Resfriamento Rápido c) Temperatura Menor e Resfriamento Lento e d) Temperatura Menor e Resfriamento Rápido.....	138
Figura 4.2.6 - Gráfico obtido das análises de DSC.....	141

Figura 4.2.7 - Gráfico obtido das análises de DSC.....	141
Figura 4.2. 8 - Gráficos obtidos das análises de TGA. a) Amostra 06 e 09 (PP) b) Amostra 07 e 10 (PEAD) c) Amostra 08 e 11 (EVA) d) Amostra 12 e 19 (BBS Comercial e BBS TCI).....	143
Figura 4.2.9 - Micrografia obtida pelo MEV de filme de PP com BBS (0,2%).....	145
Figura 4.2.10 - Espectro de infravermelho obtido da Amostra de BBS Comercial.....	146
Figura 4.2.11 - Espectro de infravermelho obtido da Amostra de BBS da TCI.....	146
Figura 4.2.12 - Micrografias obtidas pelo microscópio de força atômica (Amostra PP14).....	147
Figura 4.2.13 - Fotografias obtidas dos filmes de EVA/BBS (numeração conforme Tabela 3.2.1) a) sem UV b) com irradiação UV 360nm.....	148
Figura 4.2.14 - Filmes de PEAD com 0,2% de BBS em massa deformados a uma taxa de 1mm/s.....	150
Figura 4.2.15 - Filmes tracionados a uma taxa de 1mm/min visualizados sob irradiação UV 360nm a) PEAD filme 40.1, b) EVA filme 66.1 e c) PP filme 57.5.....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1 - Estrutura molecular dos polímeros e reagentes utilizados.....	76
Tabela 3.1.2 - Organização dos experimentos.....	79
Tabela 3.1.3 - Condições experimentais utilizadas para obtenção dos filmes por deposição gravitacional.....	81
Tabela 3.1.4 - Condições experimentais utilizadas para obtenção de filmes por <i>spin-coating</i>	82
Tabela 3.2.1 - Sistema de organização dos experimentos (extrusões e filmes).....	84
Tabela 3.3.1 - Ensaios de caracterização realizados – Cristais Fotônicos.....	89
Tabela 3.3.2 - Ensaios de caracterização realizados – Formação de Excímeros.....	90
Tabela 3.3.3 - Descrição das amostras analisadas por TGA.....	93
Tabela 3.3.4 - Materiais submetidos às análises de DSC – Cristais fotônicos.....	96
Tabela 3.3.5 - Materiais submetidos às análises de DSC – Formação excímeros.....	96
Tabela 4.1.1 - Informações comparativas do tamanho médio de partícula obtidos por dois métodos distintos – Espalhamento de luz dinâmico (<i>DLS</i>) e análises micrográficas do MET.....	108
Tabela 4.1.2 - Resultados de Tamanho Médio de Partícula e Polidispersão obtidos pelo <i>DLS</i> das reações realizadas.....	109
Tabela 4.1.3 - Resultados obtidos das amostras submetidas a análise TGA.....	114
Tabela 4.1.4 - Resultados obtidos das amostras submetidas a análise DSC.....	116
Tabela 4.1.5 - Teor de sólidos dos látices obtidos.....	128
Tabela 4.2.1 - Informações sobre as análises DSC com resultados dos picos obtidos.....	140
Tabela 4.2.2 - Resultados de cristalinidade obtidos através das análises de DSC.....	142

Tabela 4.2.3 - Resultados obtidos das amostras submetidas a análise TGA.....	144
Tabela 4.2.4 - Amostras enviadas para análise AFM (Numeração conforme Tabela 3.2.1).....	147

ABREVIATURA E SIGLAS

- 2D – Duas dimensões
3D – Três dimensões
AA – Monômero ácido acrílico
AFM – Microscopia de força atômica
APS – Persulfato de amônio
ASTM – Norma americana de padrões de medidas
BA – Monômero acrilato de butila
Band gap – Espaço de banda
BBS - 4,40-Bis(2-benzoxazolil)-stilbeno
BCMDB - 1,4-bis(R-ciano-4-metoxiestiril)-2,5-dimetoxibenzeno
BCMB – 1,4-bis(R-ciano-4-metoxiestiril) benzeno
CG – Cromatografia a gás
 d_{hkl} – Distância interplanar da família de planos perpendicular à direção $h k l$
D – diâmetro da partícula
DLS – Dynamic Light Scattering (espalhamento de luz dinâmico)
DO – Direta
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
DTP – Distribuição de tamanho de partícula
Est. – Monômero estireno)
EVA – Poli(etil vinil acetato)
F – Força aplicada
Fa - Força capilar de imersão entre as partículas capturadas pelo filme fino de líquido
Fd - Força hidrodinâmica
 $f_{polímero}$ – Fração volumétrica do polímero no filme cristalino
 $f_{(SiO_2+ar)}$ - Fração volumétrica da sílica + ar no filme cristalino
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier
Gap – Espaço
GPC – Cromatografia de permeação em gel
InfO – Infiltradas
IO - Inversas
 IR_m – Índice de refração médio
 IR_{PS} – Índice de refração do PS
 IR_{PBA} - Índice de refração do PBA
 IR_{PAA} – Índice de refração do PAA
IUPAC – União internacional de química pura e aplicada
Jw - Fluxo hidrodinâmico

L/D – relação utilizada para roscas em extrusão (L = comprimento da rosca e D = diâmetro da rosca)

LLDPE – Polietileno de baixa densidade

m_1 - massa do material inicial (látex) a ser secado

m_2 - massa do material seco (polímero)

m_3 - massa do material inicial (filme) a ser dissolvido

m_4 - massa do material que sobrou (não dissolvido, reticulado)

MC – Merocianina, forma molecular do spiropiran

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

n - Índice de refração

n_{eff} - Índice de refração efetivo (médio)

nm - Escala de comprimento em nanômetros

OPV – Oligo(p-fenileno vinileno)

PE - Polietileno

pH – Potencial hidrogeniônico

Photonic band gap – Espaço de banda fotônico

PS – Poliestireno

PBA - Poli(acrilato de butila)

PAA - Poli(ácido acrílico)

PLED – Diodos poliméricos emissores de luz

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PEA – Polietileno de alta densidade

PEG – Poli(Etileno Glicol)

PMOEA – Poli(2-metoxi-etil-acrilato)

PDA – Polidiacetileno

PANI – Polianilina

PT – Politiofeno

PVC – Poli(cloreto de vinila)

PP – Polipropileno

PU – Poliuretano

PBS – Poli(succinato 1,4-butileno)

Res 1 – Tipo de resfriamento após a extrusão;

Res 2 – Tipo de resfriamento após a formação do filme pela prensa a quente

SP – Spiropiran

SLS – Sódio lauril sulfato

t – tempo num instante qualquer

t_0 – tempo no instante inicial

T1 – Temperatura da zona 1 da mini extrusora

T2 – Temperatura da zona 2 da mini extrusora

T3 – Temperatura da zona 3 da mini extrusora
T4 – Temperatura da termo-prensa;
 $T_{1/2}$ – Tempo de meia vida
TEA - Trietilamina
TCE – Tetracloroetileno
 T_g – Temperatura de transição vítrea
Tgw(K) – Temperatura de transição vítrea do copolímero w, expressa em graus K
TGA – Análise termogravimétrica
THF – Tetrahidrofurano
 T_m – Temperatura de fusão cristalina
TPA - Tri(propileno glicol) diacrilato
UV – Ultravioleta
UV-Vis – Ultravioleta-Visível
V - Volume
 V_0 – Volume inicial
 x_{PS} – Fração mássica de PS
 x_{PBA} – Fração mássica de PBA
 x_{PAA} – Fração mássica de PAA
Z50 - Ciclabibilidade
 w_{BuA} – Percentual mássico de monômero acrilato de butila

LISTA DE SÍMBOLOS

λ - Comprimento de onda (lambda)

λ_{\max} - Comprimento de onda máximo (lambda)

Θ - Ângulo de deformação

π - Ligação PI

ΔH_{fA} - Variação de entalpia de fusão da amostra de porcentagem de cristalinidade desconhecida

$\Delta H_{fA \text{ 100\% cristalino}}$ - Variação de entalpia de fusão para a amostra 100% cristalina

Γ - constante de decaimento da curva exponencial

SUMÁRIO

1. Introdução.....	31
1.1 Objetivos.....	33
2. Revisão bibliográfica.....	37
2.1 Fenômenos cromogênicos.....	37
2.1.1 Mecanocromismo em polímeros.....	38
2.1.1.1 Cristais fotônicos.....	38
2.1.1.1.1 Analogia com os semicondutores.....	38
2.1.1.1.2 Fenômeno da difração.....	41
2.1.1.1.3 Obtenção da rede cristalina.....	44
2.1.1.1.3.1 Utilizando nanoesferas poliméricas com sílica.....	44
2.1.1.1.3.2 Utilizando nanoesferas estruturadas em núcleo-casca (core-shell).....	45
2.1.1.1.3.3 Utilizando nanoesferas de sílica.....	45
2.1.1.1.3.4 Utilizando nanoesferas e matriz poliméricas.....	45
2.1.1.1.3.5 Utilizando esferas inversas.....	46
2.1.1.1.4 Processos de polimerização por radicais livres.....	46
2.1.1.1.4.1 Polimerização por emulsão.....	47
2.1.1.1.5 Métodos de ordenamento das nanoesferas.....	49
2.1.1.1.5.1 Sedimentação gravitacional.....	52
2.1.1.1.5.2 <i>Spin-coating</i>	52
2.1.1.2 Polímeros intrinsecamente mecanocrômicos.....	53
2.1.1.2.1 Desativação eletrônica de estados excitados.....	55
2.1.1.2.2 Polidiacetileno (PDA).....	55
2.1.1.2.3 Polianilina (PANI).....	57
2.1.1.2.4 Politiófenos (PT).....	58
2.1.1.3 Polímeros extrinsecamente mecanocrômicos.....	58
2.1.1.3.1 Mudança de cor – alteração da estrutura química do cromóforo.....	59
2.1.1.3.1.1 Funcionalização do spiropiran T0366.....	62
2.1.1.3.2 Luminescência sob irradiação UV – quebra de agregados pigmento.....	63
2.1.1.3.2.1 OPV (Oligo(p-fenilenevinileno)).....	64
2.1.1.3.2.2 BBS (Bis(benzoxazolyl)stilbeno).....	66
2.1.1.3.2.2.1 Formação de Excímeros.....	67
2.1.2 Piezocromismo em polímeros.....	68
2.1.3 Ensaios de desempenho em fenômenos cromogênicos.....	68
2.1.3.1 Fadiga.....	68

2.1.3.2	Número de ciclos.....	69
2.1.3.3	Ciclabilidade (Z50).....	69
2.1.3.4	Tempo de meia vida ($T_{1/2}$).....	69
2.2	Dispositivos de visualização de aperto em parafusos.....	69
2.3	Processamento de polímeros.....	71
2.3.1	Extrusão.....	71
2.4	Conclusões.....	72
3.	Descrição da metodologia, equipamentos utilizados e	
caracterizações.....	75
3.1	Descrição da metodologia, equipamentos utilizados e	
	caracterizações - Cristais Fotônicos.....	75
3.1.1	Reagentes.....	75
3.1.2	Equipamentos.....	76
3.1.3	Obtenção do látex.....	77
3.1.3.1	Estimativa da T_g pela concentração dos	
	monômeros (estireno/acrilato de butila).....	80
3.1.4	Obtenção dos filmes poliméricos.....	80
3.2	Descrição da metodologia, equipamentos utilizados e	
	caracterizações – Formação de excímeros.....	83
3.2.1	Sistema de organização dos experimentos.....	83
3.2.2	Reagentes e equipamentos.....	87
3.2.3	Obtenção de filmes.....	87
3.3	Caracterização dos cristais fotônicos e dos polímeros	
	extrinsecamente mecanocrômico.....	89
3.3.1	Distribuição do tamanho de partícula (DTP).....	90
3.3.1.1	Espalhamento de luz dinâmico (<i>DLS - Nano Sizer</i>)....	90
3.3.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	92
3.3.2	Caracterização térmica.....	92
3.3.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	93
3.3.2.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	94
3.3.2.2.1	Percentual de cristalinidade.....	96
3.3.3	Cromatografia gasosa (CG).....	97
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	97
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução	
	(MEV-FEG).....	98
3.3.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de	
	fourier (FTIR).....	98
3.3.7	Teor de sólidos.....	99
3.3.8	Teor de gel.....	99
3.3.9	Índice de refração.....	100

3.3.9.1	Índice de refração médio do terpolímero de estireno-acrilato de butila-ácido acrílico.....	100
3.3.10	Ensaio de molhabilidade.....	100
3.3.11	Ensaio de tração e avaliações visuais dos filmes obtidos.....	101
3.3.11.1	Norma ASTM – Cristais fotônicos.....	101
3.3.11.2	Taxa de deformação controlada – Formação de excímeros.....	101
3.3.12	Espectroscopia UV-Vis.....	103
3.3.13	Espectroscopia óptica de fluorescência.....	103
3.3.14	Microscopia de força atômica (AFM).....	103
4.	Resultados e discussões.....	105
4.1	Cristais fotônicos.....	105
4.1.1	Distribuição de tamanho médio de partícula (DTP)..	105
4.1.1.1	Influência do tempo de reação sobre a DTP.....	111
4.1.2	Análises térmicas.....	113
4.1.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	113
4.1.2.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	115
4.1.2.2.1	Influência da alteração dos percentuais dos monômeros estireno e acrilato de butila sobre a T _g (sem ácido acrílico).....	117
4.1.2.2.2	Influência do aumento da T _g sobre a DTP (com ácido acrílico).....	118
4.1.3	Teor de gel.....	119
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	119
4.1.5	Efeito da molhabilidade.....	123
4.1.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR).....	126
4.1.7	Teor de sólidos.....	128
4.1.8	Ensaio de tração e resultados visuais.....	129
4.1.8.1	Filmes látex+sílica+TPA.....	129
4.1.8.2	Filmes por <i>spin-coating</i>	130
4.1.8.3	Efeito do agente TPA nos filmes tracionados.....	132
4.2	Formação de excímeros.....	132
4.2.1	Espectroscopia óptica UV-Vis.....	133
4.2.2	Espectroscopia óptica de fluorescência.....	133
4.2.3	Análises térmicas.....	139
4.2.3.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	139
4.2.3.1.1	Percentual de cristalinidade.....	142
4.2.3.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	143
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	145

4.2.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR).....	146
4.2.6	Microscopia de força atômica (AFM).....	147
4.2.7	Ensaio de tração e avaliações visuais.....	148
4.2.7.1	Ensaio de tração com taxa de deformação de 1mm/s.....	149
4.2.7.2	Ensaio de tração com taxa de deformação de 1mm/min.....	150
5.	Conclusões.....	153
	Cristais Fotônicos.....	152
	5.2 Formação de Excímeros.....	156
6.	Referências Bibliográficas.....	161
	Anexo A.....	169
	Anexo B.....	177

1. INTRODUÇÃO

Após a segunda guerra mundial o campo dos materiais foi revolucionado pelo desenvolvimento dos polímeros sintéticos. Diversas aplicações surgiram devido a suas propriedades peculiares, reciclagem e baixo custo, vindo a substituir em diversos setores os metais e os cerâmicos.

Na última década, não somente no campo dos materiais poliméricos, houve uma crescente demanda de trabalhos sobre materiais naturais ou modificados que possuem características especiais.

Os materiais dotados destas características especiais são chamados materiais “inteligentes” e possuem uma ou mais propriedades que respondem a estímulos externos. Estes materiais vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas com diversas aplicações tecnológicas.

Os estímulos a que estes materiais respondem podem ser temperatura, pH, estresse mecânico, impacto, umidade, luz, campo elétrico, entre outros. A resposta a esses estímulos possui caráter indicativo e podem ser reversíveis ou irreversíveis.

Diversos tipos de materiais inteligentes vêm sendo desenvolvidos, seja por meio de estruturas inteiras ou apenas em recobrimentos. Podem ser classificados como: materiais com memória de forma, materiais com resposta crômica, materiais com resposta biológica, materiais auto-limpantes e auto-reparáveis, entre outros.

Os materiais com resposta crômica são um dos tipos de materiais inteligentes mais utilizados, e se pode identificar várias aplicações no cotidiano, como por exemplo, os polímeros termocrômicos (alteração de cor em resposta a uma mudança de temperatura) em embalagens de alimentos ou os polímeros eletroluminescentes (emissão de luz através da aplicação de uma diferença de potencial) utilizados na construção de pLED's (*Polymeric Light Emission Diodes* – Diodos poliméricos de emissão de luz).

Os materiais com resposta crômica em resposta a um estímulo mecânico são chamados de materiais mecanocrômicos e podem ser usados como sensores destes estímulos mecânicos, como tração, cisalhamento e compressão.

Existem hoje vários componentes, peças e utensílios de materiais poliméricos que desempenham papel importante no cotidiano e poderiam ter um indicativo de falha, fratura ou fadiga (como uma alteração de cor pontual) antes de uma falha maior acontecer. Várias aplicações podem ser desenvolvidas para este polímero inteligente

(como indicador de violação de embalagens, item de segurança em peças que trabalham em constante tensão, entre outros). Como na indústria em geral, no qual se tem a montagem de peças, utensílios, equipamentos, etc, há a utilização de componentes de fixação, como por exemplo, parafusos com diferentes características. Estes componentes de fixação apresentam papel importante no desempenho e segurança destas peças. Em virtude disso há a necessidade de controle e verificação da perfeita pressão de aperto, que pode ser realizada por inspeção com equipamento adequado. Neste caso poderia ser elaborado um componente ou revestimento polimérico que desempenhasse o papel de sensor de aperto ideal nestas peças, com uma alteração de cor como indicativo.

1.1 OBJETIVOS

A presente dissertação tem como objetivo geral o desenvolvimento de um sensor óptico para detectar deformação mecânica. Para isto foram utilizadas duas abordagens diferentes, uma via a incorporação de um pigmento fotocromico (formação de excímero) dentro de matrizes poliméricas e outra via a elaboração de um cristal fotônico através do ordenamento de nanoesferas poliméricas com propriedades elásticas.

Para a obtenção de um cristal fotônico com característica mecanocrômica foi necessário avaliar as diferentes variáveis que afetam a obtenção de nanoesferas poliméricas com alta monodispersidade, e na etapa de formação de filme estudar as variáveis que afetam a formação de um compósito ordenado. A obtenção destes resultados envolveu várias etapas ou objetivos específicos que descreve-se a seguir.

(i) Estudar a reação de síntese do látex do terpolímero de estireno-acrilato de butila-ácido acrílico: esta reação foi conduzida por polimerização em emulsão utilizando-se como iniciador o persulfato de amônia (APS) e como surfactante o lauril sulfato de sódio (SLS). Foram investigados os parâmetros de reação de polimerização por emulsão para a obtenção de nanoesferas poliméricas na ordem de tamanho desejado (em torno do comprimento de luz visível 400-700nm) e com alta monodispersidade, reduzindo-se o tempo de reação de 14 horas para 7 horas e variando-se os percentuais de monômeros utilizados (37,8%, 47,2%, 50%, 57,8% e 61,2% de estireno em massa; 36,6%, 38,2%, 47,2%, 50% e 56,8% de acrilato de butila em massa e 0%, 5,4% e 5,6% de ácido acrílico em massa). Investigou-se a influência desses parâmetros na temperatura de transição vítrea (T_g), tamanho de partícula, monômero residual e propriedades crômicas e mecanocrômicas do látex produzido.

(ii) Investigar a adição de sílica ou agente TPA: ao látex produzido, em alguns casos foi adicionado, sob tratamento ultrassônico com diferentes amplitudes de vibração, uma solução de sílica (34%), com o intuito de introduzir a sílica no interstício das nanopartículas para impedir a coalescência das nanoesferas do terpolímero elástico. Utilizou-se a concentração de 10% em massa de sílica sobre o filme cristalino. Também foi investigado o efeito da adição de um agente TPA em 2% em massa sobre o filme cristalino e seus efeitos nos ensaios de tração.

(iii) Paralelamente, foi investigado o método de obtenção de filmes cristalinos por deposição gravitacional sob placa petri em

atmosfera controlada (temperatura de 21°C) e por *spin-coating*, e seus efeitos crômicos e de ordenamento (MEV). A forma, tamanho médio de partícula e polidispersão foram determinados por espalhamento de luz dinâmico (*DLS*) e análises micrográficas (MET). A conversão dos monômeros residuais de estireno e acrilato de butila foram determinados por cromatografia gasosa (CG) por intermédio da construção de uma curva de calibração na faixa de 0,41%-8,04% em massa de estireno, e na faixa de 0,62%-12,00% em massa de acrilato de butila. Foram realizadas análises térmicas de TGA na faixa de temperatura de 25°C até 600°C para identificar as temperaturas de degradação do látex com e sem a sílica mais o TPA, e de DSC na faixa de temperatura de -40°C até 150°C para avaliar as temperaturas de transição dos látices com e sem a sílica mais TPA, e também comparar os resultados com as alterações nas formulações. Testou-se o efeito do contato dos filmes cristalinos com solventes como água e etanol, a fim de verificar os efeitos crômicos. Os produtos da reação foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de verificar o ordenamento das nanoesferas poliméricas nos compósitos. Realizou-se a determinação do teor de sólidos para obter a concentração média dos látices produzidos, e o teor de gel para obter o grau de reticulação dos filmes analisados. Em todos os filmes obtidos as propriedades crômicas e mecanocrômicas por estiramento manual foram avaliadas.

Na rota de formação de excímeros a deformação mecânica tem como função quebrar os agregados de pigmento, resultando na alteração da banda de emissão de excímero para a emissão molecular do pigmento (cromóforo isolado). Neste estudo pretendeu-se caracterizar os pigmentos obtidos comercialmente e pela TCI (com grau de pureza superior a 97%) utilizando espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de infravermelho (FTIR), DSC na faixa de temperatura de -40°C a 360°C e TGA na faixa de temperatura de 25°C a 600°C. Introduzir o pigmento BBS (TCI) nas matrizes, de PP nas concentrações de 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3% e 0,5%, de PEAD nas concentrações de 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,5%, de EVA nas concentrações de 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,5%, via extrusão, utilizando as condições de processo: temperatura maior e menor e resfriamento lento e rápido. Obter os filmes poliméricos por prensagem a quente nas condições de processo: temperatura maior e menor e resfriamento lento e rápido. Caracterizar os filmes utilizando espectroscopia de fluorescência para identificar as bandas do cromóforo isolado e a banda excímero com o aumento da concentração. Caracterizar os polímeros *in natura* de PP, EVA e PEAD

e os filmes destes polímeros com 0,2% de BBS (em massa) utilizando a técnica de DSC na faixa de temperatura de -40°C a 220°C e TGA na faixa de temperatura de 25°C a 600°C . Realizar ensaios de tração a uma taxa de 1mm/s e 1mm/min e verificar os efeitos visuais sob irradiação UV 360nm. Caracterizar os filmes utilizando espectroscopia de fluorescência (excitação 277nm) antes e após o estiramento.

Com a finalidade de facilitar a apresentação do trabalho, este documento foi dividido em seis capítulos. Primeiramente foi realizada a introdução do trabalho e apresentação dos objetivos gerais e específicos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica relacionada ao escopo do presente trabalho. No Capítulo 3 são descritos a metodologia, os materiais e os equipamentos utilizados. Já no Capítulo 4 os resultados são analisados e discutidos, enquanto que no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, as referências bibliográficas referentes a este trabalho são apresentadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

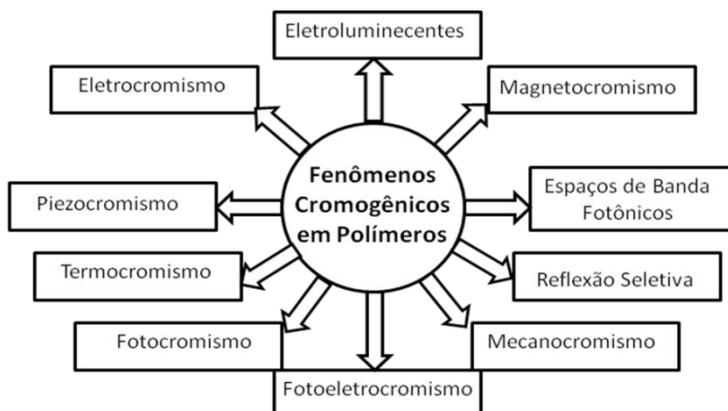
A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica dos fenômenos crômicos observados em polímeros, e as possíveis rotas de obtenção de um material polimérico com propriedade mecanocrômica, com uma breve descrição das causas do efeito crômico. Também são apresentados os resumos de algumas patentes sobre dispositivos de visualização de esforços mecânicos em parafusos.

2.1 FENÔMENOS CROMOGÊNICOS

Uma mudança reversível nas propriedades ópticas de um material como cor, espectro de emissão, espectro de absorção ou índice de refração, principalmente por um estímulo externo representa um exemplo de fenômeno cromogênico. Vários fenômenos cromogênicos vêm sendo extensivamente documentados e amplamente investigados em materiais orgânicos e polímeros nas últimas três décadas [1].

Como já mencionado, a resposta visual, i.e., mudança de cor, pode ser consequência de uma variação na temperatura, campo elétrico, pressão, índice de refração, campo magnético, etc, que são identificados como termocrômicos, electrocrômicos, mecanocrômicos, fotocrômicos, magnetocrômico, respectivamente. Na Figura 2. 1 pode-se identificar os principais exemplos de fenômenos cromogênicos observados em polímeros.

Figura 2. 1 - Principais exemplos de fenômenos cromogênicos observados em polímeros orgânicos [1]



2.1.1 MECANOCROMISMO EM POLÍMEROS

Os polímeros mecanocrômicos são identificados pela alteração de propriedades ópticas após um estímulo mecânico, como tração, cisalhamento ou compressão.

A propriedade óptica de maior interesse é a alteração visual da cor, que pode ser empregada como um indicador visual destes estímulos.

Para uma melhor compreensão das causas da alteração nas propriedades ópticas destes polímeros, pode-se classificá-los quanto à origem do fenômeno crômico, que podem ser: cristais fotônicos - fenômeno da difração, polímeros intrinsecamente mecanocrômicos e polímeros extrinsecamente mecanocrômicos.

2.1.1.1 Cristais fotônicos

2.1.1.1.1 Analogia com os semicondutores

Os cristais fotônicos são estruturas formadas pela variação espacial periódica do índice de refração do material, com periodicidade na ordem do comprimento de onda da luz visível (400 – 700 nm) e que em teoria permitem o controle total da luz. Um cristal fotônico pode ser obtido por processo de auto-ordenamento de esferas micro ou submicrométricas a partir de solução coloidal.

A compreensão cada vez mais detalhada das propriedades dos materiais tem propiciado ao longo dos séculos revoluções importantes na nossa qualidade de vida e aproveitamento de recursos naturais. Para limitar a alguns poucos exemplos basta citar o controle das propriedades elétricas dos materiais durante o século 20. Os avanços na física dos semicondutores propiciaram a revolução dos transistores na eletrônica. Com novas ligas e também cerâmicas chegou-se aos semicondutores. Nos últimos anos do século 20 uma nova revolução foi iniciada com um objetivo similar: o controle das propriedades ópticas. A idéia básica é a fabricação de materiais que possam, por exemplo, impedir a propagação da luz. Ou ainda permitir a propagação somente em certas direções e de determinadas frequências. Ou ainda localizar a luz em áreas específicas. Cabos de fibras ópticas que simplesmente guiam a luz já revolucionaram a indústria de telecomunicações, porém ainda não “dominamos” completamente a luz. Lasers muito mais eficientes, computadores de altíssima velocidade e a espectroscopia em geral são alguns dos campos que se beneficiariam de um controle total da luz [6].

A constante dielétrica eletrônica de um material descreve a resposta do meio à incidência da radiação eletromagnética. O modelo que descreve a constante dielétrica eletrônica considera que o material é formado por elétrons que são descritos como osciladores harmônicos forçados. Conseqüentemente a constante dielétrica varia em função da frequência de oscilação da radiação incidente, ou seja, a resposta de oscilação dos elétrons dependerá da frequência do campo, que assim interfere na propagação da onda eletromagnética [7].

A teoria de dispersão óptica clássica considera que todos os meios materiais são formados por elétrons negativos e núcleos positivos, onde esses elétrons estão fortemente ligados ao núcleo e movendo-se com ele. Os elétrons são tratados como osciladores harmônicos – isto é, partículas presas a uma posição de equilíbrio por uma força restauradora linear. Para generalizar, é incluída uma força de amortecimento linear proporcional à velocidade, tornando-se assim um oscilador harmônico amortecido. Entretanto, se uma onda eletromagnética incide no meio, o campo elétrico desta onda exerce uma força externa no oscilador. Portanto, o comportamento dos elétrons fortemente ligados ao núcleo pode ser descrito como um oscilador harmônico amortecido forçado. Quando os fótons que compõem a radiação eletromagnética incidem no material, eles podem ou não ser absorvidos pelos elétrons. Essa absorção depende da frequência da onda corresponder exatamente à energia necessária para que o elétron mude de seu estado fundamental para um estado excitado. Mas como o elétron está fortemente ligado ao núcleo, no processo de desexcitação, parte dessa energia é transferida para a rede cristalina em forma de fônons, que é o quantum de energia de vibração da rede [7]. Assim, pode-se dizer que o elétron perde parte de sua energia de oscilação para a energia de vibração na rede.

A propagação de fótons em um cristal fotônico funciona de forma análoga à propagação de elétrons em um semicondutor. Os elétrons se propagam como ondas, e ondas que encontram certo critério podem viajar através de um potencial periódico sem espalhamento (embora eles possam ser espalhados por buracos ou impurezas). Ambos os constituintes do cristal e a geometria do retículo ditam as propriedades condutoras do cristal. Importante, no entanto, é que o retículo possa também impedir a propagação de certas ondas. Pode haver “*gaps*” na estrutura de bandas de energia do cristal. Isto é, elétrons são proibidos de propagar com certas energias em certas direções. Se este “*gap*” se estende por todas as possíveis direções de propagação, o resultado é um completo “*band gap*”. Por exemplo, um semicondutor é um material que possui um “*band gap*” completo entre a banda de

valência e a banda de condução [8]. A presença de um *band gap* é o elemento essencial que permite a construção de dispositivos como transistores, onde a passagem dos elétrons é controlada por meio de uma voltagem externa.

A analogia óptica são os cristais fotônicos, no qual os átomos ou moléculas são substituídos pelo meio macroscópico com constantes dielétricas diferentes e o potencial periódico é substituído por uma função dielétrica periódica (ou equivalentemente, um índice de refração periódico). Se as constantes dielétricas dos materiais que compõem o cristal são suficientemente diferentes, e se a absorção da luz pelos materiais é mínima, então a refração ou a reflexão da luz para todas as várias interfaces podem produzir muitos dos mesmos fenômenos para fótons que o potencial atômico produz para elétrons. O ingrediente essencial no controle e manipulação óptica do cristal fotônico é um meio dielétrico periódico. Assim é possível desenhar e construir cristais fotônicos com “*photonic band gaps*”, que impedem que a luz de frequências específicas (i. e., dentro de uma faixa de comprimentos de ondas) se propague em certas direções ou que permitem a propagação em modos anormais e úteis [8].

Num material deste tipo a luz apresenta um comportamento interessante. Para compreender este comportamento considere, por exemplo, a prática comum de joalheiros para o teste de autenticidade de um diamante. Ele mergulha a jóia num líquido de determinado índice de refração. Se o diamante for verdadeiro ele “desaparece” no líquido. Isto acontece porque o líquido tem exatamente o mesmo índice de refração do diamante. O que faz um objeto visível é a reflexão e refração da luz nas suas bordas. Se a luz não encontra diferença ao atravessar a superfície ela não será mais espalhada. No cristal fotônico o “centro espalhador” é a região onde a luz se propaga mais lentamente, ou seja, com maior constante dielétrica. Se estes “centros espalhadores” estão arranjados regularmente em um determinado meio, a luz vai ser espalhada de maneira coerente. Neste caso a interferência dos diferentes feixes luminosos pode ter como consequência o fato de que algumas frequências não poderão se propagar, dando origem a bandas proibidas ou permitidas [6].

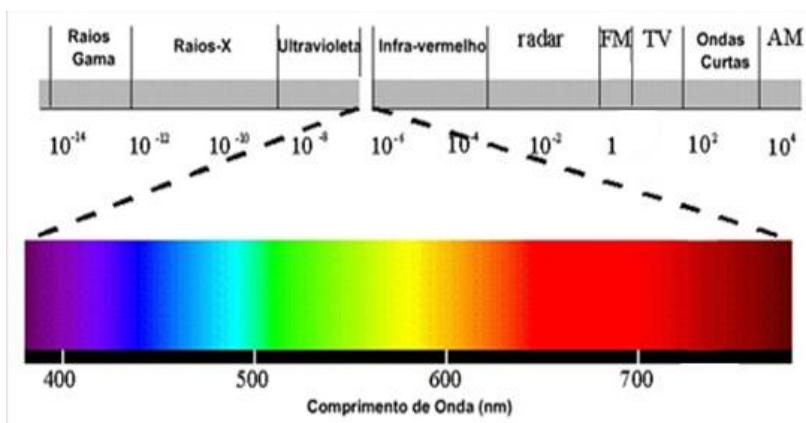
A ordem de grandeza da periodicidade do cristal fotônico determina em que faixa do espectro eletromagnético ele irá atuar como tal. Assim, cristais fotônicos com periodicidade milimétrica podem ser fabricados para controle de microondas; cristais com periodicidade micrométrica controlam o infravermelho [8] e com periodicidade submicrométrica controlam o espectro do visível.

2.1.1.1.2 Fenômeno da difração

Materiais cuja constante dielétrica varia espacialmente com periodicidade submicrométrica exibem propriedades ópticas de difração, na qual são potencialmente valiosas em uma série de aplicações existentes e emergentes [3].

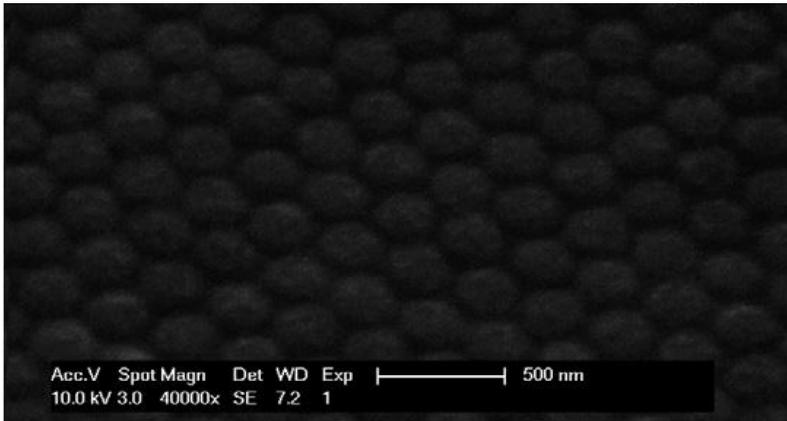
Este fenômeno ocorre quando a periodicidade cristalina possui dimensões da ordem do comprimento de onda na região do visível, que compreende mais ou menos de 400 nm a 700 nm conforme Figura 2. 2.

Figura 2. 2 - Espectro Eletromagnético



Nas aplicações mecanocrômicas, a periodicidade cristalina compreende normalmente nanoesferas ordenadas, que formam um retículo cristalino. Esse ordenamento tridimensional ideal ocorre quando cada esfera na rede possui a condição de igual vizinhança em três dimensões, ou seja, os pontos têm que apresentar igual espaçamento. A Figura 2. 3 apresenta um exemplo de ordenamento de esferas em filme polimérico com propriedades mecanocrômicas.

Figura 2. 3 - Imagem do filme de esferas de composto polimérico por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura [2]).



A cor que é observada nas opalas e nas asas de algumas borboletas é devida a difração de Bragg da luz visível. Tanto as opalas, que são arranjos ordenados de esferas monodispersas de sílica, e as asas de certas borboletas, possuem padrões cuja dimensão também corresponde àquela do comprimento de onda da luz visível. Em ambas as estruturas a luz visível é difratada, significando que em determinadas direções, a luz de determinado comprimento de onda não pode propagar-se no interior do material. Diz-se que naquela direção específica existe um “*gap* proibido” para a luz de determinado comprimento de onda. Considerando a linguagem dos cristais fotônicos as opalas e as asas de borboletas são pseudo cristais fotônicos visto que o *gap* fotônico é observado apenas para determinadas direções. E um cristal fotônico verdadeiro deve impedir a passagem de luz não apenas em determinadas direções, mas em todas elas [9].

Novas propriedades podem ser projetadas em materiais dielétricos periódicos pelo controle da simetria e comprimento da escala de uma amostra microestruturada. Esta idéia tem sido usada e recentemente estas estruturas dielétricas têm sido chamadas de materiais com “*gap* fotônico” (*photonic band gaps*). O potencial destes materiais estruturados para aplicação em propriedades ópticas tem motivado a redução das escalas de comprimento para tamanhos nanométricos [3].

Em analogia ao ordenamento periódico dos átomos em um sólido cristalino, dá-se o nome de “cristal” coloidal à matriz ordenada e

periódica de esferas com alta monodispersidade de materiais dielétricos, tais como sílica ou polímeros [3], feitas a partir de soluções coloidais.

A propagação da luz em cristais fotônicos obedece à lei de Bragg, conforme Eq. 01 :

$$m\lambda = 2d_{hkl}n_{eff}\text{sen}\theta \quad \text{Eq. 01}$$

onde m é um número inteiro que descreve a ordem da difração; λ é o comprimento de onda do feixe incidente; d é a distância entre os planos atômicos que difratam a luz e θ é o ângulo de incidência da luz.

A Lei de Bragg foi utilizada originalmente para explicar os picos de difração de raios-X em cristais. Quando o comprimento de onda da luz incidente satisfaz à condição de Bragg, é difratado longe do eixo de propagação, levando a uma diminuição da transmissão e, portanto, a um pico no espectro de absorção.

No caso de cristais coloidais a lei de Bragg relaciona a posição do máximo no espectro de absorção com o diâmetro da esfera e com o índice de refração efetivo do meio, conforme Eq. 02. Para incidência normal ($\theta=90^\circ$) e $m=1$:

$$\lambda_{max} = 2 n_{eff}d_{111} \quad \text{Eq. 02}$$

Com,

$$d_{hkl} = D \sqrt{\frac{2}{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{ou} \quad d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}}D \quad \text{Eq. 03}$$

e,

$$n_{eff} = \sqrt{f_{polimero} n_{polimero}^2 + f_{(SiO_2+ar)} n_{(SiO_2+ar)}^2} \quad \text{Eq. 04}$$

onde d_{111} é o espaçamento entre camadas de esferas de diâmetro D , e pode ser calculado conforme Eq. 03 e n_{eff} é o índice de refração médio, e pode ser calculado conforme Eq. 04. Na Eq. 04 f é a fração volumétrica, do polímero ou sílica+ar, e n é o índice de refração, do polímero ou sílica+ar.

Quando o cristal fotônico apresenta propriedades elásticas, a deformação do retículo cristalino altera o espaçamento entre as esferas, alterando o espectro de absorção do material, ou seja a cor difratada. Esse é o princípio de funcionamento por trás de materiais com resposta mecanocrômica [10]. Vários trabalhos que utilizam o fenômeno da difração como causa do mecanocromismo são encontrados, e as formas

de obtenção do ordenamento periódico tridimensional são bastante variadas.

2.1.1.1.3 Obtenção da estrutura cristalina

Até agora, as abordagens para fabricação de arranjos coloidais ordenados com sensibilidade mecânica podem ser classificadas em três categorias. A primeira se baseia na formação de esferas ordenadas incorporadas em uma matriz polimérica elástica. A segunda estratégia faz uso de opalas inversas de polímero deformável. E o terceiro método é a fabricação de esferas compostas com estrutura núcleo-casca (core-shell) [2].

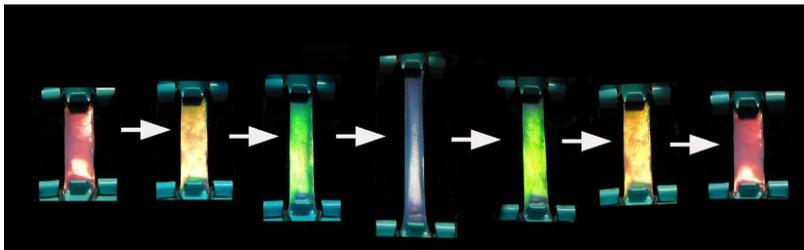
A obtenção de materiais com estrutura periódica tridimensional é relativamente complexa, pois exige esferas com alto grau de monodispersão e bom ordenamento. O auto-ordenamento da estrutura se dá por força de cisalhamento ou convecção forçada originada pelo processo de evaporação controlada do solvente, o que pode ser obtido por *spin-coating*, centrifugação ou sedimentação gravitacional [2,3]. A infiltração do cristal coloidal, por outro lado, pode ser realizada via deposição por vapor químico, técnicas sol-gel ou eletrodeposição.

2.1.1.1.3.1 Utilizando nanoesferas poliméricas com sílica

A Figura 2. 4 demonstra um colóide polimérico, formado por um retículo ordenado de esferas poliméricas de 290 nm de diâmetro (constituído de um terpolímero de estireno-acrilato de butila-ácido acrílico), suportadas por nanopartículas de sílica de 20 nm. Na construção deste retículo as nanoesferas são misturadas com as nanopartículas de sílica, juntamente com uma matriz polimérica e são lançadas em um substrato para a secagem à temperatura ambiente e a automontagem do retículo (por sedimentação gravitacional). Um filme fotônico elástico é então obtido [2].

Este filme possui resposta mecanocrômica reversível e reprodutível, e as cores e posições dos picos podem ser identificadas em praticamente toda região do espectro visível, conforme está ilustrado na Figura 2. 4.

Figura 2. 4 - Filme com propriedades mecanocrômicas, constituídas de nanoesferas poliméricas, suportadas por nanoparticulados de sílica [2].



2.1.1.1.3.2 Utilizando nanoesferas estruturadas em núcleo-casca (core-shell)

Um filme com propriedades mecanocrômicas de composição de esferas com PS (30%), PMMA (13%) e PEA (57%) em peso foi obtido. Estas esferas possuem um núcleo rígido de PS-PMMA e um revestimento mole de PEA e foram utilizadas com um agente reticulante benzofenona [13].

2.1.1.1.3.3 Utilizando nanoesferas de sílica

Outro trabalho obteve um filme mecanocrômico no qual utilizou-se nanoesferas de sílica em uma matriz polimérica de PEG (etileno glicol acrilato), com um agente reticulante de poli(etileno glicol diacrilato), sendo a fotopolimerização iniciada com o fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propano-1 [14].

2.1.1.1.3.4 Utilizando nanoesferas e matriz poliméricas

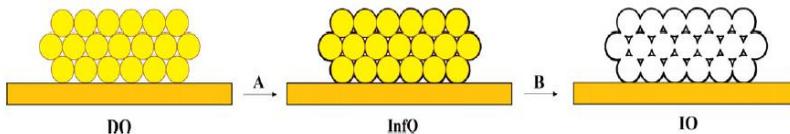
Partículas monodispersas de PS com diâmetro de 118 +/- 28nm foram preparadas por polimerização em emulsão. Essas partículas contêm densidade de carga superficial residual em sua superfície decorrente de fragmentos do iniciador, que permite a automontagem das partículas em meio aquoso. As partículas são então ordenadas e encapsuladas em PEG hidrogel. A água do hidrogel é removida e adiciona-se então o PMOEA e um fotoiniciador, para subsequente fotopolimerização, resultando em um filme com uma espessura de 105 mm [19].

2.1.1.1.3.5 Utilizando esferas inversas

Um material com propriedade mecanocrômica irreversível foi obtido pela estrutura de esferas inversas realizada em três etapas: direta (DO), infiltradas (InfO) e inversas (IO). Para a preparação dos DO's, microesferas de poliestireno (PS) foram depositadas por sedimentação induzida (auto-organização) sobre uma fita flexível de poliimida como substrato. Para a preparação das InfO's (infiltração de sílica sobre as esferas de poliestireno) foi utilizado o método de deposição por vapor químico. E as IO's foram obtidas retirando o polímero com solvente apropriado [20].

O processo com as três etapas distintas pode ser visualizado na Figura 2. 5.

Figura 2. 5 - Esquema do processo de obtenção de matriz pela método de deposição por vapor químico (A) uma cobertura de sílica é infiltrada sobre as esferas de poliestireno (B) dissolução química do polímero fornece uma estrutura com esferas inversas [20].



2.1.1.1.4 Processos de polimerização por radicais livres

A polimerização por radicais livres pode ser conduzida por diferentes técnicas: 1) em massa tem-se apenas monômero (fase líquida) e polímero (fase sólida), com a vantagem de não haver impurezas, porém com a desvantagem do aumento da viscosidade do meio com o aumento do grau de polimerização; 2) em solução um composto solvente do monômero e polímero é empregado; 3) por precipitação o polímero não é solvente do monômero ou do meio reacional, inicialmente é uma polimerização homogênea e posteriormente se torna heterogênea; 4) por dispersão também o polímero não é solvente do monômero ou do meio reacional, onde são adicionados estabilizantes que fazem a polimerização continuar nas partículas de polímero pela absorção de monômero dentro das partículas poliméricas; 5) por suspensão, as gotas de monômero são diretamente polimerizadas (monômeros insolúveis em água com estabilizantes de suspensão), com iniciador insolúvel em água ou solúvel do monômero, o tamanho das

gotas de monômero pode ser controlado por taxa de monômero, água, agitação e quantidade de estabilizante [11].

A polimerização por emulsão é uma das técnicas mais versáteis para obtenção de pequenas partículas. Com este método, monômeros insolúveis em água são dispersos em água em forma de emulsão pela adição de surfactantes, onde o iniciador é solúvel em água [11].

2.1.1.1.4.1 Polimerização por emulsão

Conforme a IUPAC (Union for Pure and Applied Chemistry), látex é definido como uma dispersão coloidal de partículas submicrométricas em um meio aquoso. O látex é a denominação utilizada para o produto das polimerizações em emulsão, que constitui o meio reacional, normalmente sem posterior purificação.

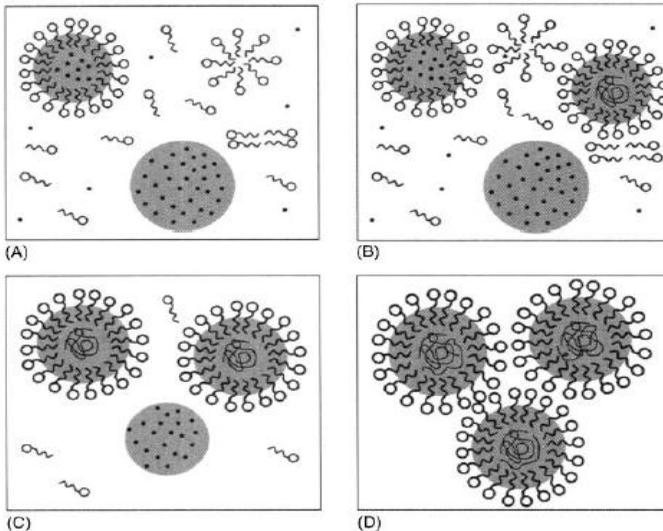
A polimerização em emulsão é caracterizada por ocorrer em sistemas heterogêneos, onde a maior parte da reação de propagação da cadeia ocorre nas partículas poliméricas (20 a 1000nm de diâmetro) dispersos na fase aquosa. É uma das técnicas de polimerização em meio heterogêneo mais utilizadas na indústria, e seus polímeros são utilizados em vários campos, incluindo recobrimentos, pinturas, tintas, adesivos e borrachas. Mais recentemente, os polímeros por emulsão tem sido usados em cromatografia, microscopia eletrônica, medicamentos e medidas bioquímicas. O número e o tamanho das partículas afetam diretamente a taxa de reação e dependem do mecanismo de nucleação das partículas (micelar, homogênea ou polimerização nas gotas de monômeros) tanto quanto do processo de coalescência [5].

O método comum de síntese de partículas em polimerização por emulsão é o método de nucleação micelar, apesar de também existir a nucleação homogênea, especialmente em monômeros solúveis em água. Agentes tensoativos como o dodecil sulfato de sódio (SDS) são adicionados a uma concentração acima da concentração micelar crítica, diminuindo a tensão superficial das gotas de monômeros, formando as micelas. Devido à sua natureza hidrofóbica estas micelas são ideais para a entrada de radicais e conseqüente prosseguimento da polimerização [11].

A polimerização por emulsão convencional é então dividida em três estágios, conforme a Figura 2. 6. Adicionado à fase aquosa, o monômero entra nas micelas, como também forma gotas monoméricas (dependendo do grau de solubilidade do monômero em água), Figura 2. 6 A. O primeiro intervalo ocorre então com a formação das partículas poliméricas, quando ao meio aquoso é adicionado o iniciador solúvel em

água, na temperatura de dissociação, onde irá ocorrer a propagação dos radicais da fase aquosa para dentro das micelas. Conforme Figura 2. 6 B, neste sistema temos, gotas de monômeros, partículas poliméricas e micelas inativas. As partículas poliméricas irão aumentar de tamanho e precisam de mais surfactante para estabilizar o aumento da área superficial. No segundo intervalo as partículas crescem em tamanho e novas partículas nucleadas aparecem, mantendo uma taxa de polimerização constante. O monômero dentro das micelas é totalmente convertido em polímero e é então abastecido com mais monômero proveniente da fase aquosa. A fase aquosa vai absorvendo mais monômero das gotas de monômeros, diminuindo o tamanho destas gotas conforme é visto na Figura 2. 6 C. Depois que uma certa conversão do monômero é alcançada as gotículas de monômero desaparecem, o monômero é totalmente consumido pela conversão polimérica, onde a taxa de polimerização diminui. Conforme Figura 2. 6 D, nesta fase o número de partículas continua o mesmo do segundo intervalo [11].

Figura 2. 6 - Representação dos vários intervalos da polimerização por emulsão [11]



Nos últimos anos foram desenvolvidas técnicas não-convencionais de polimerização em emulsão para obter látices com características diferentes daquelas obtidas pela emulsão convencional,

como a polimerização por miniemulsão, microemulsão e sem surfactante.

2.1.1.1.5 Métodos de ordenamento das nanoesferas

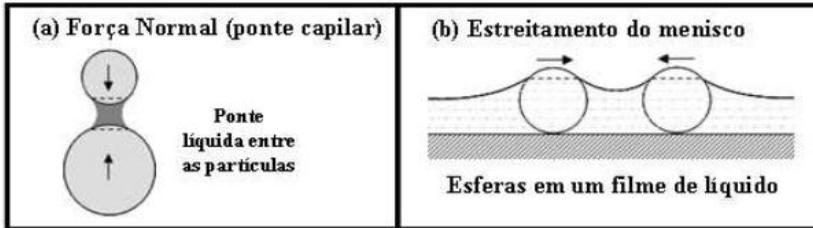
Os cristais coloidais consistem em redes auto-ordenadas de esferas monodispersas de dimensões submicrométricas. Como as esferas se auto-arranjam de modo análogo aos átomos em um cristal, tais estruturas são chamadas de cristal coloidal, por se originarem de uma solução coloidal.

O ordenamento se dá pelo movimento convectivo das esferas em solução, isto é, quando ocorre sobre um substrato, sofre pouca influência das forças eletrostáticas e de van der Waals. A formação de cristais 2-D (monocamada) é regida por forças capilares entre as esferas, uma vez que a energia de interação devido a estas é muito mais intensa que a energia térmica do sistema. A cristalização 2-D começa quando o líquido que compõe a solução evapora deixando as partículas parcialmente imersas no solvente. A deformação da interface gás-líquido origina forças capilares intensas e de longo alcance entre as partículas. O mecanismo de organização ocorre em dois estágios. Primeiramente ocorre um processo de nucleação em que esferas separadas por uma certa distância são atraídas por forças capilares originadas pela (i) diferença de pressão hidrostática entre a fase gasosa e o líquido; (ii) tensão superficial relacionada com a curvatura do menisco [12].

Após a formação dos núcleos, o crescimento do cristal ocorre através de um fluxo convectivo do solvente que atrai mais esferas na direção do núcleo. Esse fluxo convectivo é causado pela evaporação do líquido, que causa um aumento da curvatura do menisco, aumentando a força de sucção da pressão capilar. O fluxo de líquido arrasta as partículas na direção do núcleo, onde são capturadas pela atração capilar. Desse modo, mais esferas são agregadas ao núcleo ocasionando a formação do cristal. Controlando-se a taxa de evaporação do líquido, pode-se controlar a velocidade do fluxo de partículas, sendo que o aumento da taxa de evaporação provoca um aumento na velocidade do fluxo; uma diminuição na taxa de evaporação ocasiona um decréscimo da velocidade do fluxo [12].

Os sistemas auto-ordenados são regidos por forças capilares, que são interações entre as partículas intermediadas por fluídos, Figura 2. 7 [63].

Figura 2. 7 - Efeito capilar. (a) Força capilar normal devido à ponte líquida entre partículas. (b) Forças de imersão que causam deformação na superfície do líquido [63].

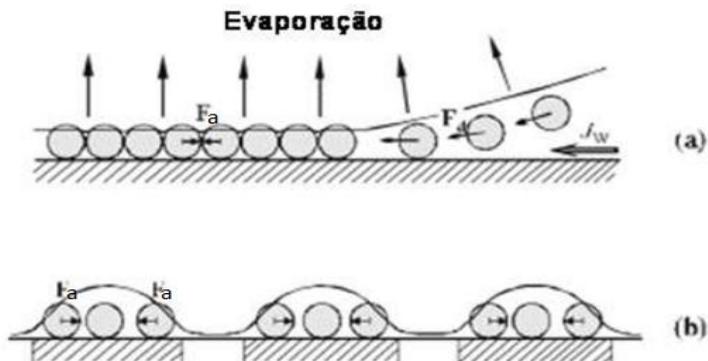


Em alguns casos a fase líquida forma uma ponte de capilaridade entre duas partículas ou corpos, como mostrado na Figura 2. 7. Essa força capilar pode ser atrativa ou repulsiva dependendo do formato da ponte capilar, isto é, ponte côncava ou convexa. A força atrativa neste caso gera uma agregação e consolidação em três dimensões (3D) dos corpos [63].

A força capilar lateral atrativa gera um aglomerado e ordenamento em duas dimensões (2D). A fabricação de camadas 2D formadas por partículas esféricas em solução através da evaporação do líquido é conhecido há vários anos. O ordenamento das partículas em 2D por evaporação passa por dois estágios [63]:

1. Formação de núcleos devido à ação de forças capilares atrativas de imersão.
2. Crescimento de cristal através do fluxo convectivo de partículas causado pela evaporação da água (Figura 2. 8).

Figura 2. 8 - Auto ordenamento de filme coloidal sobre substrato plano. (a) Migração das partículas esféricas devido ao processo de evaporação, onde F_a é a força capilar de imersão entre as partículas capturadas pelo filme fino de líquido. F_d é a força hidrodinâmica que é causada pelo fluxo hidrodinâmico J_w . (b) Ação entre partículas localizadas em um determinado domínio [63].



O ordenamento de partículas sob a ação de forças capilares de imersão e forças de arraste hidrodinâmicas é chamado de ordenamento convectivo. Mono e multicamadas ordenadas de partículas podem ser obtidas controlando-se simplesmente a forma da interface ar/líquido e a taxa de evaporação [64].

Inicialmente as partículas estão envolvidas em um intenso movimento browniano. Com o tempo inicia-se o processo de sedimentação das partículas e a evaporação do líquido (meio dispersante). Ocorre um aumento da concentração das partículas depositadas com o tempo [64].

As partículas de menor tamanho movem-se mais rapidamente que as partículas de maior tamanho [64].

Com relação à concentração de partículas no látex, estudos com 0,25% a 2,50% não mostraram diferenças significativas nos processos de ordenamento, apenas a observação de mais ou menos regiões multicamadas [64].

Existem várias técnicas amplamente utilizadas na fabricação dos cristais, incluindo sedimentação gravitacional, centrifugação, deposição vertical ou inclinada, *spin-coating*, entre outros.

2.1.1.1.5.1 Sedimentação gravitacional

A sedimentação gravitacional ou gravitométrica é o método mais simples e disseminado. Um volume de solução coloidal é confinado em uma área e deixado em repouso. À medida que o líquido evapora, as esferas se auto-ordenam, formando desde cristais com monocamadas de esferas até cristais com centenas de camadas. A quantidade de camadas é controlada pelo volume e diluição do colóide confinado [12].

O alto grau de compactação mais a possibilidade de se obterem grandes áreas são as principais vantagens desse método. A desvantagem está no longo tempo de secagem, que pode durar até uma semana e a baixa reprodutibilidade e dificuldade de controle da espessura do cristal [12].

O mecanismo de ordenação a partir de soluções coloidais não é bem compreendida e, assim, a qualidade dos cristais coloidais não pode ser facilmente controlada. Uma premissa razoável é que a qualidade dos cristais coloidais obtidos por auto ordenamento são fortemente dependentes das forças de interação entre as partículas coloidais. Para interações coloidais, um parâmetro importante é a força iônica da suspensão. A força iônica afeta as forças eletrostáticas entre as partículas coloidais e, em casos extremos, desestabiliza a suspensão coloidal. Isto salienta a possibilidade de que a força iônica pode afetar a qualidade dos cristais coloidais de forma significativa [74].

2.1.1.1.5.2 *Spin-coating*

O processo de *spin-coating* possui quatro diferentes estágios:

- 1) Deposição do fluido de revestimento sobre o substrato, um excesso da quantidade de material requerida é usualmente utilizado;
- 2) Aceleração do substrato até a velocidade de rotação desejada;
- 3) Giro do substrato a uma taxa constante, as forças viscosas do fluido predominam sobre o comportamento do filme (espessura);
- 4) Giro do substrato a uma taxa constante, a evaporação do solvente predomina sobre o comportamento do filme (espessura).

Como a secagem do filme por evaporação se dá a partir da superfície do filme aquoso, a partir de um certo instante, a viscosidade do líquido fica maior na superfície da solução, o que acaba criando uma película sólida na superfície do filme que retarda a evaporação do solvente. Quando essa película sólida se forma antes que o fluxo convectivo, sob ela, cesse por completo, ocorrerá a ruptura do filme. O

padrão e a espessura do cristal formado dependem de um delicado balanço entre as taxas de perda por evaporação e por centrifugação. Por isso, os parâmetros de aceleração, velocidade angular final e tempo de rotação, assim como natureza e viscosidade do solvente, concentração do soluto, além das condições locais de temperatura e umidade são fatores críticos [12].

Em caso de soluções aquosas é necessário tornar a superfície do substrato hidrofílica para que se forme um filme aderente de solução no substrato, impedindo que o colóide seja todo jogado para fora deste. Em superfícies hidrofóbicas o material coloidal não é retido durante o processo de rotação ou não se espalha homogênea sobre o substrato [57].

A grande vantagem desse método é que se consegue obter cristais altamente compactos, de uma ou mais camadas, de maneira rápida, eficiente e altamente reprodutível. Alguns trabalhos reportam a obtenção de máscaras coloidais a partir de auto-ordenamento de nanoesferas poliméricas ou de sílica utilizando a técnica do *spin-coating* [63, 80 e 81].

2.1.1.2 Polímeros intrinsecamente mecanocrômicos

São polímeros que possuem propriedades mecanocrômicas como característica inerente à sua cadeia polimérica. As causas da propriedade mecanocrômica destes materiais está relacionada a mudanças na configuração das cadeias em virtude de estímulo mecânico.

Também chamados de polímeros conjugados, estes materiais possuem extensas regiões de alternância de ligações dupla e simples (ligações conjugadas), que conferem a esses materiais características elétricas e ópticas. Conforme Figura 2. 9 pode-se notar exemplos de polímeros conjugados [16].

Figura 2. 9 - Exemplo de polímeros conjugados [16].



Nas suas formas neutras os polímeros conjugados possuem bandas ópticas proibidas (*band gap*) decorrentes das transições ópticas π - π no espectro visível ou infravermelho próximo. Novas transições ópticas são observadas na oxidação ou redução destes materiais. Desde que o espectro ótico dos polímeros conjugados variam continuamente com o grau de oxidação ou redução, múltiplas cores são possíveis e são comumente observadas em polímeros condutores [1].

Deslocalização eletrônica ou elétrons deslocalizados são elétrons em uma molécula que não estão associados a um único átomo ou a uma ligação covalente. Elétrons deslocalizados são contidos dentro de um orbital que se estende ao longo de vários átomos adjacentes. Classicamente, os elétrons deslocalizados podem ser encontrados em sistemas conjugados de ligações duplas ou sistemas aromáticos.

A absorção de um fóton por um polímero conjugado promove um elétron de um estado fundamental para um estado excitado, que assume a qualidade de quase-partícula e pode ser considerado um par de elétron-buraco. O elétron e o buraco estão unidos, ou seja, não podem se mover independentemente um do outro no meio. Significativamente, no entanto, excítons são considerados capazes de se difundir e, em certas circunstâncias, se dissociar em portadores de cargas livres [56].

São considerados excítons quando fótons incidem em uma espécie semicondutora de um polímero condutor, e um elétron e buraco com spins opostos são criados. É esperado que em um estado fundamental não degenerado de polímero, o elétron e o buraco seriam ligados por sua atração de Coulomb em um único estado excitado [49].

Um par de polarons difere dos excítons onde o elétron excitado e o buraco são separados em cadeias adjacentes, assim com as suas deformações características da cadeia constituindo um polaron positivo

e um polaron negativo vinculados pela atração de Coulomb. Pares polarons são essencialmente excímeros [49].

Seguem exemplos de trabalhos de propriedades intrinsecamente mecanocrômicas em polímeros: polidiacetileno, polianilina e politiofeno.

2.1.1.2.1 Desativação eletrônica de estados excitados

A absorção de um fóton por um polímero conjugado promove um elétron de um estado fundamental para um estado excitado. Os possíveis processos subsequentes de desexcitação podem ocorrer por:

- Transição Intramolecular
 - Transição radioativa (fluorescência);
 - Conversão interna para o estado fundamental (não radioativa);
 - Transição Intersistema cruzado para o coletor tripleto.
 - Envolve uma mudança do spin do elétron, ou seja, uma molécula excitada para o estado singleto tem apenas pares de elétrons com spin antiparalelos é convertida em uma molécula em um estado tripleto excitado possuindo um par de elétrons com spin paralelos. O tempo de vida do estado tripleto é relativamente longo e pode decair radioativamente. A emissão de fótons de estados tripletos é denominada de fosforescência.
- Transição Intermolecular

É a transferência de energia de uma molécula eletronicamente excitada para o estado fundamental de uma molécula de diferente composição química, doador para um receptor (supressor). Um caso típico refere-se à estabilização de plásticos (se uma macromolécula eletronicamente excitada transfere sua energia de excitação para um aditivo).

2.1.1.2.2 Polidiacetileno (PDA)

Mudanças de cor induzidas por estímulo mecânico são observadas em polidiacetilenos (PDA - Figura 2. 10) puros ou dispersos em um substrato suporte. O fenômeno de mudança de cor pode ser observado pela tensão ou cisalhamento do polímero. Um filme

elastomérico de uretano co-diacetileno sofre mudança reversível de cor quando esticado em 250-300%. O filme elastomérico azul não esticado, muda para vermelho ou amarelo dependendo do grau de tensão. O filme resultante vermelho ou amarelo retorna à sua cor azul original quando a tensão for removida. Espectroscopia de absorção visível mostrou que a mudança de cor induzida pela tensão é devida às alterações de ordem-desordem das cadeias conjugadas do PDA dentro dos domínios de segmentos rígidos do elastomero poliuretano [1].

Figura 2. 10 - Exemplo de Polímero Intrinsecamente Mecanocrômico – Polidiacetileno [52]

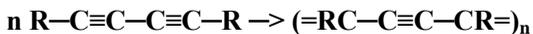


Em recentes trabalhos mostrou-se o mecanocromismo de polidiacetilenos em nanoescala. Estudos de filmes de PDAs em substratos de mica ou óxido de sílica mostram que a ponta de um microscópio de força atômica (AFM) pode ser usado para induzir uma mudança de cor local, demonstrando o mecanocromismo em escala nanométrica. A mudança de cor em nanoescala foi irreversível [1].

O poliacetileno foi o primeiro polímero obtido com propriedades elétricas e ópticas diferenciadas dos demais. Sua descoberta foi no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976, quando um estudante de Shirakawa sintetizava o poliacetileno e acidentalmente utilizou uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Por este motivo foi um dos mais largamente estudados [24].

A polimerização do polidiacetileno é relativamente simples (Figura 2. 11). O monômero diacetileno (ou butadieno) em solução é precipitado lentamente para a obtenção de um sólido. A polimerização em estado sólido é realizada com a exposição do monômero a radiação ultravioleta [51].

Figura 2. 11 - Polimerização do Polidiacetileno [49].



O comportamento térmico do polidiacetileno é bastante interessante, pois a temperaturas um pouco abaixo da temperatura de fusão cristalina T_m , as principais cadeias e cadeias laterais podem sofrer

uma transição conformacional reversível. No entanto, se aquecido acima de T_m a estrutura de cristal único já não pode ser recuperada e uma outra estrutura de estado sólido é obtido [51].

Na Figura 2. 12 pode-se verificar a polimerização do diacetileno com segmentos de eter e urea sob irradiação UV, e mais abaixo Figura 2. 13 a mudança de cor gradual sob diferentes tensões de deformação.

Figura 2. 12 - Polimerização do diacetileno com copoli(eter urea)s, inicializada com radiação UV [52]

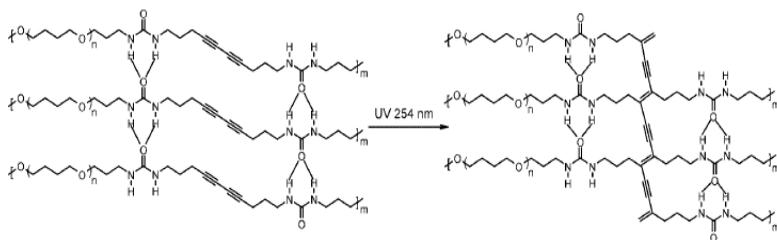
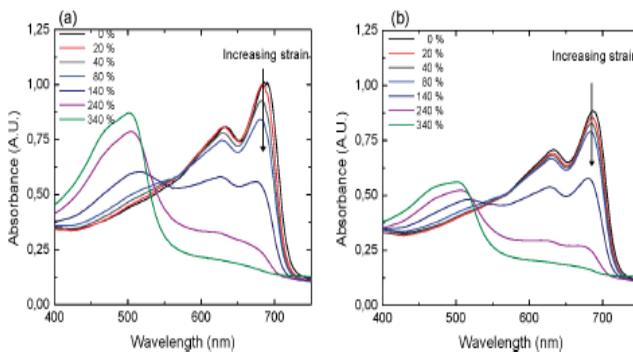


Figura 2. 13 - Espectros de Absorção mostrando a mudança de cor gradual em diferentes tensões, a) luz polarizada verticalmente (paralela ao eixo de deformação e b) luz polarizada horizontalmente (perpendicular ao eixo de deformação) [52].



2.1.1.2.3 Polianilina (PANI)

A PANI (polianilina) é um polímero relativamente fácil de ser sintetizado, e pode ser obtido pelo processo químico ou eletroquímico. Na síntese química, obtém-se o polímero na forma de pó, e no processo eletroquímico na forma de filmes finos. Para o estudo de propriedades físicas e aplicações tecnológicas, a primeira tem sido a mais indicada,

devido à facilidade em se obter filmes sustentáveis com boa resistência mecânica. A forma oxidada da PANI em forma de sal de esmeraldina, pó verde escuro, é insolúvel, porém na forma de base, quando desprotonada tem boa solubilidade em N-metil pirrolidona [21].

Poucos trabalhos têm relatado o efeito mecanocrômico da PANI, porém um deles se destaca pela aparente facilidade de obtenção de um filme através de uma blenda polimérica de PANI/PVC. Nesse contexto são apresentados os efeitos do estresse mecânico na conformação molecular das cadeias da PANI [22] [23].

2.1.1.2.4 Politiofeno (PT)

Polímeros conjugados com extensa deslocalização de elétrons π comportam-se como "metais" orgânicos em seu estado dopado e, como materiais semicondutores em sua neutralidade não dopada. Muitos destes polímeros no seu estado não dopado apresentam forte luminescência na faixa do visível e do infravermelho próximo [26].

Os derivados do politiofeno possuem estas características juntamente com outros polímeros e oligômeros. Alguns destes derivados como os poli(3-hexiltiofeno-2,5-diyl) e o poli(5,8-dioxadeciloxilanthraquinona-1,4-diyl) apresentam propriedade mecanocrômica em função do aumento da pressão do ar (5-11 Gpa), também chamado de piezocromismo [27].

Outro trabalho reportado com o poli(3-alkiltiofeno) é demonstrado, onde a luminescência varia em função do estresse mecânico aplicado, podendo ser um sensor de estresse em polímero [28].

Os politiofenos e seus derivados tem sido utilizados em polímeros diodos emissores de luz (PLED's). E por este motivo possuem valor comercial bastante expressivo.

2.1.1.3 Polímeros extrinsecamente mecanocrômicos

São polímeros que possuem propriedades mecanocrômicas resultantes da introdução de grupos cromóforos (moléculas com propriedades ópticas) covalentemente ou através de misturas físicas.

É interessante notar que a utilização de pequenas moléculas como sensores geralmente sofrem de limitações como, por exemplo, a baixa estabilidade estrutural. Para resolver este e outros problemas, a introdução destas pequenas moléculas dentro de matrizes poliméricas tem se mostrado muito eficiente [4].

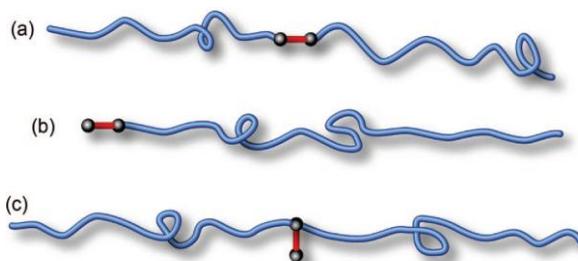
Esta classe de materiais inteligentes pode ser dividida conforme causa ou efeito crômico, conforme abaixo:

- Deformação mecânica provocando alteração na estrutura química do cromóforo. Resultando em alteração de cor (região do visível).
- Deformação mecânica provocando a quebra dos agregados de pigmento (excímeros). Resultando em luminescência sob irradiação UV.

2.1.1.3.1 Mudança de cor – alteração da estrutura química do cromóforo

Em polímeros ligados a cromóforos, foi demonstrado que as ligações entre o cromóforo e a cadeia polimérica são estrategicamente fracas, e sofrem alterações químicas quando forças transferidas da cadeia polimérica atingem o cromóforo [18]. Para maximizar o efeito é necessário que o cromóforo esteja ligado a cadeias poliméricas em ambas as extremidades, conforme mostrado na configuração (a) da Figura 2. 14.

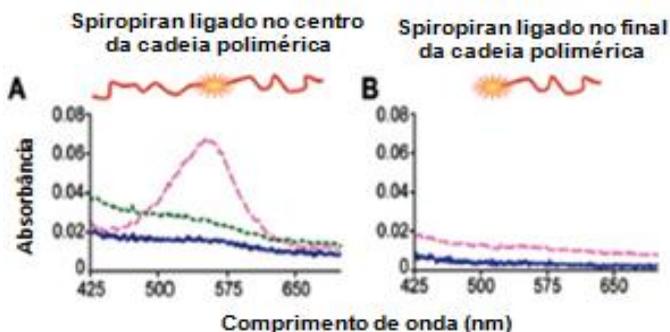
Figura 2. 14 - Esquema de um cromóforo bifuncional (a) e moléculas controladoras contendo um cromóforo ligado no final da cadeia do polímero (b) ou no centro da cadeia (c). O cromóforo está em vermelho para enfatizar [18].



Este método de inserção do cromóforo no centro da cadeia polimérica, com intuito de aumentar sua suscetibilidade quanto a deformações mecânicas, foi demonstrado através do trabalho onde se realizou a bifuncionalização da molécula spiropiran com R-bromo-R-metilpropioniloxi, introduzido durante a polimerização do acrilato de metila para produção de PMA. Uma solução de acetoneitrila com o

cromóforo ligado ao PMA foi submetida a pulsos de ultra-som, e a solução originalmente incolor passou para um rosa visível, indicando a abertura do anel do PMA-SP-PMA. Análise com espectrofotômetro UV-Vis indicou a abertura do anel mecanoquimicamente, e uma nova banda centrada em 550nm, correspondendo à forma aberta do spiropiran, conforme Figura 2. 15 (A). Uma comparação com o spiropiran não funcionalizado, ligado no final da cadeia do PMA foi demonstrado, e nenhuma banda surgiu sob efeito dos pulsos de ultra-som, Figura 2. 15 (B). Após 40 min em temperatura ambiente, a solução voltou a seu estado incolor, demonstrando a reversibilidade do cromóforo (fechamento do anel) [29].

Figura 2. 15 - Espectro de absorção UV-Visível de uma ligação SP no centro da cadeia polimérica (A) e uma ligação SP no final da cadeia polimérica [29].

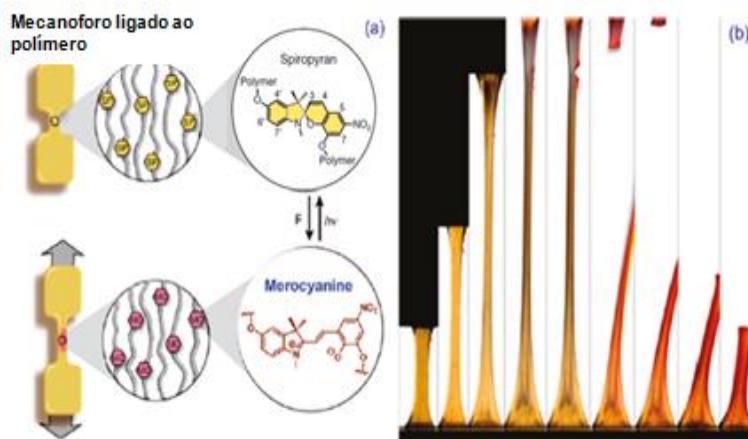


Outro trabalho também demonstrou a eficiente incorporação do cromóforo spiropiran (SP) covalentemente ligado ao PMA. A ligação spiro C-O é o ponto crítico para a ativação induzida mecanicamente, e há muitos possíveis pontos de ligação no spiropiran que diferem na habilidade de transmitir força eficientemente pela junção mostrada na Figura 2. 16 (a). Modelos mecânicos simples indicam que a ligação nos lados opostos, especificamente nas posições 6' e 7, preferencialmente estressam mais a ligação C-O do que a ligação C-C [15].

Após deformação mecânica do filme polimérico o SP se transforma do estado de cadeia fechada para o estado de cadeia aberta *merocyanine* (MC), acompanhado de mudança de cor para vermelho, que é atribuído ao C-O instável, conforme Figura 2. 16 (b). Nota-se que existe um grau de dificuldade de determinar a porcentagem de SP que sofre abertura do anel pelo stress [15].

Na conversão da forma spiropiran para a forma merocianina, conforme Figura 15, pode-se observar uma banda de absorção quando este está ligado no centro da cadeia, ou seja, mais suscetível às forças impostas ao polímero [18].

Figura 2. 16 - Estruturas químicas e amostras de polímero (a) Resposta mecanocrômica hipotética após submissão de força de um cromóforo ligado ao PMA sob tensão. Exposição a luz visível converte o estado merocyanine para o estado original. (b) O polímero mecanocrômico mudando para vermelho sob estresse mecânico [15].



Propriedades mecanocrômicas também foram relatadas em outros trabalhos utilizando o spiropiran como cromóforo, demonstrando sua potencial aplicação em outros polímeros [17][36][37].

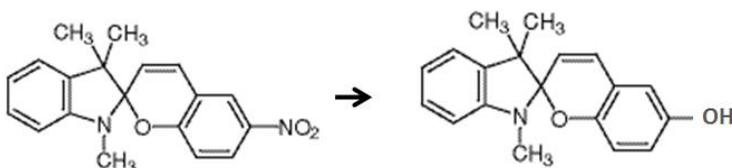
Um elastômero poliuretano termoplástico que sofre mudança irreversível na absorção óptica com uma tensão mecânica aplicada, foi utilizado como um gravador de tensão ou material inteligente. O cromóforo azobenzeno, incorporado covalentemente, sofre isomerização cis-trans quando uma tensão é aplicada. A conversão da forma trans induz um aumento na absorção do comprimento de onda, ou seja, uma mudança de cor. A irreversibilidade permite a retenção da informação de tensão [1].

Outros cromóforos, derivados de perilene e carbazole [41][42][43], também produzem propriedades mecanocrômicas.

2.1.1.3.1 Funcionalização do spiropiran T0366

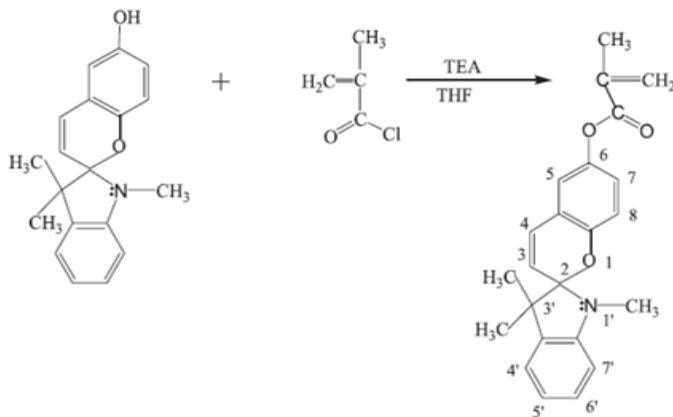
Com base na literatura a molécula de pigmento fotocromico que estiver ligada quimicamente à estrutura polimérica possui uma melhor sensibilidade à tensão mecânica [29]. Com o intuito de obter este efeito é necessária a funcionalização da molécula spiropiran para posterior polimerização com a matriz. Para isso são necessárias duas etapas distintas: substituição de grupo funcional (formação de hidroxispiropiran, Figura 2. 17) e funcionalização com cloreto de metacrilóila, Figura 2. 18.

Figura 2. 17 - Primeira etapa da funcionalização do spiropiran –
Formação hidroxispiropiran



A reação de condensação entre a molécula de spiropiran (modificada na primeira etapa, Figura 2. 17) e o cloreto de metacrilóila em presença de trietilamina, produz um rendimento de 70%. A reação básica é representada na Figura 2. 18. A reação é conduzida sem luz a fim de evitar produtos laterais da forma aberta (MC). O tempo de reação é de 40h para obtenção do máximo rendimento. O excesso de cloreto de metacrilóila é hidrolizado e lavado com água destilada. Traços de hidroxispiropiran, se houver, são removidos por uma solução de 0,1 M de NaOH. A lavagem é mantida até a completa descoloração. O produto oleoso é purificado por cromatografia com Al₂O₃ e eluído com uma mistura 50/50 de diclorometano e éter de petróleo. A purificação do composto é bastante tediosa, e uma parte do produto é irreversivelmente absorvida pela sílica, causando uma redução do rendimento [59].

Figura 2. 18 - Segunda etapa da funcionalização do spiropiran



2.1.1.3.2 Luminescência sob irradiação UV – quebra de agregados de pigmento

Esta classe de cromóforos tem como causa do efeito crômico a formação de agregados de pigmento ou também chamados excímeros. A molécula de cromóforo, geralmente compostas por anéis benzênicos, não possui atração em seu estado fundamental de energia. Porém quando ocorre a excitação da molécula, ocorre uma atração entre as mesmas, formando aglomerados destes pigmentos. O cromóforo em seu estado fundamental possui uma espectro de emissão diferente da sua forma excímero. A deformação mecânica imposta neste material fará a dissociação dos agregados de pigmento, e conseqüentemente a alteração no espectro de emissão.

Os pigmentos mais comuns que possuem as características acima, que já demonstraram algum efeito mecanocrômico são os OPV's (Oligo(p-fenileno vinileno) e o BBS ((Bis(benzoxazolil)stilbeno). Conforme literatura eles podem ser introduzidos em matrizes poliméricas por mistura física [25, 31-35, 38-43, 49] ou também por ligação química com o meio polimérico [34].

O cromóforo BBS tem sido empregado geralmente como branqueador óptico em diversos utensílios e fibras poliméricas. BBS é considerado um bom aditivo devido a sua boa dispersibilidade na maioria dos polímeros [39].

Da mesma forma que os derivados do politiofeno, os OPV's também possuem aplicações na construção dos pLED's (*Polymeric*

Light Emission Diode) e de células fotovoltaicas (transformação de energia solar em elétrica), e por isso possuem valor comercial bastante expressivo. Mesmo que para a função mecanocrômica sejam utilizadas quantidades muito pequenas (<2% em massa), alguns trabalhos demonstram sua viabilidade de síntese, se tonando, portanto uma possibilidade interessante [31-35].

Os agregados de pigmento aumentam com o aumento da temperatura e com o aumento de concentração do pigmento [34].

O pigmento BBS tem a desvantagem de uma menor variação no espectro de emissão, 50nm, (excímero/cromóforo isolado) quando comparado aos OPV's, 140nm. Porém seu baixo custo em comparação aos OPV's o tornam atrativo para melhor investigação, sendo utilizado no presente trabalho de mestrado.

2.1.1.3.2.1 OPV (Oligo(p-fenileno vinileno))

O uso de força mecânica para dissociar agregados de pigmento como o ciano oligo(p-fenilene vinilene) (OPV), resultando em um mudança na fotoluminescência tem sido utilizado em polietileno de baixa densidade (LLDPE). Esses agregados formam excímeros (dímero excitado no qual ocorre uma emissão de luz). Estes agregados foram utilizados no intumescimento de filmes de polietileno de baixa densidade em soluções de tolueno ou clorofórmio com OPV em várias concentrações e temperaturas elevadas para tingir o LLDPE. Os filmes resultantes mostraram espectro de fotoluminescência que indica a presença de concentrações de agregados de excímero de pigmento [25].

Também se utiliza OPV's na obtenção de filme com propriedades mecanocrômicas pelo processo de extrusão com PE com várias cristalinidades. Em resumo, a mistura demonstrou mudança de cor após deformação e a habilidade do polímero de quebrar os agregados de pigmento, como consequência da influência de três parâmetros importantes: tamanho dos agregados de pigmento, cristalinidade do polímero e taxa de tensão aplicada [30].

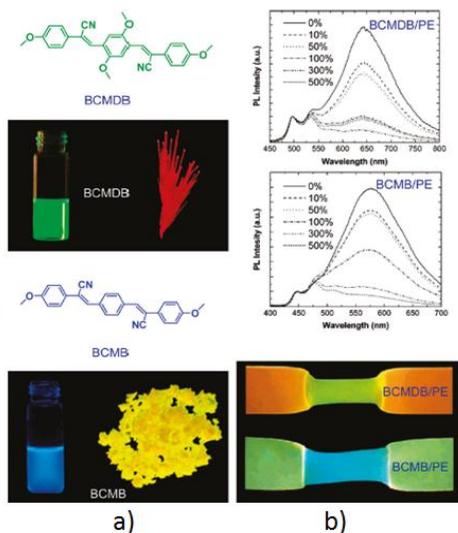
Quando não se observa a banda do monômero, supõe-se que todo o pigmento se agregou em excímero. Isto ocorre quando existe uma baixa cristalinidade do polímero, podendo haver então uma alta mobilidade translacional e facilidade de agregação. Para se ter uma máxima resposta mecanocrômica são necessários: agregados pequenos, a presença de cristais de morfologia lamelar e uma baixa taxa de tensão [34].

A habilidade de quebrar os agregados sob deformação foi primeiramente relatado no processo de deformação plástica de cristais de PE, especificamente em arranjos de morfologia lamelar. A deformação elástica, que envolve primeiramente a extensão das cadeias na região amorfa, aparentemente tem pouco efeito na dispersão dos agregados de pigmento. A taxa de tensão aplicada influencia na dispersão dos agregados. No PE, a uma taxa de tensão de $0,1s^{-1}$, a amostra rompe antes da dispersão dos agregados. Já uma taxa menor $5 \times 10^{-5}s$ propiciou uma dispersão total dos agregados [34].

Para aumentar a suscetibilidade dos agregados de pigmento frente a deformações mecânicas, investigou-se a possibilidade de introdução via ligação química de OPV's em PU. O efeito elastomérico da deformação de PU/OPV demonstrou reversibilidade do efeito óptico gerado devido à sua ligação química nas regiões elásticas [34].

Na Figura 2. 19 são apresentados: a) figuras das estruturas moleculares, soluções de pigmento em clorofórmio e cristal BCMDB e BCMB, e b) espectros de luminescência do filme da mistura de LLDPE e 0,18% em massa de BCMDB e 0,20% em massa de BCMB esticado em temperatura ambiente e deformação de 500% [32].

Figura 2. 19 – Gráficos de alteração de cor sob diferentes defromações. Fotos tiradas sob excitação com lâmpada de luz UV de 365nm [32].



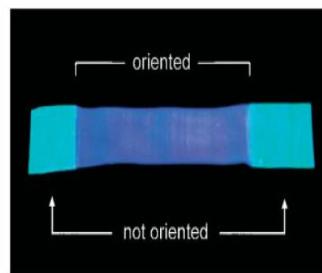
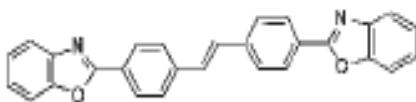
2.1.1.3.2.2 BBS (Bis(benzoxazolil)stilbeno)

O pigmento luminescente Bis(benzoxazolil)stilbeno (BBS) apresenta mecanocromismo quando introduzido em pequenas quantidades (0,02-0,2% em massa) dentro de matrizes poliméricas. Em concentrações acima de 0,05% em massa confere ao filme uma luminescência verde. Sob estresse mecânico a reorganização do polímero quebra os agregados com alta eficiência com emissão azul do cromóforo isolado excitado [38].

O trabalho utilizando BBS dentro de um polímero biodegradável PBS (poli(1,4-butileno succinato)) explorou a formação do filme por resfriamento lento e resfriamento rápido. Resumidamente, o BBS foi misturado ao PBS em 0,02-0,2% em massa, a 200°C, e em seguida foi moído e prensado com uma chapa de alumínio a 200°C por 3 minutos. O resfriamento foi realizado a temperatura ambiente ou por imersão em banho de gelo [38].

Outros trabalhos também demonstram que o BBS exibe propriedades mecanocrômicas quando introduzido em matrizes poliméricas, como PE (Polietileno) e PP (Polipropileno) em quantidades pequenas 0,2-0,5% em massa, conforme Figura 2. 20 [39][40].

Figura 2. 20 - Figura da estrutura molecular do BBS (esquerda) e foto do filme orientado e não orientado de PP/BBS-0,5% em massa (direita) [39].



O BBS é largamente utilizado em polímeros e têxteis como branqueador óptico e se tornou uma alternativa de baixo custo na obtenção de um material polimérico com propriedades mecanocrômicas [38].

Cabe ressaltar que a diferença básica entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula e na solubilidade no meio em que é

inserido. Os pigmentos possuem, em geral, tamanho de partícula maior e são insolúveis no polímero, enquanto que corantes são moléculas solúveis no polímero [90]. De acordo com sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, e pelo uso do termo dispersão em matrizes poliméricas, trataremos o BBS como pigmento [38-39].

2.1.1.3.2.2.1 Formação de excímeros

Um excímero consiste num par de moléculas idênticas onde suas interações são repulsivas em seu estado fundamental, mas se tornam atrativas se uma das moléculas está excitada. Por causa da distância relativamente grande entre as moléculas apenas os elétrons mais fracamente ligados estão envolvidos [49].

Em filmes de polímeros a formação de excímeros (excímeros estático) decorre das restrições estruturais das cadeias poliméricas. Neste caso, os excímeros estáticos resultantes são muito sensíveis a agregados de cromóforo e, como esperado, a qualquer variação na distribuição espacial e alinhamento local das moléculas [38].

Na aplicação de uma deformação mecânica ao filme, a mistura induzida entre as duas fases promove a ruptura da estrutura supramolecular (excímero) do pigmento levando a uma mudança nas propriedades do material e conseqüente emissão das moléculas isoladas [38].

As principais diferenças entre excímero e molécula em seu estado fundamental:

- Excímeros emitem em baixas frequências (altos comprimentos de onda) quando comparado à molécula em seu estado fundamental;
- O tempo de vida médio do estado excitado excímero é tipicamente significativamente menor que do monômero.

O resfriamento rápido (banho de gelo) evita a formação de grandes agregados de excímero, porém ocorre uma diminuição teórica da cristalinidade do polímero. Ou seja, resfriamento rápido: agregados menores; resfriamento lento: agregados maiores [38].

Com o aumento da concentração a estabilidade dos agregados contra deformação mecânica aumenta significativamente. Concentrações mais baixas tornam a matriz polimérica mais sensível a deformações mecânicas (0,05-0,1% em massa). Em altas temperaturas ocorre a dissociação dos excímeros [38].

O processo de agregação continua por meses, causada pelo processo de agregação termodinamicamente favorecido entre as moléculas de pigmento.

2.1.2 Piezocromismo em polímeros

Apenas como informação complementar, algumas definições diferentes entre si são encontradas para esta propriedade de materiais poliméricos, que pode também ser considerado mecanocromismo.

De acordo com Bouas-Laurent e Durr (IUPAC (*Thechnical Report – Organic Photochromism*)), “piezocromismo é o fenômeno observado em materiais onde ocorre uma grande mudança de cor devido a uma moagem mecânica. A cor induzida reverte à sua coloração original quando os cristais fraturados são mantidos no escuro ou dissolvidos em um solvente orgânico” [80].

Para Jenekhe e Kiserow, piezocromismo é a denominação utilizada para a mudança de cor por uma compressão em altas pressões. Neste caso, a maior motivação para o estudo deste fenômeno é a busca de informações sobre a influência da interação entre as cadeias na estrutura eletrônica e nas propriedades ópticas dos materiais poliméricos. Dois tipos de mecanismos para os polímeros piezocrômicos são encontrados na literatura. O primeiro é um material sólido polimórfico que possui uma fase a pressão ambiente e outra fase em pressão mais alta. Neste caso a pressão induzida muda a geometria molecular e/ou as interações intermoleculares, facilitando a variação nas propriedades ópticas. O segundo mecanismo está relacionado às ligações π e sigma de vários polímeros piezocrômicos [1].

2.1.3 Ensaios de desempenho em fenômenos cromogênicos

2.1.3.1 Fadiga

Os fenômenos crômicos aqui descritos são processos onde reações paralelas podem ocorrer. A perda de desempenho com o tempo, devida à degradação química do material é chamada de fadiga. Normalmente, a principal causa de danos nos materiais que exibem fenômenos cromogênicos é a oxidação [80].

2.1.3.2 Número de ciclos

O número de ciclos que um sistema pode sofrer sob condições bem definidas (solução, matriz, concentração, temperatura) é um importante parâmetro experimental. Em um ciclo, um sistema A é transformado (fotoquimicamente) em um sistema B que retorna para A (termicamente ou fotoquimicamente); os termos “mudança e desligar” são utilizados [80].

2.1.3.3 Ciclabilidade (Z50)

É o número de ciclos necessários para reduzir a absorvância inicial no comprimento de onda específico em 50% [80].

2.1.3.4 Tempo de meia vida ($T_{1/2}$)

$T_{1/2}$ é o tempo necessário para o branqueamento térmico atinja metade da absorvância da forma colorida em um comprimento de onda específico durante um ciclo [80].

2.2 DISPOSITIVOS DE VIZUALIZAÇÃO DE APERTO EM PARAFUSOS

Conforme já comentado, a utilização de componentes de fixação como parafusos em equipamentos e utensílios em geral, preocupa cada vez mais as empresas que zelam pela qualidade e segurança de seus produtos, pela garantia de taxas zero de falha de aperto desses componentes.

Com isso existe uma grande motivação na identificação de uma técnica rápida e eficiente de visualização de aperto ideal nestes componentes.

Em pesquisa realizada em patentes japonesas, pode-se identificar vários dispositivos de aperto ideal em parafusos, conforme os exemplos a seguir:

- 1) Uma arruela usada como meio de troca de cor, na forma de um anel, dotado de um material sensível à pressão que muda de cor quando é pressionado. A arruela é inserida na haste do parafuso, e quando o parafuso é parafusado, a arruela é pressionada pela cabeça do parafuso

que, na continuidade da ação de parafusar, dá-se a troca de cor da arruela [53].

2) Arruela que clareia em uma condição temporária de aperto de um parafuso e uma porca. A arruela compreende um terminal em sua periferia e é dotado de uma cor própria para indicar que a porca está apertada. O terminal é então removido quando a porca está bem apertada. Caso a cor do terminal se mantenha, tem-se uma indicação de condição de não aperto ou não conformidade [46].

3) Cobertura para detectar afrouxamento de parafuso, capaz de detectar tal situação em um parafuso ou parafuso com porca, através de variação de cor. São detectados até mesmo pequenos afrouxamentos através da evolução da cor. A cobertura compreende microcápsulas que encapsulam líquidos visíveis, uma resina endurecedora, e um material de carga formado na porção de aperto do parafuso [47].

4) Método capaz de detectar visualmente uma pressão de aperto quando montado na face de instalação de um equipamento. Uma folha de detecção de pressão é inserida entre um equipamento e a face de instalação, sobre uma placa elástica. Ao se apertar o parafuso, a placa é comprimida e a porção de enchimento incha e deforma por compressão a parte do equipamento com a folha, que descolore sob a pressão. A parte descolorida é confirmada visualmente ou por um sensor óptico para detectar a pressão do equipamento e da face de instalação [48].

5) Arruela que se caracteriza pelo fato de que uma pressão de aperto é aplicada e uma faixa de cor codificada em relação a uma pluralidade de faixas de pressão. Um método que determina o estado óbvio quando o aperto é insuficiente, ou há falha no aperto, que pode ser resolvido ao se utilizar a arruela [50].

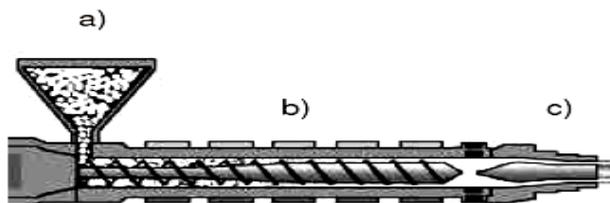
6) Método e dispositivo de aperto para confirmar visualmente o aperto de um parafuso, que ao se apertar o componente, que tem um filme colorido com uma tinta sensível à pressão, aplica-se um torque, e tem-se a coloração do filme [58].

2.3 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

2.3.1 Extrusão

O método de processamento usado em maior escala pelas indústrias de transformação é a extrusão. A extrusora é basicamente um sistema de bombeamento para fluidos viscosos. É composta de uma rosca sem fim dentro de um cilindro, também chamado de canhão, e um cabeçote com uma matriz, Figura 2. 21. Ela tem diversas zonas de aquecimento ao longo da rosca e no cabeçote que contém a matriz. A rosca pode ter diversas zonas: transporte, mistura e dosagem. O seu desempenho depende do seu desenho. Uma das principais características da rosca é o chamado L/D (L = comprimento da rosca e D = diâmetro). Quanto maior o L/D , maior será o tempo de residência e a ação de mistura. As roscas são projetadas especificamente para cada tipo de material e de produto. Como exemplo roscas projetadas para polímeros semicristalinos possuem L/D maior que para polímeros amorfos, por ser necessária maior quantidade de calor para fundir um material semicristalino quando comparado com um material amorfo, resultando na necessidade de um maior tempo de residência do polímero na extrusora [61].

Figura 2. 21 - Esquema simplificado de uma extrusora mono-roasca: a) alimentação, b) rosca e canhão e c) cabeçote e matriz [55].



A extrusão é usada para produzir semi-acabados, como compostos na forma de *pellets* ou chapas, ou acabados, como: perfis, “espaguetes”, tubos, revestimentos de cabos, etc. A extrusão pode ser associada a um processo de sopro, à laminação de filmes finos ou à extrusão de tubos com a sua expansão por ar comprimido. Também existem as extrusoras de duas roscas, extrusora dupla-roasca, que são muito usadas quando o processo de mistura precisa ser mais eficiente. A extrusão é um dos métodos de processamento mais usados em todo o mundo e existe um grande número de desenhos diferentes de equipamentos e de roscas [55].

Basicamente o processamento por extrusão consiste em alimentar na parte inicial da rosca o material sólido; na maioria das vezes ele já vem misturado com os componentes da formulação ou com um *master-batch*. Durante o processo de mistura a resina polimérica já é submetida a esforços mecânicos e ao cisalhamento. Depois da alimentação, o material se aquece, pelo efeito simultâneo do cisalhamento e do aquecimento do canhão, até o ponto onde a sua viscosidade é suficiente para ele ser transportado pela rosca (para materiais de alto grau de cristalinidade considera-se o ponto de fusão). O transporte e a fluidez do material dentro da extrusora vão depender da temperatura, da velocidade de rotação e do desenho da rosca. Ao sair da matriz no cabeçote, de um modo geral, o material é resfriado em um banho de água. No caso de *pellets*, o “espaguete” primeiro é resfriado para depois passar por um picotador. Nas grandes extrusoras usadas para peletização de polímero virgem, o material fundido é picotado diretamente na saída da matriz e sob um fluxo de água (processo chamado de “corte na cabeça”). Na produção de materiais acabados também é feito o resfriamento, com banho de água ou com ar comprimido. O tempo de residência dentro da extrusora, ou seja o tempo que o material estará sujeito a estes esforços, dependerá do L/D, do perfil da rosca e da velocidade de rotação da rosca. Neste tipo de processamento o material polimérico pode sofrer degradação por efeito de aquecimento e cisalhamento dentro do canhão ou no picotador.

Na extrusão e sopro o material é extrudado na forma de um tubo (chamado de *parison*) que é inflado com ar quente dentro de um molde bipartido. Este método é usado para produzir embalagens de cosméticos e reservatórios de água para automóveis, por exemplo. Nesta categoria de processo também se enquadra o sopro de filmes finos, onde um tubo extrudado é inflado com ar a alta pressão de modo a expandir mais de 500% em direção circular sofrendo uma orientação direcionada. A orientação provoca o alinhamento das cadeias poliméricas e um aumento do grau de cristalinidade. Esse alinhamento pode provocar a migração dos aditivos ou das cargas [55].

2.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica abordando-se os assuntos relacionados ao presente trabalho. Conclui-se que a viabilidade do uso de materiais poliméricos como sensores de deformação mecânica foi demonstrada na última década. Três metodologias totalmente diferentes, com mecanismos de efeito crômico

distintos foram observadas. Com isso e considerando a extensão das técnicas, foram identificadas duas metodologias para estudo neste presente trabalho. Apesar dos avanços recentes na obtenção de materiais poliméricos com características mecanocrômicas, algumas destas tecnologias sofrem restrições tecnológicas, como a necessidade de melhor entendimento dos fenômenos envolvidos, e o custo da matéria-prima. O uso de cristais fotônicos para a obtenção de propriedades crômicas tem um potencial promissor que envolve o domínio das propriedades dos materiais envolvidos e da evaporação dos voláteis durante a formação de filme. O emprego de um pigmento luminescente como sensor de deformação mecânica em polímeros, BBS, ainda não foi totalmente investigado. A possibilidade de explorar diferentes matrizes poliméricas, com diferentes graus de cristalinidade e propriedades de alongamento, bem como a interferência dos tipos de processamento na formação de agregados de pigmento, possibilitando a obtenção de agregados que possam ser quebrados por deformação mecânica, pode possibilitar o uso deste sensor de deformação em matrizes poliméricas e aplicações variadas.

3. DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA, EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E CARACTERIZAÇÕES

Este capítulo encontra-se dividido em três partes. As duas primeiras correspondem à descrição do sistema de organização dos experimentos, a relação de reagentes e equipamentos utilizados e a descrição do processo de obtenção de filmes mecanocrômicos nas duas vias selecionadas (cristais fotônicos e formação de excímero). A terceira parte corresponde à caracterização dos produtos obtidos por estas duas vias.

3.1 DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA, REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS - CRISTAIS FOTÔNICOS

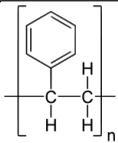
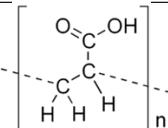
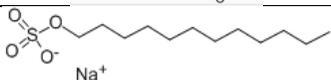
A seguir são apresentados os reagentes e equipamentos utilizados, a descrição da obtenção do látex, a estimativa da T_g via concentração de monômeros e obtenção dos filmes poliméricos.

3.1.1 Reagentes

Todos os reagentes aqui descritos foram utilizados como recebidos. O monômero estireno foi fornecido pela Termotécnica Ltda., adquirido pela Innova S.A., com grau de pureza superior a 99,5%, contendo o inibidor p-ter-butilcatecol na concentração de 12 ppm. O monômero acrilato de butila e ácido acrílico foram adquiridos pela Água Química. O tensoativo aniônico foi o SLS (lauril sulfato de sódio) ultrapuro, da marca Nuclear e o iniciador APS (persulfato de amônia) grau analítico (P.A.) da marca Vetec. A solução de nanopartículas de sílica (34% em massa) foi adquirida pela Eka Chemical (Bindzil 2034 di). O agente reticulador tri(propileno glicol diacrilato) (TPA), grau de pureza superior a 90% foi adquirido pela TCI Chemical. Com a finalidade de manter a atmosfera da reação de polimerização inerte, foi utilizado nitrogênio gasoso, fornecido pela empresa Oxilar. O ácido sulfúrico grau analítico (P.A.) da marca Synth e o peróxido de hidrogênio (P.A.) da marca Nuclear.

A Tabela 3.1.1 contém as informações de estrutura molecular dos reagentes utilizados e polímeros sintetizados neste sistema reacional.

Tabela 3.1. 1 - Estrutura molecular dos polímeros e reagentes utilizados.

Polímero	Estrutura Molecular
Poliestireno (PS)	
Poliacrilato de butila (PBA)	$-[\text{CH}_2-\text{CH}]_n-$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Poliácido acrílico (PAA)	
Persulfato de amônia (APS)	
Lauril sulfato de sódio (SLS)	
Tripropileno glicol diacrilato (TPA)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\text{O}(\text{C})=\text{CH}_2$
Sílica em solução	SiO_2

3.1.2 Equipamentos

A unidade experimental utilizada neste trabalho está alocada no Laboratório de Controle de Processos (LCP), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Foi utilizado um reator do tipo batelada, encamisado, agitado, construído em vidro de borossilicato, sem chicanas internas e volume de 500ml. A tampa do reator possui orifícios para as conexões necessárias para o condensador, da haste do agitador, um orifício que possui um tubo de vidro por onde é injetado nitrogênio a fim de tornar o meio reacional livre de oxigênio, inibidor da polimerização, além de mais um orifício que permite acesso ao meio reacional para a alimentação dos

reagentes e a realização de amostragens. A agitação é realizada por um impelidor do tipo hélice tripla com diâmetro total de 60 mm acoplado a um tacômetro digital conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv. O controle de temperatura é realizado por meio de dois banhos termocriostáticos modelo MQBTC99-20, da marca Microquímica Equipamentos Ltda. A água do banho circula em sistema fechado através de mangueiras conectadas à entrada e saída da camisa do reator, sendo um banho de água gelada para o condensador e um banho com água quente para a camisa do reator. Na Figura 3.1.1 é possível observar o aparato utilizado na obtenção do látex polimérico.

Figura 3.1. 1 - Aparato utilizado na obtenção do látex polimérico.



3.1.3 Obtenção do látex

A reação de polimerização por emulsão foi conduzida para a obtenção de nanoesferas poliméricas. Inicialmente foram preparadas duas soluções, uma contendo água e SLS e outra contendo apenas os monômeros (estireno, acrilato de butila e ácido acrílico). A quantidade de SLS para todas as reações foi mantida constante, sendo de 0,05g dissolvidos em água. As duas soluções foram adicionadas ao reator, onde foi introduzido nitrogênio por 30 minutos, para inertização do meio. Após o período de purgação foi aquecido o reator a 75°C e adicionada uma solução de água com 0,5g de APS, deixando a reação

com agitação constante por duas horas. A quantidade total de água no reator foi de 130ml. Após esse período uma segunda adição foi realizada. Duas soluções foram adicionadas por gotejamento, uma solução contendo os três monômeros e outra solução contendo 10ml de água mais 0,2g de iniciador (APS). Após o término da segunda adição a reação prosseguiu por mais algumas horas. A Figura 3.1.2 apresenta o esquema representativo do processo de polimerização em emulsão descrito acima e a Tabela 3.1. 2 a listagem dos experimentos realizados.

Figura 3.1. 2 – Esquema representativo do processo de polimerização em emulsão.

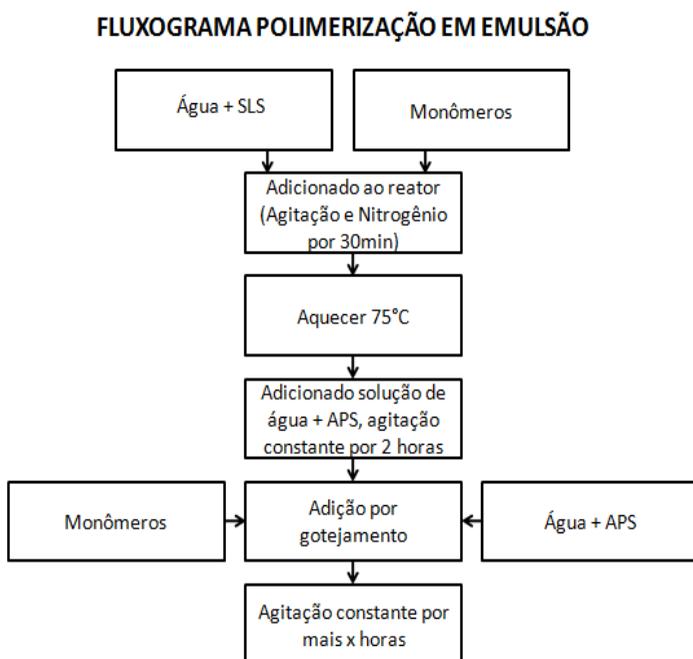


Tabela 3.1. 2 - Listagem dos experimentos

Látex	Exp. Data	% Monômeros^a	Agitação (RPM)	Tempo reação
01	28/04/11	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	330-420	14h
02	22/11/11	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	330-420	14h
03	12/12/11	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	330-420	14h
04	02/02/12	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	340	14h
05	23/02/12	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	360	7h
06	24/02/12	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	350	7h
07	23/04/12	47,2% Est. 47,2% BA 5,6% AA	350	7h
08	25/04/12	50% Est. 50% BA	360	7h
09	27/04/12	57,8% Est. 36,6% BA 5,6% AA	350	7h
10	02/05/12	61,2% Est. 38,2% BA	350	7h

^a Percentual de monômeros corresponde ao somatório das duas alimentações (alimentação inicial mais alimentação por gotejamento)

3.1.3.1 Estimativa da T_g pela concentração de monômeros (estireno/acrilato de butila)

A temperatura de transição vítrea (T_g), que é a temperatura onde se inicia a mobilidade das cadeias da fase amorfa, conforme o grau de cristalinidade do polímero ou copolímero, dita muitas das propriedades físicas do material. Para látex, onde o polímero ou copolímero se encontra em solução, a T_g aliada à parcial ou total solubilidade do (poli(acrilato de butila) e do poli(ácido acrílico)) no seu meio solvente (água), pode afetar ainda mais as suas propriedades, como sua morfologia (esférica) e sua susceptibilidade em formar filme (coagular).

Em meio à complexidade de variáveis que afetam as propriedades poliméricas em copolimerizações, modelos que permitem a predição se tornam ferramentas indispensáveis para evitar o árduo trabalho que por muitas vezes já foi desenvolvido e comprovado. A predição da T_g em copolímero de estireno e acrilato de butila para polimerizações em emulsão foi encontrada na literatura. Conforme a Eq. 05 indica, a T_g para o copolímero w (estireno e acrilato de butila) pode ser predita com a simples variação da concentração mássica de acrilato de butila (w_{BuA}) [71].

$$T_g w(K) = 380 - 162,4w_{BuA} \quad \text{Eq. 05}$$

Com isso pode-se determinar a concentração de acrilato de butila ideal para uma T_g desejável de 20°C e 44°C, e verificar a variação desta escolha na propriedade de auto-ordenamento das nanoesferas, no intuito de evitar a coagulação das mesmas. Lembrando que no sistema descrito neste trabalho são utilizados três monômeros para a elaboração de nanoesferas com propriedades elásticas e com resistência mecânica. Foi realizada a avaliação da T_g utilizando a equação 05 nas reações com e sem o monômero ácido acrílico. Os valores da T_g são comparados com resultados reais via DSC e apresentados no Capítulo 4.

3.1.4 Obtenção dos filmes poliméricos

A obtenção dos filmes poliméricos foi realizada através de dois procedimentos, o primeiro consiste na elaboração do material e o segundo na elaboração do método de ordenamento. A elaboração do material consiste em alguns casos na mistura do látex mais a solução de sílica (10% em massa) e o reticulador TPA (2% em massa). A mistura obtida dos reagentes com o látex é submetida à agitação magnética por 5

minutos, e logo depois dispersa ultrasonicamente por meio de sonda ultrasônica (Sonic Dismembrator Model 500 - Fisher Scientific) variando a amplitude de ultrassom de 10 a 50%. A sílica tem por objetivo “sustentar” as nanopartículas “moles” e evitar a coalescência das mesmas [2]. Finalmente o filme é obtido por meio de deposição gravitacional ou *spin-coating*.

A deposição gravitacional consiste em depositar o látex em superfície “plana” em atmosfera “controlada”, para a evaporação da água em tempo e condições (temperatura e umidade) propícias ao ordenamento das nanoesferas poliméricas na superfície do substrato, sem a coagulação das mesmas (ruptura da membrana hidrofílica). A Tabela 3.1. 3 descreve as condições experimentais de obtenção dos filmes através da deposição gravitacional.

Tabela 3.1. 3 - Condições experimentais utilizadas para obtenção dos filmes por deposição gravitacional.

Exp.	Látex	Sílica + TPA	Massa de látex	Temperatura	Tempo aproximado de evaporação
01-A	01	-	10g	21°C	3 dias
02-A	02	-	10g	21°C	3 dias
03-A	03	-	10g	21°C	3 dias
04-A	04	-	10g	21°C	3 dias
05-A	05	-	10g	21°C	3 dias
06-A	06	-	10g	21°C	3 dias
07-A	07	-	10g	21°C	3 dias
08-A	08	-	10g	21°C	3 dias
09-A	01	X	10g	21°C	3 dias
10-A	02	X	10g	21°C	3 dias
11-A	03	X	10g	21°C	3 dias
12-A	04	X	10g	21°C	3 dias
13-A	05	X	10g	21°C	3 dias
14-A	06	X	10g	21°C	3 dias
15-A	07	X	10g	21°C	3 dias
16-A	08	X	10g	21°C	3 dias

Spin-coating é um procedimento utilizado para obter filmes em substratos planos pela ação da força centrífuga. Simplificadamente, uma quantidade em excesso de uma solução é aplicada sobre um substrato, que é rotacionado em alta velocidade, a fim de espalhar o líquido sobre o substrato, obtendo-se um filme de espessura uniforme. A rotação é mantida até que a espessura desejada do filme seja obtida. A espessura do filme depende também da concentração da solução e do solvente. O equipamento utilizado neste procedimento é um disco giratório ou *spin-coater* (marca: Laurell, modelo: WS-400B-6NPP/LITE/10K). A Tabela 3.1. 4 descreve as condições experimentais para obtenção de filmes por *spin-coating*.

Tabela 3.1. 4 - Condições experimentais utilizadas para obtenção de filmes por *spin-coating*.

Exp.	Látex	1° Estágio	2° Estágio
01-B	07	2 min, 1000 rpm	20 seg, 4000 rpm
02-B	08	2 min, 1000 rpm	20 seg, 4000 rpm
03-B	09	2 min, 1000 rpm	20 seg, 4000 rpm
04-B	10	2 min, 4000 rpm	20 seg, 4000 rpm
05-B	07	2 min, 4000 rpm	-
06-B	08	2 min, 4000 rpm	-
07-B	09	2 min, 4000 rpm	-
08-B	10	2 min, 4000 rpm	-
09-B	07	2 min, 500 rpm	20 seg, 1000 rpm
10-B	08	2 min, 500 rpm	20 seg, 1000 rpm
11-B	09	2 min, 500 rpm	20 seg, 1000 rpm
12-B	10	2 min, 500 rpm	20 seg, 1000 rpm

Para melhorar a aderência do látex ao substrato foi utilizado um procedimento adicional de hidrofilição das placas de vidro via tratamento químico com uma solução contendo 70% de ácido sulfúrico concentrado e 30% de peróxido de hidrogênio [57].

3.2 DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA, REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS – FORMAÇÃO DE EXCÍMERO

A seguir são apresentados o sistema de organização dos experimentos, reagentes e equipamentos utilizados na obtenção dos filmes poliméricos.

3.2.1 Sistema de organização dos experimentos

Nesta etapa do trabalho os experimentos foram conduzidos utilizando-se os excímeros como indicadores de tensão mecânica. Para tal, realizou-se a mistura física dos pigmentos com as matrizes poliméricas.

Inicialmente, a mistura física do pigmento com a matriz polimérica foi realizada nas temperaturas de fusão dos respectivos polímeros, que podem ser encontradas na folha de dados dos mesmos (PEAD 125-135°C, EVA 86°C e PP temperatura de amolecimento vicat 153°C), do Anexo A. Paralelamente, avaliou-se a influência das variáveis de processo (concentração de pigmento; taxa de tensão aplicada; cristalinidade do polímero; temperatura de processamento) na formação dos agregados de pigmento (excímeros), assim como na quebra mecânica dos mesmos.

As matrizes poliméricas foram escolhidas com base na literatura, no que se refere ao uso de excímeros como indicador mecanocrômico (PE [30], PP [38,39]) e com base na idéia de um indicador de deformação mecânica na temperatura ambiente. Neste caso foi escolhida a matriz elastomérica EVA. O objetivo foi testar as matrizes poliméricas escolhidas, e identificar se nas condições estudadas este pigmento possui indicador de deformação mecânica. Com isso, também sugerir novas variáveis e matrizes para estudos futuros. A Tabela 3.2.1 nos mostra a relação dos experimentos realizados e abaixo uma legenda da tabela:

Tabela 3.2. 1 - Sistema de organização dos experimentos (extrusões e filmes)

Amostra	Polímero	% BBS	T1	T2	T3	Res 1	T4	Res 2
01	EVA	0,1 (Com.)	143°C	145°C	149°C	Lento	150°C	Lento
02	EVA	0,3 (Com.)	143°C	145°C	149°C	Lento	150°C	Lento
03	EVA	0,5 (Com.)	143°C	145°C	149°C	Lento	150°C	Lento
04	PP	0,2 (Com.)	167°C	174°C	178°C	Lento	180°C	Lento
05	PP	0,3 (Com.)	167°C	174°C	178°C	Lento	180°C	Lento
06	PP	0,5 (Com.)	167°C	174°C	178°C	Lento	180°C	Lento
07	PEAD	0,2 (Com.)	157°C	161°C	166°C	Lento	160°C	Lento
08	PEAD	0,4 (Com.)	157°C	161°C	166°C	Lento	160°C	Lento
09	PEAD	0,5 (Com.)	157°C	161°C	166°C	Lento	160°C	Lento
10	EVA	0,1 (TCI)	143°C	145°C	149°C	Lento	150°C	Lento
11	EVA	0,3 (TCI)	143°C	145°C	149°C	Lento	150°C	Lento
12	EVA	0,5 (TCI)	143°C	145°C	149°C	Lento	150°C	Lento
13	PP	0,2 (TCI)	167°C	174°C	178°C	Lento	180°C	Lento
14	PP	0,3 (TCI)	167°C	174°C	178°C	Lento	180°C	Lento
15	PP	0,5 (TCI)	167°C	174°C	178°C	Lento	180°C	Lento
16	PEAD	0,2 (TCI)	157°C	161°C	166°C	Lento	160°C	Lento
17	PEAD	0,4 (TCI)	157°C	161°C	166°C	Lento	160°C	Lento
18	PEAD	0,5 (TCI)	157°C	161°C	166°C	Lento	160°C	Lento
22	EVA	0,05 (TCI)	143°C	145°C	149°C	Lento	150°C	Lento
23	PP	0,1 (TCI)	167°C	174°C	178°C	Lento	180°C	Lento
24	PEAD	0,1 (TCI)	157°C	161°C	166°C	Lento	160°C	Lento

Amostra	Polímero	% BBS	T1	T2	T3	Res 1	T4	Res 2
34	EVA	0,1 (TCl)	145°C	145°C	149°C	Rápido	150°C	Rápido
35	EVA	0,3 (TCl)	143°C	145°C	149°C	Rápido	150°C	Rápido
36	EVA	0,5 (TCl)	143°C	145°C	149°C	Rápido	150°C	Rápido
37	PP	0,2 (TCl)	167°C	174°C	178°C	Rápido	180°C	Rápido
38	PP	0,3 (TCl)	167°C	174°C	178°C	Rápido	180°C	Rápido
39	PP	0,5 (TCl)	167°C	174°C	178°C	Rápido	180°C	Rápido
40	PEAD	0,2 (TCl)	157°C	161°C	166°C	Rápido	160°C	Rápido
41	PEAD	0,4 (TCl)	157°C	161°C	166°C	Rápido	160°C	Rápido
42	PEAD	0,5 (TCl)	157°C	161°C	166°C	Rápido	160°C	Rápido
43	PP	0,2 (TCl)	157°C	164°C	168°C	Lento	170°C	Lento
44	PP	0,3 (TCl)	157°C	164°C	168°C	Lento	170°C	Lento
45	PP	0,5 (TCl)	157°C	164°C	168°C	Lento	170°C	Lento
46	PEAD	0,2 (TCl)	147°C	151°C	156°C	Lento	150°C	Lento
47	PEAD	0,4 (TCl)	147°C	151°C	156°C	Lento	150°C	Lento
48	PEAD	0,5 (TCl)	147°C	151°C	156°C	Lento	150°C	Lento
49	EVA	0,1 (TCl)	95°C	100°C	105°C	Lento	100°C	Lento
50	EVA	0,3 (TCl)	95°C	100°C	105°C	Lento	100°C	Lento
51	EVA	0,5 (TCl)	95°C	100°C	105°C	Lento	100°C	Lento
52	PP	0,05 (TCl)	167°C	174°C	178°C	Lento	180°C	Lento
53	PEAD	0,05 (TCl)	157°C	161°C	166°C	Lento	160°C	Lento
54	EVA	0,1 (TCl)	95°C	100°C	105°C	Rápido	100°C	Rápido
55	EVA	0,3 (TCl)	95°C	100°C	105°C	Rápido	100°C	Rápido
56	EVA	0,5 (TCl)	95°C	100°C	105°C	Rápido	100°C	Rápido

Amostra	Polímero	% BBS	T1	T2	T3	Res 1	T4	Res 2
57	PP	0,2 (TCI)	157°C	164°C	168°C	Rápido	170°C	Rápido
58	PP	0,3 (TCI)	157°C	164°C	168°C	Rápido	170°C	Rápido
59	PP	0,5 (TCI)	157°C	164°C	168°C	Rápido	170°C	Rápido
60	PEAD	0,2 (TCI)	147°C	151°C	156°C	Rápido	150°C	Rápido
61	PEAD	0,4 (TCI)	147°C	151°C	156°C	Rápido	150°C	Rápido
62	PEAD	0,5 (TCI)	147°C	151°C	156°C	Rápido	150°C	Rápido
63	EVA	0,2 (TCI)	143°C	145°C	149°C	Lento	150°C	Lento
64	EVA	0,2 (TCI)	143°C	145°C	149°C	Rápido	150°C	Rápido
65	EVA	0,2 (TCI)	95°C	100°C	105°C	Lento	100°C	Lento
66	EVA	0,2 (TCI)	95°C	100°C	105°C	Rápido	100°C	Rápido

BBS Com. – Amostra obtida de fornecedor nacional, uso comercial; BBS TCI – Amostra obtida de fornecedor Tochio Chemical Industry, grau de pureza 97%; T1 – Temperatura da zona 1 da mini extrusora; T2 – Temperatura da zona 2 da mini extrusora; T3 – Temperatura da zona 3 da mini extrusora; Res 1 – Tipo de resfriamento após a extrusão; T4 – Temperatura da termo-prensa; Res 2 – Tipo de resfriamento após a formação do filme pela prensa a quente; Lento – Resfriamento ocorrido à temperatura ambiente; Rápido – Resfriamento ocorrido através de imersão em banho de gelo.

3.2.2 Reagentes e equipamentos

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. Os polímeros PP, PEAD e EVA foram adquiridos pela Quattor. BBS com grau de pureza superior a 97% foi fornecido pela TCI e BBS amostra comercial obtida pela empresa Quiminutri (Vinhedos-SP). O TCE (tetracloroetileno) da VETEC em grau PA foi utilizado como solvente do BBS.

3.2.3 Obtenção de filmes

O processo de obtenção dos filmes é constituído por três etapas:

- 1) Primeiramente obtém-se a mistura física do polímero com o pigmento através de homogeneização prévia em saco plástico, A seguir, a mistura é extrudada em uma extrusora (marca AX Plásticos, modelo Lab-16). As condições experimentais utilizadas na etapa de extrusão para cada uma das matrizes poliméricas avaliadas são apresentadas na Tabela 3.2.1. A Figura 3.2.1 mostra a fotografia do equipamento de extrusão.

Figura 3.2. 1 - Equipamento mini-extrusora



- 2) Após extrusão o material foi moído em moinho de facas (marca SEIBT, modelo MGVS 4785). A Figura 3.2. 2 apresenta uma fotografia do equipamento utilizado.

Figura 3.2. 2 - Moinho de facas



- 3) Após a etapa de moagem o material é prensado a quente. Com o intuito de obter filmes mais uniformes e para facilitar sua retirada do molde, foram utilizadas placas de teflon. As condições experimentais utilizadas na etapa de prensagem a quente (temperatura e tipo de resfriamento) para cada matriz polimérica avaliada são apresentadas na Tabela 3.2.1. A Figura 3.2.3 apresenta a fotografia da termo-prensa.

Figura 3.2. 3 - Equipamento termo-prensa



3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS FOTÔNICOS E DOS POLÍMEROS EXTRINSECAMENTE MECANOCRÔMICO

Com o objetivo de avaliar as características do polímero obtido, algumas análises foram realizadas. Elas estão apresentadas resumidamente na Tabela 3.3.1 para os cristais fotônicos e na Tabela 3.3. 2 para os polímeros com formação de excímeros e a metodologia utilizada em cada análise é descrita a seguir.

Tabela 3.3.1 – Ensaios de caracterização realizados – cristais Fotônicos

Ensaio	Propriedade a ser determinada	Local
Espalhamento Dinâmico de Luz (<i>DLS - Nano Sizer</i>)	Tamanho médio de partícula, distribuição de tamanho e polidispersão	LCP UFSC
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	T_g , T_m e Cristalinidade (Polímero(s) e Filme(s))	PROFI UFSC
Termogravimetria (TGA)	Temperaturas de degradação dos filmes	Central Analítica UNICAMP
Cromatografia a gás	Monômero residual	LCP UFSC
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Periodicidade cristalina das nanoesferas poliméricas suportadas pela nanosílica	LABMAT UFSC
Microscopia Eletrônica de Varredura de Alto Desempenho (MEV-FEG)	Periodicidade cristalina das nanoesferas poliméricas suportadas pela nanosílica	LCME UFSC
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	Periodicidade cristalina das nanoesferas poliméricas suportadas pela nanosílica, Tamanho médio de partícula, distribuição e polidispersão	LCME UFSC
Infravermelho (FTIR)	Identificação ligação do agente reticulador	POLICOM UFSC
Evaporação completa dos voláteis	Teor de sólidos	LCP UFSC
Dissolução dos produtos solúveis	Teor de gel	LCP UFSC

Tabela 3.3. 2 - Ensaio de caracterização realizados – Formação excímeros

Ensaio	Propriedade a ser determinada	Local
Spectrofotômetro UV-Vis	Espectros de Absorção e Emissão do filme	LCP UFSC
Dispositivo de Avaliação Visual	Mudança de cor sob irradiação UV	LCP UFSC
Fluorímetro	Espectro de Emissão sob irradiação UV	LABSOL UFSC
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	T _g , T _m e Cristalinidade (Polímero(s) e Filme(s))	PROFI UFSC
Termogravimetria (TGA)	Degradação Térmica do filme	Central Analítica UNICAMP
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Tamanho dos agregados de pigmento dispersos no filme	LABMAT UFSC
Infravermelho (FTIR)	Identificação da incorporação química do cromóforo	POLICOM UFSC
Microscopia de Força Atômica (AFM)	Identificação do tamanho e forma dos agregados de pigmento	LSA UFSC

3.3.1 Distribuição de tamanho médio de partícula (DTP)

Os resultados de distribuição de tamanho médio de partícula (DTP) foram obtidos por duas técnicas distintas: espalhamento dinâmico de luz (*DLS*) e avaliação das micrografias do MET.

3.3.1.1 Espalhamento dinâmico de luz (*DLS* - *Nano Sizer*)

As análises para identificação do tamanho médio de partícula do látex foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) no equipamento *Nano Sizer* (marca: Malvern Instruments, modelo: nano S, utilizando um laser He-Ne com um comprimento de onda de 633nm, as

medições são realizadas a 25°C com um ângulo fixo de detecção da luz espalhada $\theta = 173^\circ$).

O equipamento utiliza o método de espalhamento de luz dinâmico para obtenção do tamanho médio de partícula, distribuição de tamanho e polidispersão. Esta técnica possibilita a análise do tamanho de partículas na faixa de 3 a 3000nm, mantendo uma boa precisão para partículas menores que 100nm [5].

Partículas dispersas em um meio líquido movem-se ao acaso (movimento Browniano). Partículas menores movem-se mais rapidamente que partículas grandes, e portanto possuem coeficiente de difusão maior. Devido ao movimento Browniano, a intensidade da luz espalhada por um conjunto de partículas sofre flutuações ao longo do tempo. Supondo que haja uma janela de dimensão reduzida, através da qual a luz espalhada pelas partículas alcança um detector, a intensidade da luz que atinge o detector irá flutuar devido ao movimento das partículas. Esta flutuação da intensidade de luz espalhada ocorrerá com maior velocidade quando a dispersão contiver partículas pequenas, pois estas se movimentam mais rapidamente e passam diante da janela um número maior de vezes dentro de um intervalo de tempo. Portanto, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas. Existe também uma função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada. No caso de partículas pequenas, essa função de auto-correlação entre as intensidades diminui mais rapidamente com o tempo, do que no caso de partículas grandes. Com o passar do tempo, a intensidade de espalhamento em um tempo ($t_0 + t$) terá cada vez menos correlação com a intensidade de espalhamento inicial, e a média sobre os produtos das intensidades tende a zero. Normalmente admite-se um decaimento exponencial em função do tempo, e uma constante de decaimento da curva exponencial é gerada pela função de auto-correlação (Γ). Por sua vez, Γ está relacionada com o coeficiente de difusão das partículas, o índice de refração do líquido que dispersa as partículas, o ângulo de detecção da luz espalhada e o comprimento de onda da luz incidente. Os aparelhos utilizados para medir tamanho de partículas são dotados de um *software* que encontra a curva que melhor se ajusta aos pontos gerados pela função de autocorrelação, ou seja, encontra um valor apropriado para Γ . A partir do Γ é encontrado o coeficiente de difusão e então o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas.

Conforme fundamentação teórica os fenômenos crômicos identificados em cristais fotônicos dependem grandemente da alta monodispersidade (e conseqüente alto grau de ordenamento) das

nanoesferas, por isso é de grande importância esta avaliação para os resultados crômicos esperados.

Amostras do látex foram coletadas do meio reacional durante a reação e dispostas no congelador para impedir o prosseguimento da polimerização e a perda de voláteis. As análises foram realizadas preparando-se uma solução saturada de estireno em água. Esta solução é colocada em cubetas de vidro e dentro desta solução é introduzida uma gota do látex a ser analisado.

3.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para avaliação da morfologia, distribuição do tamanho e tamanho médio de partícula, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Para as medições de tamanho as micrografias foram avaliadas pelo *software Image J*.

O MET consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna a vácuo. A imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. O contraste nas imagens formadas tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão.

No preparo das nanopartículas (látex) para as sessões de MET, estas são dispersas em tolueno e a mistura é levada ao banho de ultrassom por 15 minutos a fim de obter uma dispersão mais homogênea. Posteriormente, pipeta-se cerca de 2 μL da dispersão em uma grid de cobre cobertos por um filme de carbono (modelo FCF-400-CU). Os grids são, então, deixados na capela até que o solvente evapore. Os látices são agitados manualmente, com o frasco fechado contendo a amostra, e então levados ao banho de ultrassom, com gelo, por 3 minutos. Após a homogeneização do látex, pipeta-se cerca de 2 μL no grid. O aparelho de microscopia eletrônica utilizado foi JEM-1011 TEM, com voltagem de aceleração máxima de 100 kV, resolução para imagem de ponto: 0,45 nm, resolução para imagem de linha: 0,20 nm, faixa de magnificação: 50 a 600.000 vezes. Esta análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

3.3.2 Caracterização térmica

A seguir são abordadas a caracterização térmica dos produtos e materiais utilizados neste trabalho, que foram realizadas pelas análises:

termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

3.3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram conduzidas na Universidade de Campinas (UNICAMP) por um analisador termogravimétrico da marca Netzsch modelo STA 409EP, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de argônio suprida a 70 mL/min. Esta técnica de análise foi utilizada tanto na caracterização dos filmes obtidos a partir dos cristais fotônicos como para as misturas poliméricas (PP, EVA, PEAD com BBS). A descrição das amostras analisadas estão listadas na Tabela 3.3. 3.

Tabela 3.3. 3 - Descrição das amostras analisadas por TGA.

Amostra	Material
01	Filme somente látex (terpolímero de estireno-acrilato de butila-ácido acrílico)
02	Sílica
03	Filme látex com sílica (10% em massa) e TPA (2% em massa)
04	Filme látex com sílica (10% em massa)
06	PP <i>in natura</i>
07	PEAD <i>in natura</i>
08	EVA (18% AV) <i>in natura</i>
09	PP com BBS (0,2% em massa)
10	PEAD com BBS (0,2% em massa)
11	EVA com BBS (0,2% em massa)
12	BBS obtido comercialmente
19	BBS obtido da TCI Chemical

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). Neste tipo de análise uma balança ultrasensível é utilizada para seguir as mudanças de peso de uma amostra em função da temperatura. Tais mudanças de peso podem estar relacionadas com uma série de transformações da amostra como fenômenos de decomposição, desidratação, oxidação etc. Aplicações típicas relacionadas aos materiais poliméricos são a

definição de temperaturas de decomposição e estabilidade térmica, determinação de cargas e outros materiais incorporados em matrizes poliméricas.

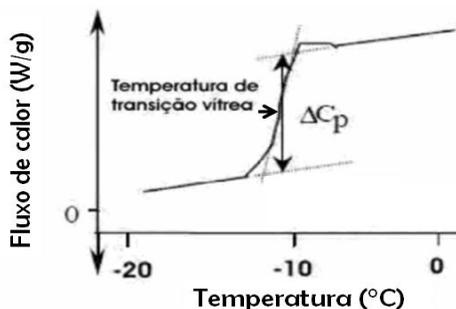
Os resultados obtidos por estas análises têm por objetivo identificar a influência das cargas utilizadas sobre as temperaturas de degradação dos polímeros estudados.

3.3.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. O DSC mede a variação na entalpia entre o material em estudo e uma amostra de material inerte, que atua como referência ou padrão. As curvas do DSC representam a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema e não apenas o ΔT . Assim as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação.

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente, transições de primeira e segunda ordem. A área contida sob o pico é representativa da variação da entalpia (ΔH) sofrida pela amostra. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas, porém sem variações de entalpia. Assim essas transições não geram picos nas curvas DSC, apresentando-se como deslocamento da linha base em forma de S. Um exemplo característico é a transição vítrea (T_g). Através do espectro do termograma gerado da análise DSC, pode-se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), como ponto médio de inflexão, como pode-se observar na Figura 3.3.1, e a temperatura de fusão (T_m), como sendo a temperatura do pico endotérmico.

Figura 3.3. 1 - Representação do cálculo da T_g em gráficos obtidos pelo DSC



A análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento, com velocidade de variação de temperatura programável (em geral, na faixa de 5 a 20°C/min). Há ainda a possibilidade do sistema ser mantido a uma temperatura constante, isto é, operar no modo isotérmico, em qualquer temperatura dentro da faixa de operação do equipamento, durante um tempo determinado.

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram conduzidas no Laboratório de (PROFI) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da (UFSC). O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer / Jade DSC (Intracooler SP) e para a obtenção dos resultados foi utilizado o *software* Pyris Series da Perkin Elmer.

Cabe ressaltar, que para os filmes obtidos a partir do látex, a faixa de temperatura foi escolhida levando em consideração o limite do equipamento (-40°C) e as temperaturas de degradação dos polímeros estudados, sendo o poliácido acrílico o fator limitante com sua degradação em torno de 150°C [82].

Na Tabela 3.3. 44 são listados os materiais submetidos às análises de DSC. Para todas as amostras a faixa de temperatura foi de -40 a 150°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão do gás de 20ml/min e retirada a história térmica.

Tabela 3.3. 4 – Materiais submetidos às análises de DSC – Cristais fotônicos.

Amostra	Material
03 (Látex 01)	Filme látex c/ sílica e TPA
04 (Látex 01)	Filme látex
Látex 07	Filme látex
Látex 08	Filme látex
Látex 09	Filme látex
Látex 10	Filme látex

A seguir, na Tabela 3.3. 5 são apresentados os materiais submetidos às análises de DSC. Para todas as amostras a taxa de aquecimento foi de 10°C/min, vazão de gás de 20ml/min e retirada a história térmica.

Tabela 3.3. 5 – Materiais submetidos às análises de DSC – Formação excímeros.

Amostra	Material	Faixa Temperatura
06	Polipropileno (PP)	-40° a 220°C
07	Poliétileno de Alta Densidade (PEAD)	-40° a 220°C
08	Acetato de Etileno Vinilideno (EVA) (18% AV)	-40° a 220°C
09	PP com BBS	-40° a 220°C
10	PEAD com BBS	-40° a 220°C
11	EVA com BBS	-40° a 220°C
12	BBS (Comercial)	-40° a 360°C
19	BBS (TCI)	-40° a 360°C

3.3.2.2.1 Percentual de cristalinidade

A relação entre a região amorfa e cristalina de uma amostra de polímero é expressa em termos de porcentagem de cristalinidade ou grau de cristalinidade. A variação na porcentagem de cristalinidade irá afetar diretamente diversas propriedades do material, sendo que neste presente estudo especificamente irá afetar também a habilidade das cadeias poliméricas de quebrar os agregados de pigmento (excímeros). O gráfico DSC nos fornece a temperatura de fusão cristalina (T_m), onde a área corresponde à variação de entalpia de fusão da amostra de porcentagem de cristalinidade a ser determinada (ΔH_{fA}). A porcentagem

de cristalinidade de um polímero pode ser então determinada, relacionando ΔH_{fA} com a variação de entalpia de fusão para a amostra 100% cristalina ($\Delta H_{fA\ 100\% \text{ cristalino}}$), através da equação 06.

$$\% \text{ de cristalinidade} = (\Delta H_{fA} / \Delta H_{fA\ 100\% \text{ cristalino}}) \times 100$$

Eq. 06

3.3.3 Cromatografia gasosa (CG)

A análise da cinética das reações de polimerização é de grande importância na avaliação da influência do tempo de reação e da etapa de adição dos monômeros por gotejamento, na velocidade de polimerização do terpolímero. A cromatografia gasosa foi utilizada para a obtenção da cinética de conversão do látex. Amostras foram retiradas ao longo da reação e mergulhadas em um banho de gelo/etanol (*quench*) para interromper o processo de polimerização.

Inicialmente foi confeccionada uma curva de calibração com os dois monômeros estireno e acrilato de butila. Para a confecção da curva foram necessárias diluições dos monômeros em água. A mesma concentração de água (140g) e monômeros (14,079g de estireno e 21,019g de acrilato de butila) utilizada nas reações foi pesada e previamente diluída. Então 10 recipientes contendo um grama desta mistura foram separados e dentro de cada recipiente adicionou-se água a fim de se obter uma concentração de estireno na faixa de 0,41%-8,04% em massa, e de acrilato de butila na faixa de 0,62%-12,00% em massa. Não foi possível a quantificação do monômero residual de ácido acrílico, pois a coluna utilizada não é adequada para este tipo de monômero. As análises de cromatografia gasosa (CG) foram realizadas em um equipamento da Marca SHIMADZU modelo 2010 com injetor automático modelo AOC- 5000. A quantificação dos monômeros ao longo da reação nos fornece a informação do tempo necessário para a conclusão da reação, permitindo-nos alongar ou encurtar o tempo de reação. Esta análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e ordenamento das nanoesferas poliméricas nos filmes foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A técnica de MEV permite a obtenção de informações estruturais e químicas. Seu funcionamento consiste basicamente de um

feixe eletrônico de alta energia que incide na superfície da amostra e interage com os átomos. O feixe de elétrons perde energia no seu caminho através do material. Essa energia é então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos do material. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem ERE (imagem de elétrons retroespalhados) ou ainda, nessa interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). As análises foram conduzidas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, modelo XL-30 operando com filamento de tungstênio a 20kV. Para a condução das análises, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro devido à natureza não condutora do terpolímero de estireno-acrilato de butila-ácido acrílico.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (>10.000X), utiliza emissão de campo (*Field emission electron gun - FEG*) alternativa esta para amostras sensíveis ao feixe de elétrons, porém com necessidade de ultra-vácuo ($< 10^{-9}$ Torr), baixa aceleração de voltagem (200 a 5kV) e baixa estabilidade do feixe de elétrons.

3.3.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

A utilização desta técnica teve como objetivo identificar os reagentes e produtos obtidos na síntese e na formação do filme cristalino com propriedades mecanocrômicas, bem como comparar a estrutura química dos pigmentos fotocrômico utilizados. A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV ou IR (*infra-red*)) por transformada de fourier é um tipo de espectroscopia de absorção na qual é utilizada a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia do infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da

superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Esta técnica trabalha quase que exclusivamente em ligações covalentes e costuma ser usada para a identificação de misturas bem complexas.

Os espectros de absorção das amostras de filmes produzidos a partir dos látex, assim como dos pigmentos fotocromicos utilizados, foram obtidos num espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, da marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, utilizando a técnica ATR, e realizados no Laboratório de Polimeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSC. Os espectros das amostras foram obtidos na região de 500 – 4000 cm^{-1} .

3.3.7 Teor de sólidos

Inicialmente pesou-se 10g de látex em uma placa petri. A seguir, o material foi submetido a secagem em uma estufa de circulação forçada (marca De Leo modelo A3 Digital) a 65°C até que a massa do material permanecesse constante. Abaixo segue a equação 07 utilizada para o cálculo do percentual de sólidos, onde m_1 é a massa do material inicial (látex) a ser secado e m_2 a massa do material seco (polímero):

$$\% \text{ Sólidos} = (1 - ((m_1 - m_2) / m_1)) \times 100 \quad \text{Eq. 07}$$

3.3.8 Teor de gel

Para a determinação do teor de gel, pesou-se 2,5 g de filme (látex 07 seco), que foi acondicionado em um papel filtro previamente seco em estufa de circulação forçada (marca De Leo modelo A3 Digital) por 24 horas. A seguir, o papel filtro contendo a amostra foi pesado e disposto em um Soxlet, sendo submetido ao refluxo em tetrahidrofurano (THF) (Vetec de grau *p.a*) por 24 horas a 65°C. Ao término do período de refluxo o papel contendo a fração insolúvel do látex foi seco em estufa de circulação forçada à 65°C e pesado para determinação da massa final. Abaixo segue a equação 08 utilizada para o cálculo do percentual de gel, onde m_3 corresponde à massa do material inicial (filme) a ser dissolvido e m_4 à massa do material que sobrou (não dissolvido, reticulado):

$$\% \text{ Reticulação} = (1 - ((m_3 - m_4) / m_3)) \times 100 \quad \text{Eq. 08}$$

3.3.9 Índice de refração

Índice de refração é uma relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em um determinado meio. Em meios com índices de refração mais baixos (próximos a 1) a luz tem velocidade maior (ou seja, próximo à velocidade da luz no vácuo).

Refração, de um modo simplificado, é a passagem da luz por meios com diferentes índices de refração. A refração modifica a velocidade da luz, mesmo que a direção permaneça a mesma (caso a luz incida perpendicularmente à superfície).

3.3.9.1 Índice de refração médio do terpolímero de estireno-acrilato de butila-ácido acrílico

O índice de refração dos materiais é uma propriedade muito importante para a ocorrência do fenômeno da difração nos cristais fotônicos.

O terpolímero sintetizado tem um índice de refração médio aritmético obtido pela equação 09 disposta logo abaixo, considerando os índices de refração dos polímeros sozinhos e a fração mássica dos polímeros no terpolímero (x_{PS} , x_{PBA} e x_{PAA}).

Índice de Refração PS (IR_{PS}) = 1,5988 [73]

Índice de Refração PBA (IR_{PBA}) = 1,4740 [73]

Índice de Refração PAA (IR_{PAA}) = 1,4927 [73]

$$IR_m = (x_{PS} * IR_{PS}) + (x_{PBA} * IR_{PBA}) + (x_{PAA} * IR_{PAA}) \quad \text{Eq. 09}$$

O resultado obtido por esta expressão é 1,52, mesmo valor utilizado pela literatura na obtenção do filme cristalino mecanocrômico [2].

3.3.10 Ensaios de molhabilidade

Os filmes transparentes provenientes dos látex 02 e 05, obtidos em placa petri conforme Tabela 3.1.3, foram cobertos com 10 ml de etanol (Lafan Química Fina) de grau *p.a.* por 30 minutos para avaliação das propriedades crômicas.

3.3.11 Ensaios de tração e avaliações visuais dos filmes obtidos

Os ensaios de tração foram separados quanto à rota de estudo do material mecanocrômico, utilizando-se a norma ASTM D882 (Método de teste padrão para propriedades de tensão de filmes finos) para os cristais fotônicos e uma taxa de deformação controlada para a formação de excímeros. Os efeitos visuais foram registrados utilizando câmera fotográfica marca Sony modelo Cybershot.

3.3.11.1 Norma ASTM D 882 – Cristais fotônicos

A determinação das propriedades mecânicas de um material pode ser obtida por uma série de ensaios realizados no próprio produto ou em corpos de prova de dimensões específicas. Assim como os demais ensaios, as dimensões dos corpos de prova bem como todas as condições para o procedimento de análise são regulamentadas por normas brasileiras ou internacionais. O ensaio de tração baseia-se na norma ASTM D 882 que consiste na aplicação de uma força na direção do eixo longitudinal que tende a alongar o material até sua ruptura. O equipamento então registra a força aplicada e relaciona com a deformação sofrida pelo material. Os ensaios de tração permitem conhecer os limites de tração que o material suporta e o ponto em que se rompe. Todas as deformações podem ser compostas de mudanças em seu comprimento ou ângulos, dependendo do material. Deformação é definida como a diferença entre o comprimento inicial e final do material em teste.

A análise dos diagramas de tensão-deformação permite conhecer, entre outros, propriedades importantes do material como limites de resistência à tração e escoamento, deformação e força na ruptura. Os corpos de prova foram cortados e testados à velocidade de 250mm/min. Os filmes poliméricos são cortados utilizando um dispositivo de corte para obterem-se tiras uniformes, evitando interferências por corte nos resultados. Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios, modelo DL 2000, da fabricante EMIC, no Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) no Departamento de Química da UFSC.

3.3.11.2 Taxa de deformação controlada – Formação de excímeros

Também são necessários para este trabalho, nas caracterizações dos materiais que se utilizam de excímeros, ensaios de tração a uma

taxa de deformação específica para avaliação dos efeitos visuais (crômicos) na quebra dos excímeros. Neste caso utilizou-se tiras cortadas nas dimensões de 10cm x 2,5cm e espessura média de 0,5mm. As taxas de deformação escolhidas foram de 1mm/s e 1mm/min, pois conforme literatura uma velocidade muito elevada não permite a quebra e não proporciona a dispersão dos agregados, por isso baixas taxas como 1mm/min são mais indicadas [38]. Os ensaios utilizando-se a taxa de 1mm/s foram realizados na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos utilizando-se equipamento da marca Stable Micro Systems, modelo TA HD plus Texture Analyser. E os ensaios utilizando-se a taxa de 1mm/min foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) no Departamento de Química da UFSC, em uma Máquina Universal de Ensaios, modelo DL 2000, da fabricante EMIC.

Após a tração dos filmes, estes eram analisados visualmente em uma câmara de luz ultravioleta (360nm) da Dist (DI 711) para identificar alguma variação de cor. Para todas as amostras a avaliação visual era realizada utilizando-se o comprimento de emissão de 360 nm. A existência dos excímeros era caracterizada pela presença da coloração amarelo-esverdeado. Entretanto, quando o material é submetido a um esforço mecânico como, por exemplo, de tração, os aglomerados (excímeros) teoricamente deveriam ser quebrados e a coloração da região submetida ao esforço passa a apresentar uma coloração azulada proveniente da emissão do cromóforo isolado. A Figura 3.3. 2 apresenta a fotografia da câmara de UV utilizada para avaliação visual.

Figura 3.3. 2 - Câmara de ultravioleta para avaliação visual dos filmes poliméricos com BBS.



3.3.12 Espectroscopia óptica UV-Vis

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis) envolve a espectroscopia de fótons. Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo ao infravermelho próximo. Nessas faixas de energias as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. O equipamento utilizado é Hitachi, modelo U-1900. A análise é realizada dissolvendo o pigmento em solvente apropriado e disposto na cubeta do equipamento. Este recebe o feixe de luz que irradia a amostra, e o espectro é obtido através de *software* apropriado.

3.3.13 Espectroscopia óptica fluorescência

Na espectroscopia de fluorescência a emissão de luz se dá pela excitação de elétrons nas moléculas normalmente utilizando luz ultravioleta. Seu princípio teórico é que a luz emitida ou fluorescência é proporcional à concentração do composto analisado. A forma de luz emitida tem, quase sempre, comprimento de onda maior que a luz absorvida (lei de Stokes). As análises foram realizadas no LABSOL do Departamento de Química da UFSC e o equipamento utilizado nas análises de fluorescência marca Hitachi modelo F4500. Os filmes poliméricos são cortados e fixos no dispositivo da cubeta a um ângulo de 45°, onde luz de comprimento de onda 277nm irradia a amostra e a fluorescência é emitida. Os resultados são avaliados através de *software* apropriado.

O objetivo destas avaliações é a identificação da emissão de luz em três situações diferentes:

- Emissão em banda característica do cromóforo isolado (baixas concentrações de pigmento);
- Emissão em banda característica do excímero (agregados de pigmentos);
- Emissão em banda característica do cromóforo isolado (quando da tensão mecânica e quebra dos agregados), verificando a diminuição da banda excímero.

3.3.14 Microscopia de força atômica (AFM)

O AFM, ou microscópio de força atômica, ou ainda, SFM (“*Scanning Force Microscope*”), pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um

suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda, que pode também ser chamada de ponteira. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a ponteira e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a ponteira e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. A detecção da superfície realiza-se visando à criação de sua imagem. Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, pode-se dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

A análise por AFM foi utilizada com o objetivo de avaliar o tamanho dos agregados de pigmento BBS nas matrizes poliméricas nos diferentes filmes preparados no presente trabalho. Intuito é verificar a influência das condições de processamento e concentração de pigmento no tamanho e forma dos agregados, visando o melhor entendimento para a perfeita quebra mecânica posterior dos mesmos. As análises foram conduzidas no Laboratório de Sistemas Anisotrópicos do Departamento de Física da UFSC, em equipamento marca Nano Surf, modelo Flex AFM. Modo de contato utilizado foi intermitente (*tapping mode*). As ponteiras, de modelo TAP 190 Al-G (190 kHz – frequência de ressonância).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes às duas metodologias utilizadas na obtenção do material com característica mecanocrômica: cristais fotônicos e a formação de excímeros.

4.1 CRISTAIS FOTÔNICOS

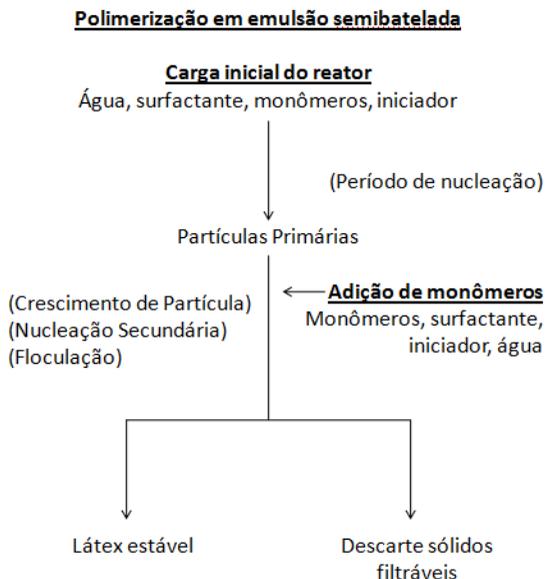
Com relação aos cristais fotônicos são apresentados os resultados referentes à distribuição de tamanho de partícula e a influência do tempo de reação sobre a DTP. Também a conversão dos monômeros estireno e acrilato de butila, de cada reação em função do tempo de reação, são demonstradas via CG. São apresentadas as análises térmicas (TGA e DSC) dos filmes obtidos demonstrando a variação em função do percentual e tipo de monômeros utilizados. Análises micrográficas obtidas através de MEV são visualizadas com o intuito de verificar o ordenamento das nanopartículas; as obtidas através de MET, para avaliar as características morfológicas, deformação bem como a distribuição de tamanho de partícula. Além disso, foram também avaliados os resultados de infravermelho (FTIR), teor de gel e de sólidos. Para finalizar são apresentados os resultados visuais quanto aos efeitos crômicos e mecanocrômicos.

4.1.1 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

Para verificar a distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio de partícula, foram realizadas análises ao longo e ao final das reações através do equipamento *Nano Sizer* (espalhamento de luz dinâmico - *DLS*) e através das análises micrográficas obtidas por MET. Em todas as reações houve coagulação de uma pequena parte do látex no fundo do reator e na hélice do agitador. Também algumas amostras coletadas durante a reação não puderam ser aproveitadas para análises de DTP, pois coagularam apesar de submetidas à refrigeração. Isto se deve provavelmente ao fato desta reação utilizar quantidade de surfactante abaixo da concentração micelar crítica (CMC), a fim de minimizar a baixa resistência à água de polímeros solúveis em água como o acrilato de butila ($1,2\text{gL}^{-1}$ para o acrilato de butila e $0,3\text{gL}^{-1}$ a 70°C para o estireno [84]), o que contribui para a diminuição da estabilidade coloidal do látex. A maior parte do material coagulado pode ter sido formado durante a segunda etapa de adição dos monômeros, conforme fluxograma apresentado na Figura 4.1. 1 [83]. O

látex final obtido, após o descarte da parte coagulada, possui uma melhor estabilidade atribuída à diminuição da área superficial total das partículas, e consequente aumento de sua carga superficial, prevenindo o processo de floculação [83].

Figura 4.1. 1 - Fluxograma de um típico processo de polimerização por emulsão em semibatelada [83].



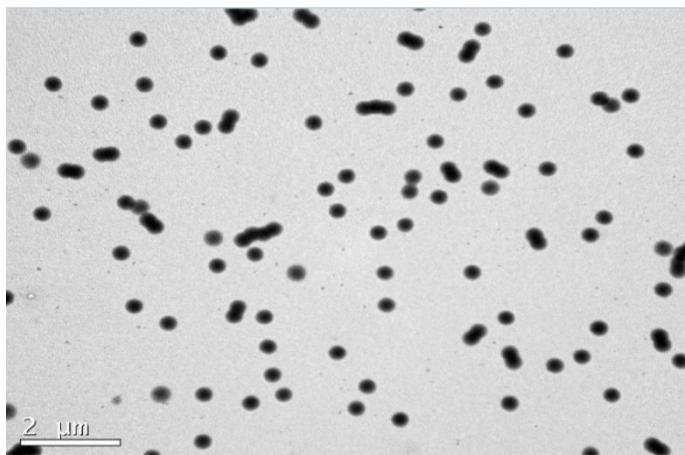
Uma vez que o acrilato de butila possui solubilidade superior em água quando comparado com o estireno, a formação de partículas se dá predominantemente pelo mecanismo de nucleação homogênea (exceto quando a concentração de surfactante excede a concentração micelar crítica - CMC) [84]. No presente trabalho a quantidade de surfactante está abaixo da CMC, portanto, a nucleação é predominantemente homogênea. Na nucleação homogênea, os radicais gerados na fase aquosa se propagam por adição de monômero para formar oligômeros solúveis em água até alcançarem o limite de solubilidade na fase aquosa e precipitarem. Os radicais oligoméricos precipitados formam as partículas primárias que adsorvem as moléculas de surfactante levando à estabilização, e absorvem monômeros, possibilitando a propagação adicional e crescimento. Essas partículas primárias podem persistir ou coalescer com elas mesmas ou com partículas em crescimento estáveis. Desse modo o perfil de

desenvolvimento do tamanho de partícula (e número) durante o curso da polimerização e o tamanho final de partícula (e número) são determinados pela quantidade de surfactante e sua eficácia em estabilizar as partículas primárias em crescimento [85].

A nucleação homogênea é considerada um mecanismo de nucleação primária de formação de partículas para monômeros com solubilidades em água relativamente altas ($[M]_{aq} > 170 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), em sistemas onde a quantidade de surfactante está abaixo da CMC e em sistemas de polimerização em emulsão isentos de surfactante [85].

As análises micrográficas obtidas pelo MET demonstraram que o sistema terpolimérico estudado neste trabalho não apresenta formação de núcleo camada, sendo aparentemente o terpolímero homogêneo em toda a nanoesfera, conforme pode ser observado na Figura 4.1. 2.

Figura 4.1. 2 - Micrografia obtida pelo MET para o látex 01.



Os resultados de tamanho médio de partícula e polidispersão obtidos pelas análises micrográficas do MET, apresentaram resultado superior ao obtido pelo *DLS* (método espalhamento de luz dinâmico – *Nano Sizer*), conforme Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1. 1 - Informações comparativas do tamanho médio de partícula obtidos por dois métodos distintos – Espalhamento de luz dinâmico (*DLS*) e análises micrográficas do MET

Látex	Diâmetro médio pelo MET (nm)	PDI MET	Desvio Padrão MET (nm)	Diâmetro médio pelo <i>DLS</i> (nm)	Índice PDI <i>Nano</i>	Polidispersão <i>Nano</i>	Diferença das duas análises (nm)	Nr. Partículas MET
01 (14h)	393	0,10	39,44	285	0,019	0,138	108	400
04 (14h)	232	0,29	67,14	138	0,006	0,077	94	387
05 (7h)	412	0,20	81,00	274	0,005	0,070	138	1067
06 (7h)	333	0,09	28,97	250	0,061	0,247	83	704

O resultado obtido pelas análises micrográficas do MET deveria ser mais confiável por tratar-se de uma medida direta. O princípio de espalhamento de luz utilizado pelo *Nano Sizer* é um método indireto que utiliza correlações e dados estatísticos para se obter uma curva de correlação que melhor se adequa ao sistema analisado. A descrição mais detalhada do método *DLS* pode ser obtida através de simulações com sistemas monodispersos e polidispersos no Anexo B deste trabalho. O motivo pelo qual as análises micrográficas do MET originaram resultados superiores ao *DLS* pode ser devido ao fato de as nanoesferas originadas neste trabalho (formulação original) possuírem uma baixa T_g e portanto serem muito “moles”. Como veremos logo adiante, estas nanoesferas se deformam quando em contato entre si, e podem também se deformar em contato com a superfície do grid analisado por MET, fazendo com que elas se “achatem” e aumentem o diâmetro médio da partícula.

Todos os resultados obtidos pelo *DLS* são apresentados na Tabela 4.1. 2.

Tabela 4.1. 2 - Resultados de Tamanho Médio de Partícula e Polidispersão obtidos pelo *Nano Sizer (DLS)* das reações realizadas.

Látex	Data	% Monômeros	Tamanho Médio de Partícula <i>Nano Sizer</i>	Índice PDI <i>Nano Sizer</i>	Polidispersão <i>Nano Sizer</i>	Agitação (RPM)	Tempo reação
01	28/04/11	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	285nm	0,019	0,138	330-420	14h
02	22/11/11	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	179nm	0,043	0,207	330-420	14h
03	12/12/11	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	122nm	0,023	0,152	330-420	14h
04	02/02/12	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	138nm	0,006	0,077	340	14h
05	23/02/12	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	274nm	0,005	0,071	360	7h
06	24/02/12	37,8% Est. 56,8% BA 5,4% AA	250nm	0,061	0,247	350	7h
07	23/04/12	47,2% Est. 47,2% BA 5,6% AA	234nm	0,139	0,373	350	7h

Látex	Data	% Monômeros	Tamanho Médio de Partícula <i>Nano Sizer</i>	Índice PDI <i>Nano Sizer</i>	Polidispersão <i>Nano Sizer</i>	Agitação (RPM)	Tempo reação
08	25/04/12	50% Est. 50% BA	220nm	0,130	0,360	360	7h
09	27/04/12	57,8% Est. 36,6% BA 5,6% AA	159nm	0,114	0,338	350	7h
10	02/05/12	61,2% Est. 38,8% BA	291nm	0,229	0,478	350	7h

Apesar da diferença encontrada entre os resultados obtidos pelo *DLS* e *MET*, ainda assim é possível atender ao objetivo deste trabalho quanto ao tamanho médio de partícula, pois estes devem ficar em torno do comprimento de onda da luz. No entanto, os resultados de polidispersão obtidos pelo *MET* é que representam uma desvantagem, pois na realidade está se obtendo uma variação muito maior do tamanho de partícula do que o *DLS* acusa. Porém, vale lembrar que logo adiante são apresentados os resultados crômicos, que, mesmo com uma variação elevada conforme resultados do *MET*: filme com polidispersão de 0,10 para o látex 01 tratado com sílica, obteve-se coloração verde e

propriedade mecanocrômica. Também o filme com polidispersão de 0,20 para o látex 07 após contato com etanol apresentou coloração azulada intensa. Isto sugere que estes resultados crômicos podem melhorar muito com nanoesferas monodispersas. Lembrando que partículas consideradas monodispersas comercialmente possuem uma variação de até 4% [91].

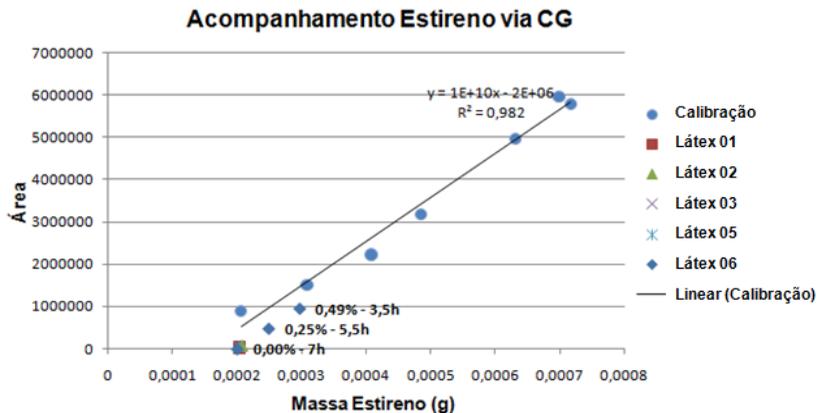
Através dos resultados obtidos pelo MET pode-se verificar uma variação entre os tamanhos médios de partículas das duas reações idênticas do látex 01 e látex 04, em torno de 160nm (Tabela 4.1.1). Esta variação difícil de ser explicada pode ser causada na etapa de adição por gotejamento dos monômeros mais água/iniciador. Esta é uma etapa bastante sensível do processo, visto que é necessário um ajuste manual das buretas para um gotejamento em torno de 1 gota a cada 20 segundos. É bastante difícil a reprodução exata do tempo de adição de 2 horas conforme literatura [2], sendo necessários muitos ajustes no decorrer da reação, ficando ao final abaixo ou acima de 2 horas em até 1 hora.

4.1.1.1 Influência do tempo de reação sobre a DTP

Os látices 05 e 06 foram realizadas com o intuito de diminuir o tempo de reação em 7 horas em vista dos bons resultados de conversão de monômero residual realizados via CG (Figura 4.1. 3 e Figura 4.1. 4). Através da Tabela 4.1.1 pode-se observar os tamanhos médio de partícula com valores de 412nm para o látex 05 e 333nm para o látex 06. Estes valores não diferem significativamente dos valores obtidos anteriormente nas reações de 14h e atendem ao objetivo deste trabalho. Os resultados de polidispersão apresentaram resultados de 0,20 para o látex 05 e 0,09 para o látex 06, estes resultados também bastante similares aos obtidos anteriormente (reação 14horas) indicam que são necessários ajustes no processo de polimerização para a diminuição da variação no tamanho de partícula e reprodutibilidade dos resultados.

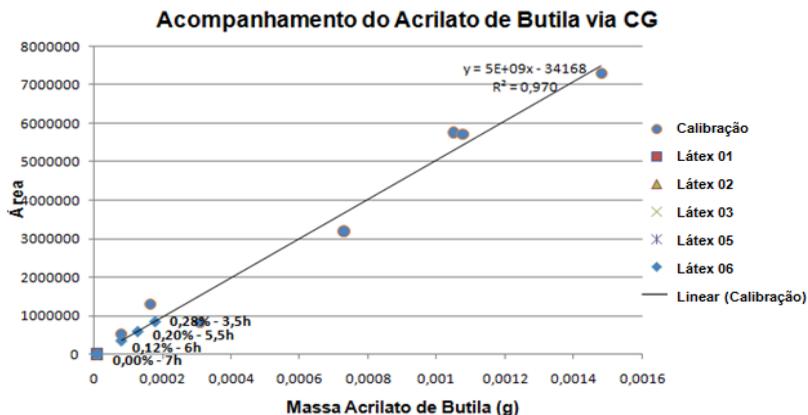
O estireno residual acompanhado via cromatografia gasosa (CG), do látex 05 já se encontra abaixo de 0,40% em massa na primeira hora após o término da adição dos monômeros. Conforme demonstrado na Figura 4.1. 3, esse resultado confirma a redução do tempo de reação de 14 horas para 7 horas, não alterando significativamente o tamanho médio de partícula e a conversão do estireno.

Figura 4.1. 3 - Gráfico de calibração e acompanhamento do monômero estireno. Consumo de monômero ao longo da reação (conversão) de alguns látex.



Também na Figura 4.1. 4 pode-se acompanhar o consumo do monômero acrilato de butila ao longo da reação, onde pode-se observar que este necessita em torno de 6 horas para ficar em torno de 0,12% em massa. Esse resultado confirma a redução do tempo de reação de 14 horas para 7 horas, não alterando significativamente o tamanho médio de partícula e a conversão do acrilato de butila.

Figura 4.1. 4 - Gráfico de calibração e acompanhamento do monômero acrilato de butila. Consumo de monômero ao longo da reação (conversão) de alguns látex.



Cabe ressaltar que as curvas de calibração foram elaboradas 3 vezes (diluição) pelo baixo percentual de monômero residual encontrado nos látex, a diluição para valores inferiores aos apresentados, acarretaria em possíveis maiores erros de amostragens.

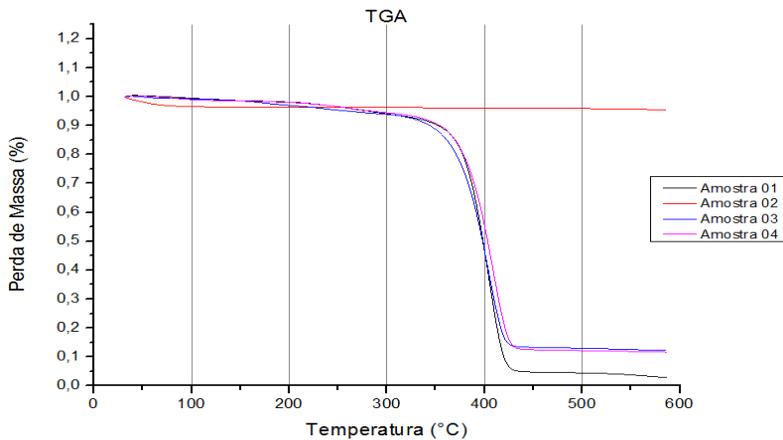
A conversão do monômero ácido acrílico não foi possível de ser realizada por limitações do equipamento CG, sendo que as mesmas estão sendo realizadas na UFRJ com coluna apropriada para determinação de monômero residual para o ácido acrílico e serão utilizadas em estudos posteriores.

4.1.2 Análises térmicas

A seguir são apresentados os resultados das análises termogravimétricas (TGA), demonstrando as diferenças nas temperaturas de degradação e percentuais de perda de massa entre os filmes com e sem sílica+TPA, bem como da sílica utilizada. Também são apresentados os resultados da calorimetria diferencial de varredura (DSC), demonstrando os resultados com e sem sílica+TPA, bem como das reações onde foram alterados os percentuais dos monômeros empregados.

4.1.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os gráficos obtidos das análises de TGA estão apresentados na Figura 4.1.5 e os resultados de temperatura e percentual de perda de massa listados na Tabela 4.1. 3.

Figura 4.1. 5 - Gráfico obtido das análises de TGA.**Tabela 4.1. 3** - Resultados obtidos das amostras submetidas a análise TGA

Amostra	Material	Temperatura °C	% Perda de massa
01	Filme látex 01	98,93	1,386
		271,82	5,397
		404,41	88,61
		565,90	1,946
		2,661% residual (600°C)	
02	Sílica	54,11	3,457
		353,78	0,2724
		559,65	0,5876
		95,683% residual (600°C)	
03	Filme látex 01 com sílica (10% em massa) e TPA (2% em massa)	54,07	0,7915
		236,48	5,076
		404,34	82,08
		12,0525% residual (600°C)	
04	Filme látex 01 com sílica (10% em massa)	82,79	1,498
		254,90	4,293
		406,64	82,87
		11,339% residual (600°C)	

Conforme gráfico de TGA Figura 4.1.5 Amostra 01 o látex do terpolímero de estireno-acrilato de butila-ácido acrílico, sozinho apresentou um pico maior de degradação em 404,41°C com uma perda de massa de 88,61%. Esta temperatura se origina da contribuição dos três polímeros, que sozinhos (puros) possuem as seguintes temperaturas de degradação:

- 1) PS em torno de 393,5°C [86];
- 2) PBA em torno de 427,1°C [87];
- 3) PAA com dois picos significativos, um em torno de 221,5°C com 27,4% de perda de massa referente a H₂O, CH₄ e possivelmente monômero ácido acrílico e outro em 380°C com 55,2% de perda de massa referente à descarboxilação de estruturas anidras [88].

A perda de 5,397% de massa em 271,82°C provavelmente se deve à degradação parcial do poliácido acrílico.

A Figura 4.1.5 Amostra 02 apresenta o TGA para a sílica utilizada nos filmes cristalinos. Como já era de se esperar até 600°C houve apenas a perda de 4,317% de perda de massa provavelmente referente à umidade residual, sendo o óxido de silício decomposto a temperaturas acima de 1000°C.

A Figura 4.1.5 Amostra 03 e 04, correspondentes ao látex com TPA e sílica e ao látex com sílica, respectivamente, não apresentaram diferenças significativas quando comparadas entre si devido ao baixo percentual de TPA utilizado no filme (2%). O resíduo final das análises em 600°C de 12,0525% e 11,339% se deve em grande parte à sílica empregada que corresponde inicialmente a 10% em massa do filme analisado.

4.1.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

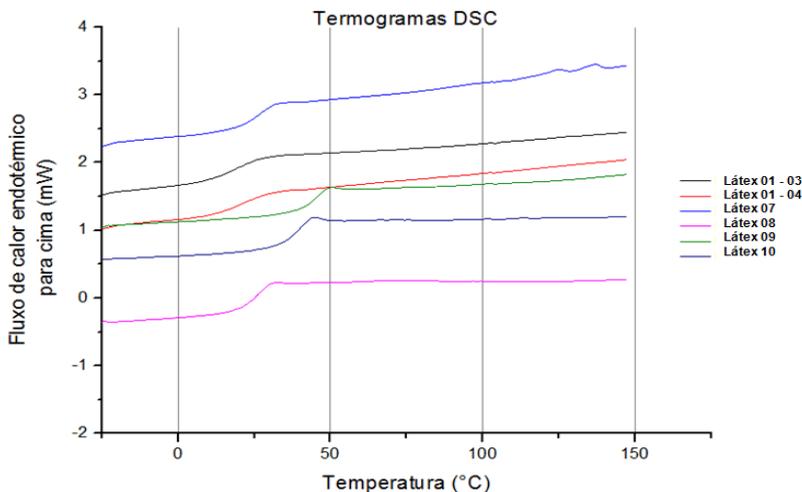
Nos termogramas obtidos pela calorimetria diferencial de varredura (DSC), a temperatura de transição vítrea (T_g) é uma transição de segunda ordem, representada pela mudança da linha de base decorrente da variação do calor específico sem mudança significativa de temperatura, ou variação de entalpia. Os resultados decorrentes da temperatura de transição vítrea dos filmes analisados encontram-se listados na Tabela 4.1. , e os termogramas apresentados na

Figura 4.1. 6. Essa determinação ocorreu na segunda corrida de aquecimento de forma a remover a história térmica do filme para evidenciar a transição vítrea (se houver).

Tabela 4.1. 4 - Resultados obtidos das amostras submetidas a análise DSC

Amostra	Material	T _g (°C) Esperada	T _g (°C)
03 (Látex 01)	Filme látex c/ sílica e TPA	-	18,40
04 (Látex 01)	Filme látex	-	17,81
Látex 07	Filme látex	20,00	25,21
Látex 08	Filme látex	20,00	23,69
Látex 09	Filme látex	44,00	49,15
Látex 10	Filme látex	44,00	44,36

Figura 4.1. 6 - Gráficos obtidos das análises de DSC



A faixa de temperatura foi escolhida levando em consideração o limite do equipamento (-40°C) e as temperaturas de degradação dos polímeros estudados, sendo o poliácido acrílico o fator limitante com sua degradação em torno de 160°C [82].

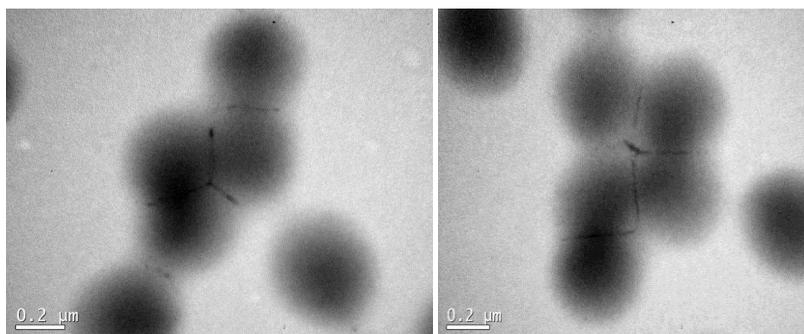
Conforme resultados da Tabela 4.1. , as amostras 03 (látex 01) e amostra 04 (látex 01), apresentaram uma diferença de 5°C na temperatura de transição vítrea dos filmes analisados. Essa pequena diferença deve ser atribuída ao reagente TPA em baixa concentração, neste caso 2% em massa, mais a sílica (10% em massa do filme).

As temperaturas de transição dos polímeros puros são encontradas na literatura, sendo do PS 99,95°C, PBA -54,15°C e PAA 105,85°C [70]. Logo a seguir são discutidos os resultados de T_g das reações realizadas com alteração da formulação (percentuais de monômeros) em comparação com as T_g obtidas teoricamente da eq. 05 [71].

4.1.2.2.1 Influência da alteração dos percentuais dos monômeros estireno e acrilato de butila sobre a T_g (sem ácido acrílico)

Conforme Figura 4.1. , podese notar uma deformação das nanopartículas quando em contato entre si, obtidas da composição inicial de monômeros (56,8% de acrilato de butila, 37,8% de estireno 5,4% de ácido acrílico – em massa), ou seja, composição que confere ao filme propriedades elásticas de deformação. Com o objetivo de reduzir a deformação das nanoesferas (aumentar a T_g) quando em contato entre si, foram realizadas duas reações alterando os percentuais e tipos de monômeros. Para tal foi utilizada a Eq. 05, que conforme a literatura [71] pode ser utilizada para prever a T_g do copolímero estireno e acrilato de butila apenas alterando o percentual dos mesmos.

Figura 4.1. 7 - Micrografias obtidas pelo MET do látex 05 demonstrando a deformação das nanoesferas quando em contato entre si.



Os resultados dos látices 08 e 10 ficaram bem próximo do esperado, conforme Tabela 4.1. Para a reação do dia 25/04, com percentuais de 50% de cada monômero, o esperado conforme a equação 05 seria uma T_g de 20°C e a análise apresentou 23,69°C, uma diferença de 3,69°C que pode ser considerada pouco significativa. Para a reação do dia 02/05, com 61,2% de monômero estireno e 38,8% do monômero

acrilato de butila em massa, a equação 05 previa uma T_g de 44°C e o resultado obtido foi 44,36°C. Com isso pode-se concluir que a equação utilizada é válida para a predição da T_g do sistema reacional em questão (polimerização em emulsão em dois estágios).

4.1.2.2.2 Influência do aumento da T_g sobre a DTP (com ácido acrílico)

O processo de coagulação de partículas torna a tarefa de controle do tamanho das mesmas uma tarefa difícil. Este é um problema crítico desde que o controle do tamanho de partícula é a chave para garantir a qualidade do látex. Para contornar o dilema entre as propriedades satisfatórias do produto final, assim como, da etapa de produção, uma pequena quantidade de monômeros funcionais, tais como ácido acrílico pode ser incorporada no polímero em emulsão para aumentar a estabilidade coloidal do látex. O grupo carboxílico ionizado quimicamente, ao ser incorporado ao polímero em emulsão, pode aumentar a densidade das cargas superficiais das partículas e, por conseguinte, aumentar a força de repulsão elétrica entre as mesmas [83].

Nos látices 07 e 09 foram alterados os percentuais dos monômeros utilizados com o objetivo de aumentar a T_g das nanoesferas para evitar a deformação das nanopartículas na etapa de ordenamento, durante a formação de filme, da mesma maneira que no item discutido anteriormente com a diferença da adição do monômero ácido acrílico.

Conforme Eq. 05 [71] que permite prever a T_g de um copolímero de estireno e acrilato de butila [71], obteve-se teoricamente uma T_g de 20°C para o látex 07 e T_g de 44°C para o látex 09 (valores preditos não considerando o monômero ácido acrílico, não previsto pela equação 05). Conforme Tabela 4.1. , para o látex 07 (47,2% Est. 47,2% BA e 5,6% AA) obteve-se uma T_g de 25,21°C, e para o látex 09 (57,8% Est.; 36,6% BA e 5,6% AA) obteve-se uma T_g de 49,15°C. Com isso pode-se observar que com a adição do ácido os resultados ainda assim ficaram muito próximos dos obtidos teoricamente, variando em média cerca de 5°C.

4.1.3 Teor de gel

O teor de gel foi determinado com o intuito de prever o grau de reticulação dos filmes obtidos do látex polimérico. Para o látex obtido da reação do terpolímero em 7 horas (látex 07) o teor de gel ficou em torno de 69%, o que confere um alto grau de reticulação, provavelmente muito relacionado à presença do acrilato de butila. Este elevado grau de reticulação impede a determinação precisa da massa molar dos látex obtidos, por isso, as análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) não foram realizadas. O grau de reticulação de um polímero é uma propriedade importante a ser determinada, pois afeta diretamente as propriedades mecânicas do material, como, por exemplo, o grau de deformação. O grau de reticulação confere às nanopartículas maior densidade, sendo uma característica que pode influenciar na etapa de ordenamento das nanoesferas durante a evaporação da água, pela modificação da taxa de sedimentação das nanopartículas.

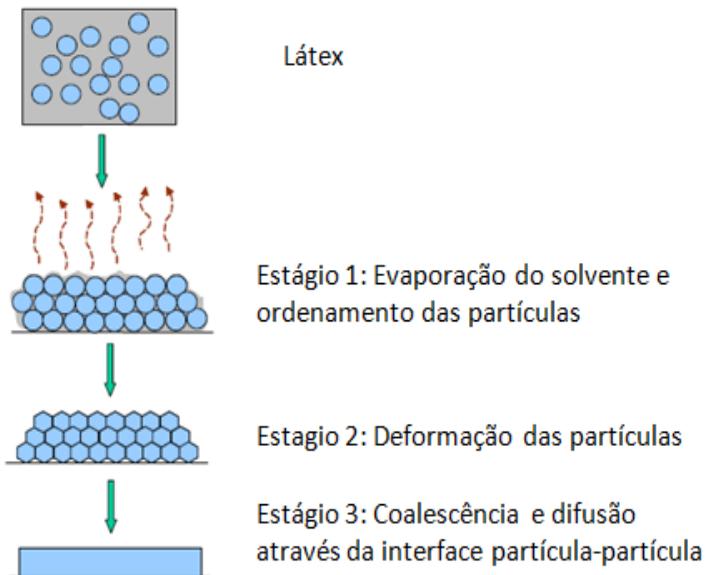
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para verificar o ordenamento das nanopartículas nos filmes obtidos foram realizadas micrografias através do MEV. Os látexes dos terpolímeros obtidos inicialmente possuem formulação para a obtenção de filmes com propriedades elásticas (56,8% de Acrilato de Butila, 37,8% de Estireno 5,4% de Ácido Acrílico – em massa), que é o interesse deste trabalho. Porém a característica elástica (baixa T_g) destas nanopartículas facilita a deformação podendo resultar na coalescência das mesmas quando estas estão em contato entre si, o que interfere e na maioria das vezes inibe completamente o efeito crômico ou difração de Bragg.

A coalescência significa a ruptura da membrana hidrofílica da partícula quando elas entram em contato entre si, permitindo a fusão das mesmas. Ao nível molecular, durante essa etapa, as cadeias poliméricas difundem-se de uma partícula para outra, processo esse conhecido como interdifusão de cadeias poliméricas. Isso resulta na perda da membrana existente entre as partículas justapostas. Observa-se, entretanto, que se as membranas hidrofílicas são muito sólidas, por exemplo, membranas baseadas em coloides protetores ou cromonômeros iônicos elas não conseguem se romper e a coalescência pode não acontecer. O filme então preserva a estrutura de células justapostas. A interdifusão das cadeias poliméricas prossegue conforme o filme se estabiliza ou amadurece, esse fenômeno é conhecido como coalescência posterior. A

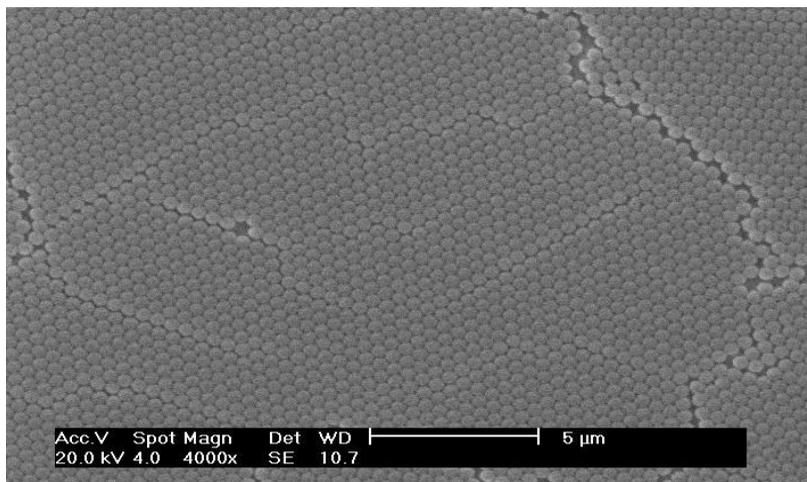
Figura 4.1. 8 apresenta a idealização das etapas de formação de filme. A deformação observada nos estágios 2 e 3 inibem o efeito crômico e conseqüentemente mecanocrômico.

Figura 4.1. 8 - Idealização das etapas de formação de filme [72]



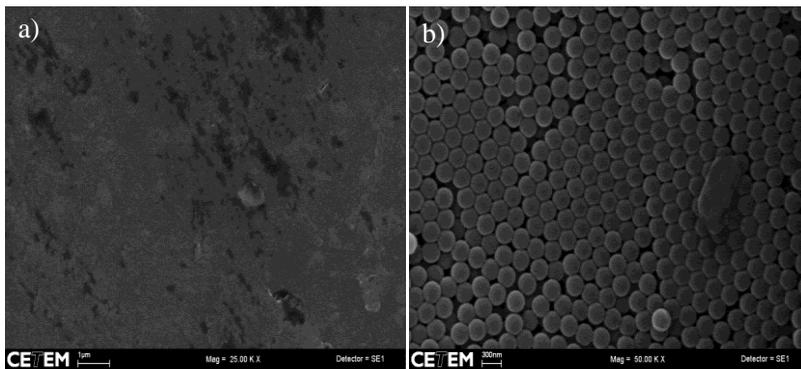
Quando as partículas são rígidas o suficiente para não haver deformação, a evaporação do solvente ocorre e apenas o estágio 1 da Figura 4.1. 8 é alcançado, como pode-se observar na Figura 4.1. 9 com nanoesferas de poliestireno formando uma monocamada a partir do método de deposição por *spin-coating* [12].

Figura 4.1. 9 - Micrografia obtida pelo MEV - formação de cristais fechados 2-D via *spin-coating* [12]



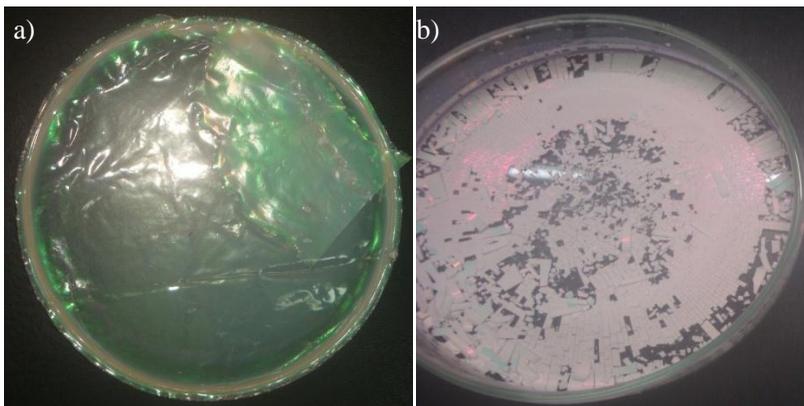
A partir das micrografias obtidas pelo MEV Figura 4.1. 10 a) e b) dos filmes, é possível observar as diferenças morfológicas superficiais em função da composição do látex, que consequentemente altera o poder de deformação das nanopartículas, ou seja, sua T_g . A Figura 4.1. 10 a) se refere ao filme obtido do látex contendo 56,8% de acrilato de butila, 37,8% de estireno 5,4% de ácido acrílico – em massa. Observa-se que na camada superficial do filme as nanopartículas se aglomeram e coalescem formando um filme contínuo. Micrografias obtidas também por MEV-FEG demonstraram resultado similar e nenhum estado de ordenamento foi observado. Na Figura 4.1. 10 b) o filme foi obtido do látex contendo 65% de estireno e 35% de acrilato de butila, o que proporciona às nanoesferas uma maior rigidez e nenhuma deformação quanto em contato entre si, porém o filme se torna extremamente quebradiço.

Figura 4.1. 10 - Micrografia obtidas pelo MEV. a) Filme obtido do látex 01 com propriedade crômica e elástica (mecanocrômico). b) Filme obtido do látex 10 com característica quebradiça e propriedade crômica.



A Figura 4.1.11 apresenta as fotografias retiradas dos mesmos filmes analisados no MEV. Pode-se notar que o filme Figura 4.1. 11 a) que possui um certo grau de elasticidade tem leve coloração verde, demonstrando que apesar da coalescência superficial do filme, é provável que em alguma região interna haja camadas ordenadas conferindo-lhe a coloração verde. Neste caso é provável que a sílica tenha desempenhado seu papel na sustentação das nanopartículas prevenindo a sua completa deformação [2]. Já no filme Figura 4.1. 11 b) é possível notar a coloração rosa e verde, porém totalmente frágil e quebradiço. Neste caso, a sílica se torna desnecessária para que o efeito crômico ocorra, já que as nanopartículas possuem rigidez suficiente, que impede a deformação e coalescência.

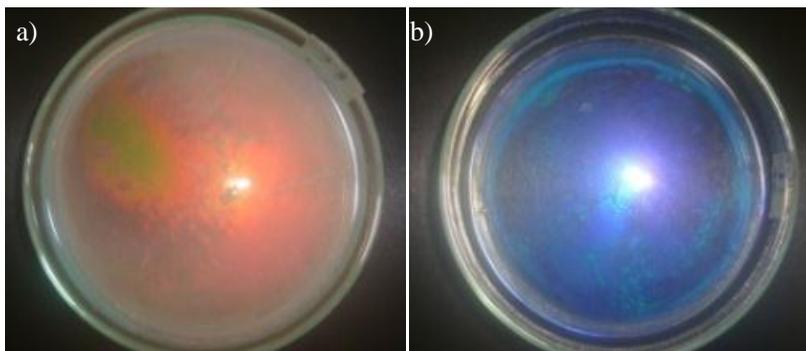
Figura 4.1. 11 - Fotografias tiradas dos mesmos filmes mostrados na figura anterior. a) Filme obtido do látex 01 com propriedade crômica e elástica (mecanocrômico). b) Filme obtido do látex 10 com característica quebradiça e propriedade crômica



4.1.5 Efeito da molhabilidade

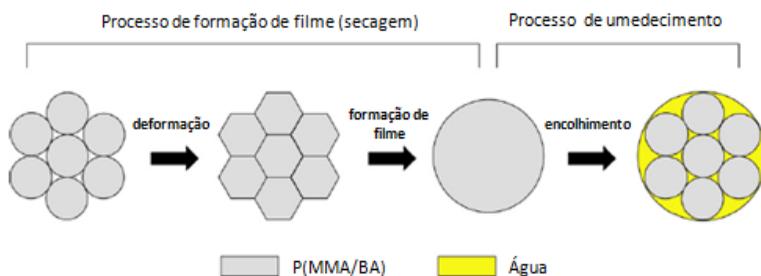
Os filmes obtidos a partir dos látex de formulação de 56,8% de acrilato de butila, 37,8% de estireno 5,4% de ácido acrílico – em massa e, portanto, com propriedades elásticas, quando submetidos à deposição gravitacional sem o uso de sílica não apresentaram coloração tendo aspecto opaco. Porém, quando submetidos ao contato de água ou etanol estes apresentaram coloração. Conforme Figura 4.1. 12 pode-se notar forte coloração dos filmes de diferentes látex quando submetidos ao contato com etanol. A diferença de coloração observada entre a Figura 4.1. 12 a) e b) são provenientes da diferença de tamanho médio de partículas entre elas em torno de 100nm (látex 02 179nm e látex 05 274nm). Esta alteração de tamanhos médios de partícula resulta na diferença de espaçamento interplanar das nanopartículas e que conforme equação 02 resulta em cores diferentes difratadas (ou comprimentos de ondas difratados - λ). O efeito crômico desaparece quanto o etanol é totalmente evaporado.

Figura 4.1. 12 - Filmes provenientes dos látex de a) 02 e b) 05, que foram submetidos à deposição gravitacional sem sílica e colocados em contato com etanol.



Este fenômeno pode ser explicado através da representação esquemática da mudança morfológica das esferas durante o processo de formação de filmes e processo de umedecimento, conforme Figura 4.1. 13.

Figura 4.1. 13 - Representação esquemática da mudança morfológica das esferas de P(MMA/BA) durante o processo de formação de filmes e processo de umedecimento [57].



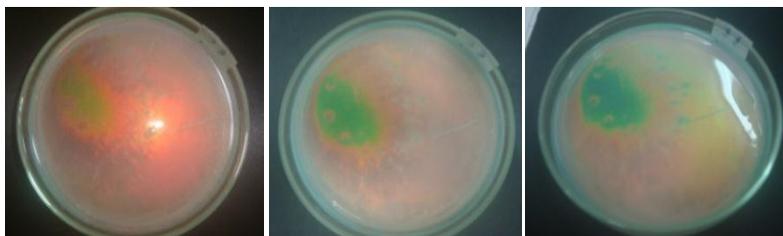
Quando o filme está seco, ou ele apresenta cores brilhantes com baixa resistência mecânica ou tem boas propriedades elásticas sem cor estrutural. Por outro lado, quando o filme opaco elástico é umedecido ele torna-se colorido. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que, na condição seca, as esferas deformam-se numa matriz contínua e o filme não parece diferente de um filme transparente convencional elástico. No entanto, quando o filme é umedecido, as esferas voltam a

unidades separadas por causa da repelência à água ou também ao etanol, conforme Figura 4.1. 13 [57].

Não foram realizados ensaios de tração nos filmes molhados com água ou etanol, pelo fato de serem muito finos (em torno de 200 μ m) e não apresentarem resistência suficiente para tração. Será necessária a obtenção de filmes com espessuras maiores conforme a literatura (em torno de 1,5mm) [57]

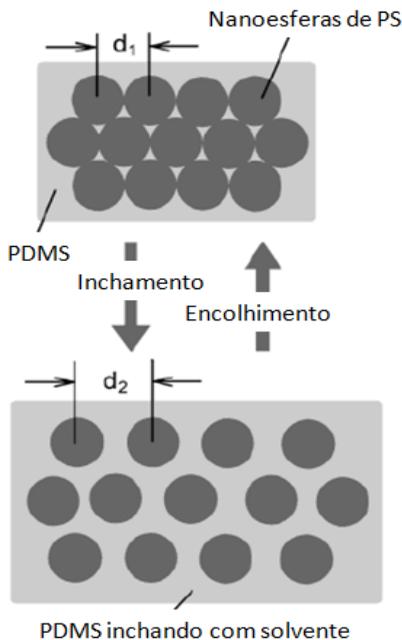
A partir da Figura 4.1. 14 pode-se observar o filme submetido ao contato com etanol sob diferentes ângulos de visualização, produzindo diferentes colorações através do efeito da difração.

Figura 4.1. 14 - Filme proveniente do látex 02 submetido ao contato com etanol sob diferentes ângulos de visualização (difração)



Na literatura também pode-se encontrar outras formas de modificação crômica por inchamento, neste caso da matriz polimérica. Nanopartículas de poliestireno infiltradas por poli(dimetilsiloxano) (PDMS) produzem papéis fotônicos. Basicamente, o “papel” é o cristal coloidal de nanoesferas poliméricas infiltradas por uma matriz elástica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e a “tinta” é um líquido (um fluido silicone ou qualquer outro solvente orgânico) capaz de inchar a matriz elastomérica, conforme Figura 4.1. 15. Como o elastômero é inchado pelas moléculas de “tinta”, a constante de rede (e conseqüentemente a luz difratada) são modificadas. Quando as moléculas da “tinta” são evaporadas, a matriz de PDMS encolhe gradualmente ao seu estado original, e conseqüentemente a condição de cor é apagada [76] [79].

Figura 4.1. 15 - Uma ilustração esquemática do processo no qual o espaçamento entre camadas é aumentado pelo inchamento da matriz de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com líquido apropriado. A matriz de PDMS irá encolher ao seu estado original quando o líquido for completamente evaporado [76][79]

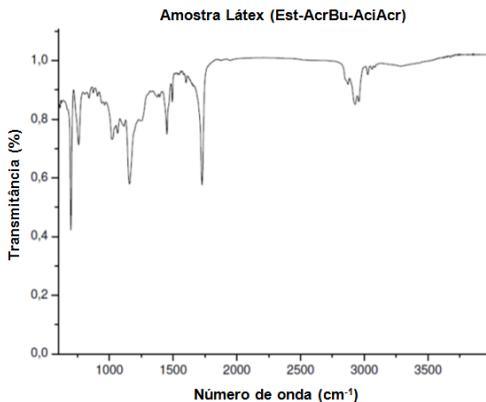


4.1.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de análise de infravermelho foi empregada com o intuito de identificar quimicamente os reagentes e produtos obtidos na síntese do látex e formação de filme cristalino com propriedades mecanocrômicas. As análises estão dispostas a seguir.

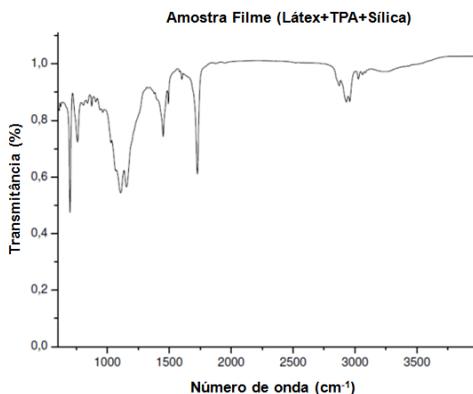
Através do espectro da Figura 4.1. 16 é possível observar os picos em 700 , 1200 e 1400 cm^{-1} correspondentes às ligações típicas de anel benzênico, éster (COO) e COOH presentes no poliestireno, poliacrilato de butila e poliácido acrílico, respectivamente.

Figura 4.1. 16 - Espectro de infravermelho da amostra referente ao látex polimérico de estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, látex 01.



No espectro da Figura 4.1.17, observam-se os mesmos picos característicos identificados no espectro anterior (Figura 4.1. 16), além do pico característico e diferenciador do TPA (tripropileno glicol diacrilato), referente ao grupo éter (CO) em torno de 1120cm⁻¹.

Figura 4.1. 17 - Espectro de infravermelho da amostra referente ao látex polimérico de estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, látex 01, misturadas com sílica (10% em massa) e TPA (2% em massa).



Conforme literatura [2] o agente TPA é um agente de reticulação, ou seja que confere ligações cruzadas ao filme polimérico, conforme também poderá ser observado nos ensaios de tração dos

filmes com e sem TPA que são apresentados a seguir. O TPA é misturado fisicamente ao látex que posteriormente é depositado sob um substrato, então ainda não é muito clara a forma como a polimerização ocorre (ligações cruzadas). Conforme literatura encontrada [92] o TPA é fotopolimerizável, sendo este um dos possíveis mecanismos de iniciação. No espectro apresentado na Figura 4.1.17 não é possível confirmar a introdução quimicamente ligada deste agente ao filme polimérico, muito provavelmente devido ao baixo percentual utilizado do mesmo (2% em massa sobre o filme). A análise que poderia ajudar a confirmar a reticulação do filme após a introdução do agente TPA (ligações cruzadas) seria uma espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMNC).

4.1.7 Teor de sólidos

Tem por objetivo determinar a concentração das nanopartículas no látex pela evaporação dos voláteis. O teor de sólidos do látex é uma característica importante para a produção e manuseio, pois se relaciona à viscosidade do material. Também no produto final está diretamente relacionado ao tempo de secagem e de formação de filmes, bem como com o custo de produção, armazenagem e de transporte e a necessidade ou não de concentrar a emulsão para algumas aplicações.

Os resultados de algumas análises realizadas de teor de sólidos estão listados na Tabela 4.1. 5, onde pode-se observar uma média de 12,07%. A variação encontrada pode estar diretamente relacionada à conversão dos monômeros, bem como ao processo de síntese e manuseio posterior do látex após a reação (evaporação). O tempo de evaporação durante a deposição gravitacional na etapa de formação de filme cristalino (ordenamento) pode ser modificado dependendo do teor de sólido do látex utilizado.

Tabela 4.1. 5 - Teor de sólidos dos látices obtidos.

% Sólidos	Látex
11,5	Reação 22/11/2011
10,3	Reação 02/02/2012
12,2	Reação 23/02/2012
14,3	Reação 24/02/2012

Nesta etapa do trabalho não é possível ainda identificar se este teor de sólidos é ideal para a aplicação desejada (recobrimento de peça metálica ou obtenção de peça plástica), por isso apenas serve como informação para trabalhos futuros.

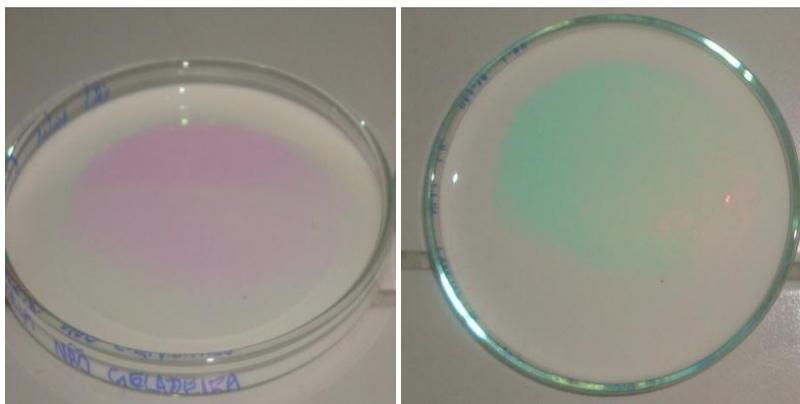
4.1.8 Ensaios de tração e resultados visuais

A seguir são apresentados alguns resultados crômicos obtidos nos filmes úmidos (antes da evaporação), secos e após serem tracionados demonstrando o efeito mecanocrômico. Também são discutidos os resultados visuais dos filmes obtidos por *spin-coating* e o efeito do agente TPA sobre a elasticidade dos filmes.

4.1.8.1 Filmes látex+sílica+TPA

A Figura 4.1. 18 apresenta o látex 01 sobre placa petri antes da secagem a temperatura ambiente, onde o material apresenta variação de cor com o ângulo de observação.

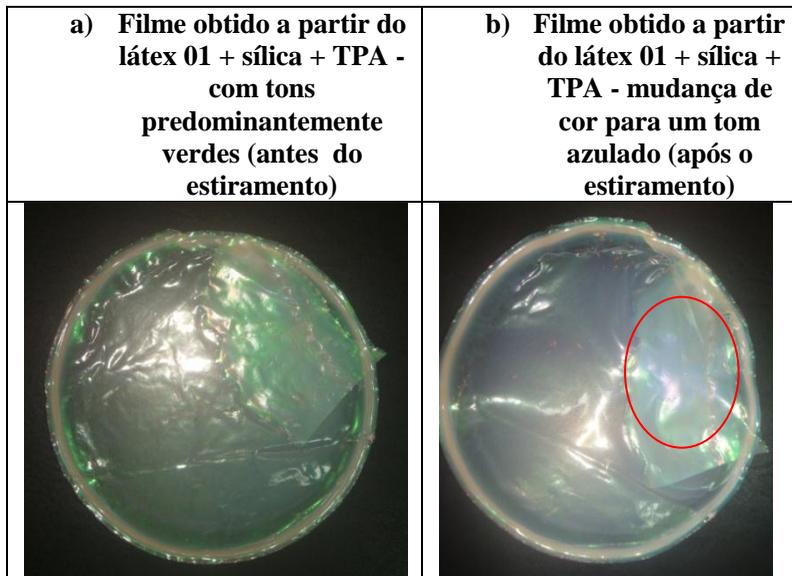
Figura 4.1. 18 - *Casting* da mistura tratada do látex+sílica+TPA. Variação de cor com ângulo de observação antes da secagem.



Após obtenção dos filmes por *casting* em placas petri, pode-se notar que a coloração observada na superfície dos filmes ainda em estado líquido continua na fase sólida. A coloração predominantemente verde muda para azul quando o filme é estirado manualmente, conforme é possível visualizar na Figura 4.1. 19 a) e b), como mostrado na região delimitada. Após alguns minutos do estiramento manual o filme retorna

à sua dimensão e tonalidades iniciais. Esta característica de mecanocromismo provém da deformação do retículo cristalino causado pela diminuição do espaçamento interplanar das nanopartículas [2].

Figura 4.1. 19 - Avaliações visuais iniciais nos filmes obtidos a partir do látex (a) antes e (b) após o estiramento manual.



4.1.8.2 Filmes por *spin-coating*

Os látex produzidos não apresentaram resultados positivos quando utilizou-se a técnica de *spin-coating*. Observou-se que durante o processo de rotação do *spin-coating*, o material aplicado sob o substrato não teve boa aderência ao mesmo, mesmo em rotações mais baixas, impedindo a deposição ordenada das nanopartículas. Uma possível explicação para este resultado está no fato dos látex produzidos apresentarem baixa viscosidade. Outro fator, pode estar relacionado ao fato que os testes realizados foram utilizando látex de nanoesferas moles (baixa Tg), portanto, a força centrífuga pode ter originado a deformação das mesmas.

A qualidade e espessura do filme nesse método dependem dos parâmetros de aceleração angular, velocidade angular e tempo de rotação do *spin-coater*, além da natureza e viscosidade do solvente,

concentração do soluto e temperatura e umidade locais, que têm influência direta sobre a taxa de evaporação e viscosidade da solução [81].

Os testes realizados por esta técnica podem ser visualizados na Figura 4.1.20 e Figura 4.1.21.

Figura 4.1.20 - Fotografia tirada dos filmes (látex 07) sob substrato obtidos pelo método de *spin-coating*

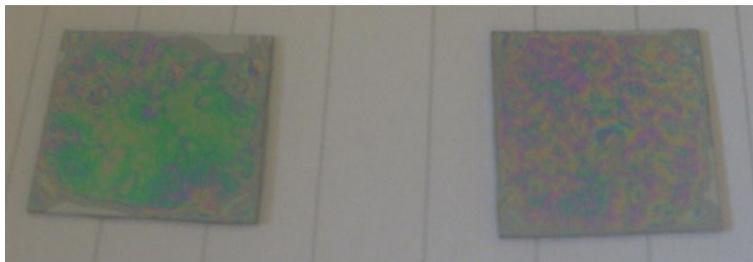
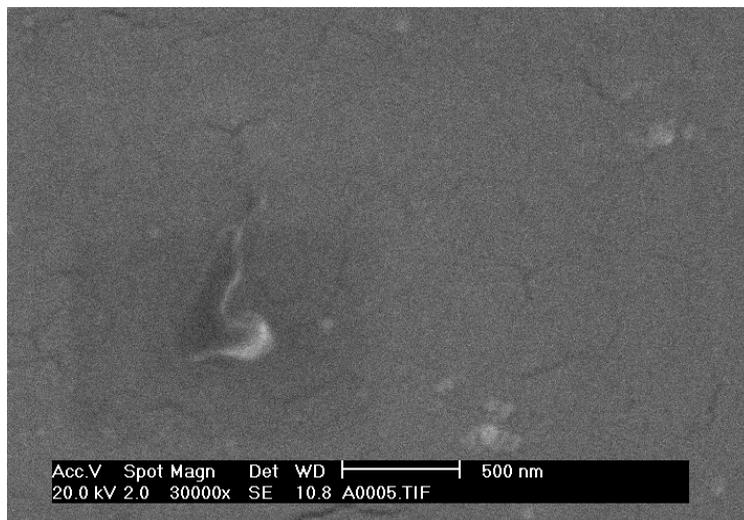


Figura 4.1. 21 - Micrografia obtida pelo MEV para o filme (látex 07) obtido pelo método de *spin-coating*



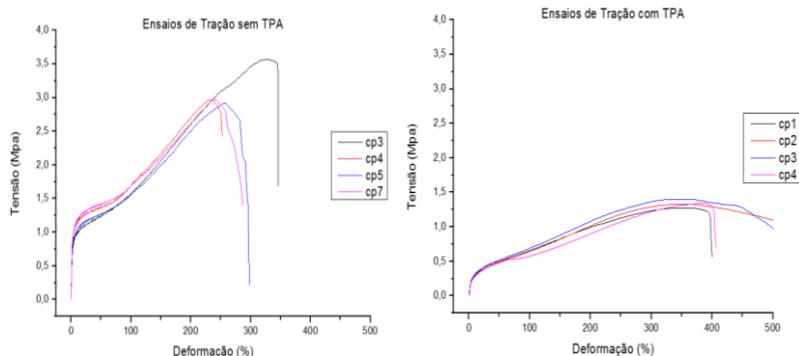
O efeito crômico observado na Figura 4.1.20 é atribuído ao efeito de filme fino (na ordem do comprimento de onda da luz), que é proveniente da interação da luz com o material. Este mesmo tipo de

efeito pode ser observado nas bolhas de sabão. A Figura 4.1.21 confirma esta hipótese, pois a micrografia do MEV apresenta as características de um filme contínuo, sem nenhum grau de ordenamento de nanopartículas.

4.1.8.3 Efeito do agente TPA nos filmes tracionados

O agente TPA utilizado pela literatura [2], tem como função atuar como um agente de reticulação do filme, e portanto conferir propriedades elásticas ao mesmo. A quantidade ideal para esta finalidade esta abaixo de 2% em massa sobre o filme, acima disto o filme se torna rígido (aumento do módulo). Os resultados dos ensaios de tração conforme Norma ASTM D882, sem e com 2% de TPA em massa sobre o filme polimérico (látex 07), mostram um aumento no alongamento dos filmes com a introdução do TPA. Conforme Figura 4.1.22, o percentual de alongamento dos filmes aumentou em média 142% (de 287% sem TPA para 429% com 2% de TPA em massa de filme).

Figura 4.1.22 - Gráficos de ensaios de tração filmes provenientes do látex 07 sem TPA e com TPA.



4.2 FORMAÇÃO DE EXCÍMERO

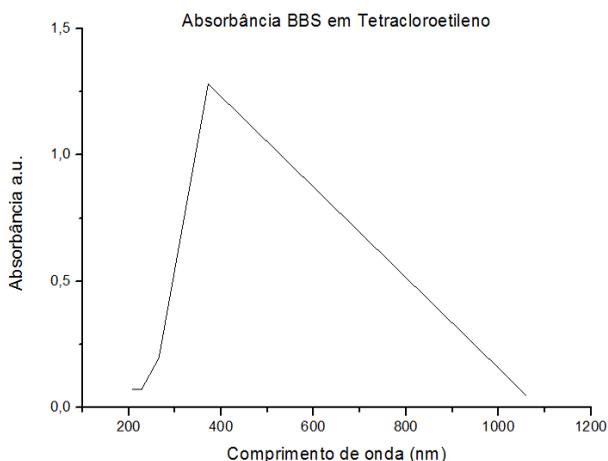
Para a metodologia de obtenção de filmes mecanocrômicos via formação de excímero, são apresentados resultados de espectroscopia UV-Vis para o pigmento BBS e fluorescência dos filmes sob diferentes condições de processamento, tais como percentual do pigmento, temperatura de processamento e tipo de resfriamento. São apresentadas

as análises térmicas (TGA e DSC) dos diferentes polímeros mais o pigmento e comparadas com as análises dos polímeros *in natura*. Micrografias obtidas a partir de AFM são apresentadas para identificar os agregados de pigmento e sua variação de tamanho sob diferentes condições de processamento. Resultados de tração com diferentes taxas de deformação são também discutidos. Por fim, os resultados visuais são abordados e discutidos.

4.2.1 Espectroscopia óptica UV-Vis

O pigmento fotocromico BBS foi caracterizado por espectroscopia óptica UV-Vis em tetracloroetileno, de acordo com a Figura 4.2. 1. Conforme literatura o pico do comprimento de onda de absorção deste pigmento em seu solvente se encontra em mais ou menos 377nm [39].

Figura 4.2. 1 - Espectro de absorção BBS/Tetracloroetileno



4.2.2 Espectroscopia óptica fluorescência

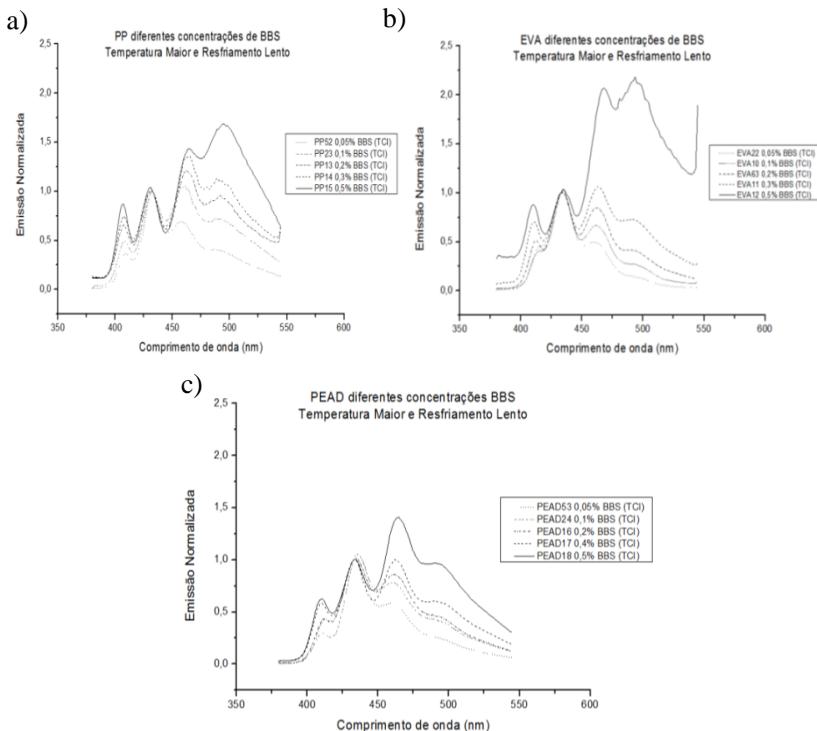
Os filmes obtidos com diferentes concentrações de BBS (conforme Tabela 3.2.1) em diferentes matrizes poliméricas foram caracterizados quanto ao espectro de fluorescência (emissão de luz sob irradiação UV 277nm). Não houve diferenças significativas nos espectros de fluorescência entre os pigmentos obtidos comercialmente e pela TCI,

porém foi focado os trabalhos e as discussões em torno do pigmento da TCI, teoricamente com grau de pureza superior.

As bandas características do cromóforo isolado surgem em torno de 410nm, 425nm e 450nm, e a banda característica da formação de excímero em torno de 500nm [39].

Nos espectros de fluorescência da Figura 4.2. 2 são apresentadas as matrizes de PP, EVA e PEAD sob diferentes concentrações do pigmento BBS, na condição de processamento: temperatura maior e resfriamento lento.

Figura 4.2. 2 - Espectros de fluorescência das matrizes poliméricas com diferentes concentrações de BBS a) PP, b) EVA e c) PEAD. As intensidades foram normalizados no pico 425nm do cromóforo isolado BBS.



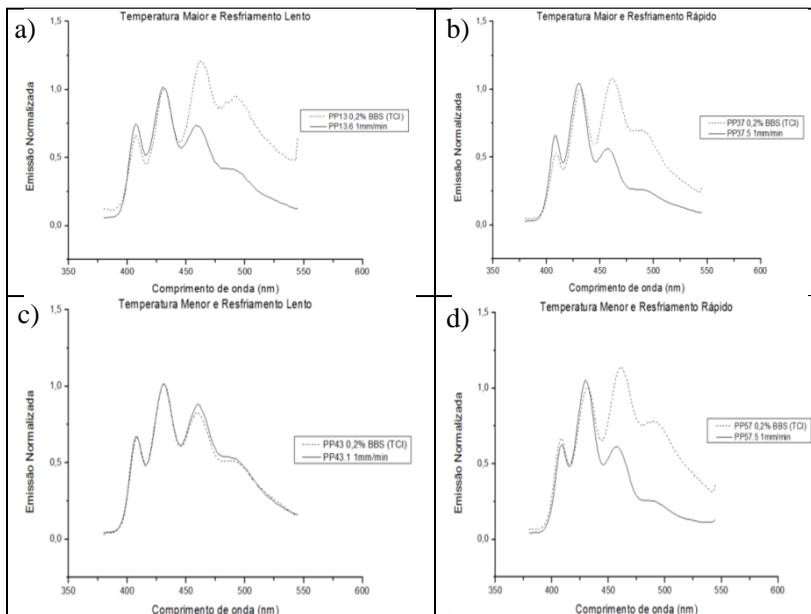
Como pode-se observar através dos espectros, e como era esperado, o pico do excímero em 500nm aumenta com o aumento da concentração de pigmento BBS para as três matrizes poliméricas.

Os filmes com maiores chances de quebra mecânica de excímero, conforme a literatura, são os que possuem concentração em torno de 0,2% em massa de BBS [38-39], teoricamente devido a agregados menores. Portanto foram realizadas análises de fluorescência dos filmes com 0,2% em massa de BBS sob diferentes condições de processamento, antes e após o estiramento, com taxa de deformação controlada, para comparação e constatação de alterações nas bandas excímero/cromóforo.

Foram escolhidas taxas de deformação de 1 mm/s e 1 mm/min. Os resultados de 1 mm/s apenas foram possíveis de serem avaliados para a matriz EVA. As matrizes de PP e PEAD para a taxa de 1 mm/s apresentou degradação mecânica (esbranquiçamento), interferindo nos resultados de fluorescência. Na taxa de deformação de 1 mm/min as três matrizes puderam ser avaliadas.

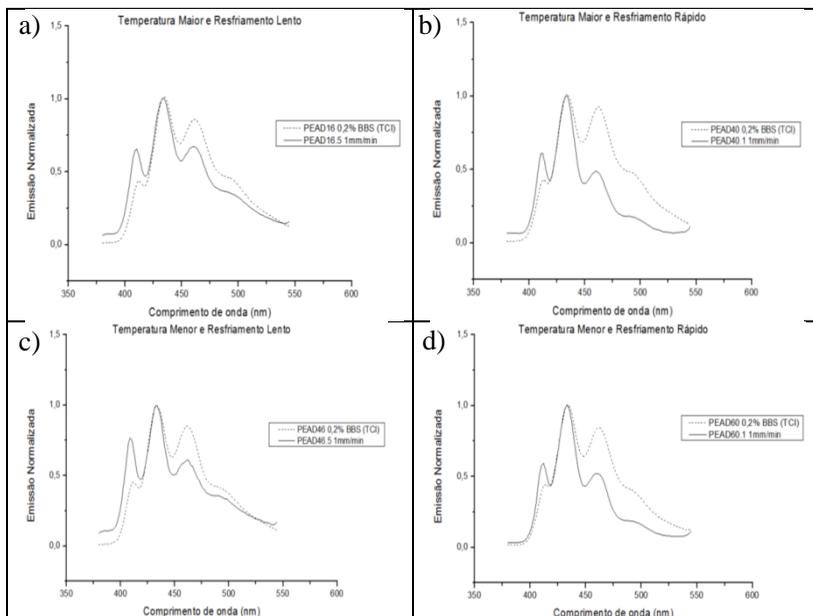
A Figura 4.2.3 apresenta os gráficos de fluorescência do PP/BBS nos filmes, antes e depois do estiramento, a uma taxa constante de 1mm/min. Como curiosidade os ensaios a esta taxa levaram em média 4 horas para serem realizados, sem chegar a ruptura em alguns casos. O percentual médio de deformação dos filmes apresentados na Figura 4.2.3 foi de 4,4%. Como pode-se observar nos gráficos da Figura 4.2.3 a) b) e d), houve a quebra dos agregados de corante após a deformação mecânica, evidenciada pela diminuição da banda característica do excímero em 500nm. Não houve diferença significativa entre estas três condições de processamento. A Figura 4.2.3 c) não evidenciou a diminuição da banda excímero após a deformação mecânica, podendo estar relacionada ao tipo de processamento utilizado: temperatura menor e resfriamento lento.

Figura 4.2. 3 - Gráficos de fluorescência PP sob diferentes condições de processamento. As intensidades foram normalizados no pico 425nm do cromóforo isolado BBS. a) Temperatura maior e resfriamento lento b) Temperatura maior e resfriamento rápido c) Temperatura menor e resfriamento lento e d) Temperatura menor e resfriamento rápido



A Figura 4.2. 4 apresenta os gráficos de fluorescência do PEAD/BBS nos filmes, antes e depois do estiramento, a uma taxa constante de 1mm/min. Os ensaios com taxa de 1mm/min também levaram em média 4 horas para serem realizados, sem chegar a ruptura em alguns casos. O percentual médio de deformação dos filmes apresentados na Figura 4.2. 4 foi de 140%. Como pode-se observar na Figura 4.2.4 a), b), c) e d) os espectros de fluorescência dos filmes estirados apresentaram evidência de quebra dos agregados de corante com a diminuição da banda característica do excímero em 500nm. O gráfico b) apresentou a maior diferença de intensidade na banda excímero antes e depois do estiramento, sugerindo que é o melhor tipo de processamento para o PEAD/BBS: temperatura maior e resfriamento rápido.

Figura 4.2. 4 - Gráficos de fluorescência PEAD sob diferentes condições de processamento. As intensidades foram normalizados no pico 425nm do cromóforo isolado BBS. a) Temperatura maior e resfriamento lento b) Temperatura menor e resfriamento lento c) Temperatura maior e resfriamento rápido e d) Temperatura menor e resfriamento rápido

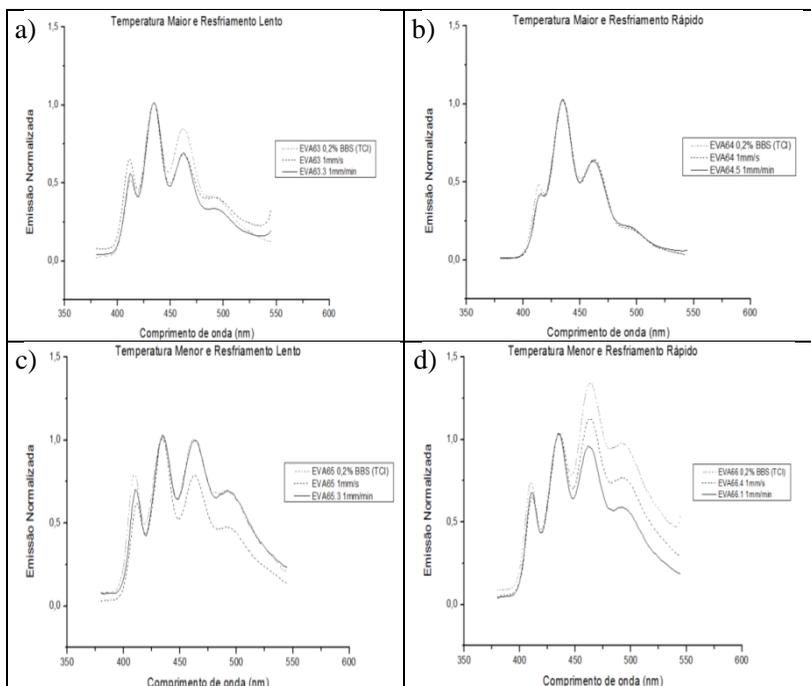


A Figura 4.2. 5 apresenta os gráficos de fluorescência do EVA/BBS nos filmes, antes e depois do estiramento, a uma taxa constante de 1mm/s e 1mm/min. Os ensaios com taxa de 1mm/min também levaram várias horas para serem realizados, sem chegar a ruptura em alguns casos. O percentual médio de deformação dos filmes apresentados na Figura 4.2. 5 com taxa de 1mm/s foi de 201% e com taxa de 1mm/min foi de 406%. Algumas observações podem ser realizadas, e nos mostram uma não linearidade nos resultados se comparado com as matrizes de PP e PEAD:

- na Figura 4.2.5 a), c) e d) houve evidência de quebra dos agregados de corante após a tração mecânica, diminuição da banda característica do excímero em 500nm;
- não houve diferença de intensidade entre as bandas referente à tração de 1mm/s e 1mm/min na Figura 4.2.5 a);

- não houve diminuição da banda excímero no gráfico referente ao tipo de processamento Temperatura Maior e Resfriamento Rápido (Figura 4.2.5 b), ficando a banda excímero igual antes e após a tração mecânica.
- a Figura 4.2.5 c), referente ao gráfico de fluorescência da condição de processamento Temperatura Menor e Resfriamento Lento apresentou redução da banda excímero apenas após tração a 1mm/s, não havendo mudança na banda referente a tração de 1mm/min.
- a diferença mais significativa na banda excímero apresentada, foi no gráfico da Figura 4.2.5 d) para a taxa de 1mm/min, indicando o melhor tipo de processamento para o EVA/BBS;

Figura 4.2.5 - Gráficos de fluorescência de filmes de EVA sob diferentes condições de processamento. As intensidades foram normalizados no pico 425nm do cromóforo isolado BBS. a) Temperatura Maior e Resfriamento Lento b) Temperatura Maior e Resfriamento Rápido c) Temperatura Menor e Resfriamento Lento e d) Temperatura Menor e Resfriamento Rápido



Os resultados pouco diferentes da matriz EVA se comparada com as matrizes de PP e PEAD podem ser devido às propriedades elastoméricas do EVA. O EVA é um copolímero de caráter elastomérico formado pelo encadeamento de seqüências aleatórias de unidades repetitivas derivadas da polimerização do eteno e acetato de vinila. A quantidade de acetato de vinila no EVA define as propriedades deste material, outras propriedades específicas, tais como cristalinidade e flexibilidade também são alcançadas variando-se a quantidade de acetato de vinila no copolímero.

Em função da maior mobilidade das cadeias da matriz polimérica de EVA, ocorre também uma maior facilidade de desentrelaçamento das cadeias sob tração, aliada a presença de poucos segmentos cristalinos, provavelmente não gera na maioria das vezes uma força de atrito suficiente entre polímero e pigmento a ponto de possibilitar a quebra dos agregados.

4.2.3 Análises térmicas

A seguir são apresentados os resultados das análises térmicas realizadas (TGA e DSC). São discutidas as diferenças das análises entre as matrizes *in natura* e com BBS. Também com base nos dados de DSC são apresentadas as alterações nos resultados de cristalinidade nos filmes com e sem BBS.

4.2.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados obtidos pela calorimetria diferencial de varredura (DSC) das temperaturas de transição cristalina (T_m) estão listados na Tabela 4.2. 1, e os termogramas apresentados na Figura 4.2. 6 e Figura 4.2. 7. A taxa de aquecimento utilizada em todas as amostras foi de 20°C/min e a vazão do gás de 20ml/min. A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma transição de segunda ordem, representada pela mudança da linha base decorrente da variação do calor específico sem mudança significativa de temperatura, ou variação de entalpia. Essa determinação ocorreu na segunda corrida de aquecimento a 20°C/min de forma a remover a história térmica do filme para evidenciar a transição vítrea, se possível.

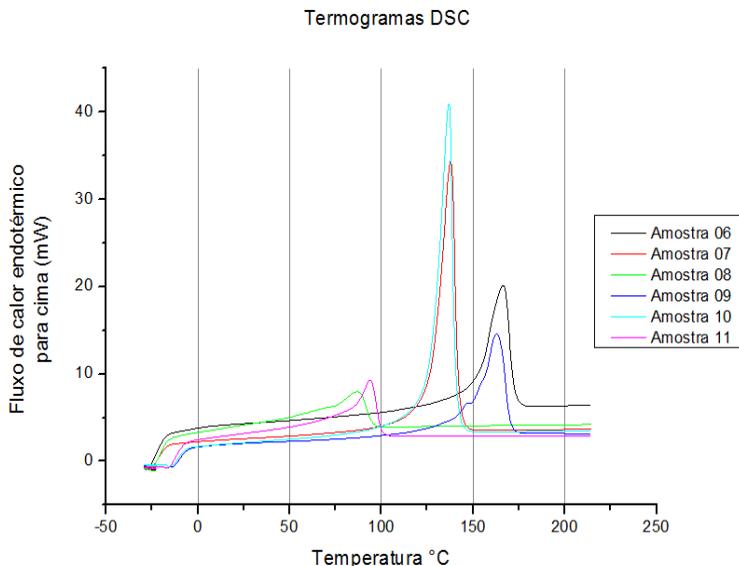
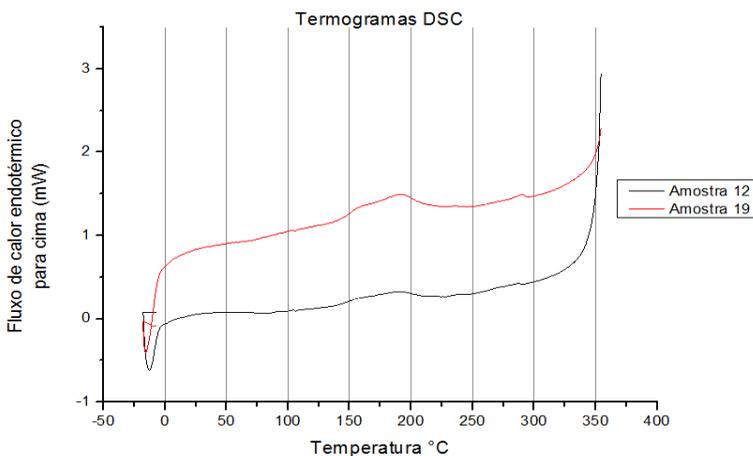
O polietileno de alta densidade, o etil vinil acetato e o polipropileno, obtidos comercialmente, possuem temperaturas de fusão em 125-135°C

(PEAD), 86°C (EVA) e temperatura de amolecimento vicat 153°C (PP), obtidos das fichas de produto, visualizados no Anexo A.

As análises de DSC tiveram como objetivo verificar a influência do pigmento BBS sobre as temperaturas de transição dos polímeros utilizados. Para isso foram realizadas análises nos polímeros *in natura* e com o pigmento BBS (obtido comercialmente). Também foi realizada análise para comparação, do pigmento BBS obtido comercialmente e do pigmento BBS obtido da TCI (Tochio Chemical Industry), grau de pureza superior a 97%.

Tabela 4.2. 1 - Informações sobre as análises DSC com resultados dos picos obtidos

Amostra	Material	Faixa Temperatura	T_m (°C)	ΔH_{TA} (J/g)
06	Polipropileno (PP)	-40° a 220°C	166,35	84,8686
07	Poliétileno de Alta Densidade (PEAD)	-40° a 220°C	137,39	194,4894
08	Acetato de Etileno Vinilideno (EVA) (18% AV)	-40° a 220°C	86,91	60,5156
09	PP com BBS (Com.)	-40° a 220°C	162,79	93,1387
10	PEAD com BBS (Com.)	-40° a 220°C	136,25	187,2998
11	EVA com BBS (Com.)	-40° a 220°C	93,56	84,5921
12	BBS (Comercial)	-40° a 360°C	342,04	-
19	BBS (TCI)	-40° a 360°C	341,37	-

Figura 4.2. 6 - Gráfico obtido das análises de DSC.**Figura 4.2. 7** - Gráfico obtido das análises de DSC.

Os termogramas dos polímeros com BBS mostrados na Figura 4.2. 6 quando comparados com os polímeros *in natura*, apresentaram temperaturas de fusão cristalina praticamente idênticas, com pequena

diminuição de 1,14°C para o PEAD, 3,56°C para o PP e 6,65°C para o EVA. As temperaturas de transição vítrea não foram evidenciadas nestes termogramas devido a limitações do equipamento (mínimo de -40°C).

O BBS fornecido pela TCI possui temperatura de fusão de 360°C e temperatura de degradação de 380°C conforme informações do produto obtidas do site da empresa. Por este motivo as análises de DSC foram conduzidas até 360°C, prevenindo danos no equipamento por degradação do material. Como pode-se observar nos termogramas da Figura 4.2. 7, pode-se visualizar um indicativo de início de fusão, tendo um máximo registrado nestas condições de análise em torno de 340°C. Os termogramas do BBS Comercial e do BBS da TCI apresentaram curvas muito parecidas, o que sugere que os materiais são idênticos não havendo diferença significativa entre eles. Com esse resultado e para melhorar a visualização das temperaturas de fusão tem-se uma sugestão de análise utilizando uma taxa de 2°C/min.

4.2.3.1.1 Percentual de cristalinidade

O valor de ΔH_f da amostra 100% cristalina é encontrado tabelado para uma série de polímeros. Para o polipropileno, conforme literatura, a variação de entalpia de fusão para a amostra 100% cristalina é de 210 J/g [65]. Para o poli(etil vinil acetato) (EVA), conforme literatura, a variação de entalpia de fusão para a amostra 100% cristalina é de 286,60 J/g [69]. Para o polietileno, conforme literatura, a variação de entalpia de fusão para a amostra 100% cristalina é de 293 J/g [68]. A Tabela 4.2. 2 apresenta os resultados de cristalinidade obtidos através das análises de DSC.

Tabela 4.2. 2 - Resultados de cristalinidade obtidos através das análises de DSC.

Material	% de cristalinidade do polímero <i>in natura</i>	% de cristalinidade do polímero com BBS comercial (0,2% em massa)
Polipropileno	38,36	50,41
Poli(etil vinil acetato)	20,86	42,64
Polietileno de alta densidade	66,68	63,88

Como pode-se observar a cristalinidade do polipropileno e do poli(etil vinil acetato) aumentou com a introdução do pigmento BBS, e a cristalinidade do polietileno de alta densidade permaneceu praticamente igual. Conforme literatura a cristalinidade pode ser afetada por cargas, como neste caso, por uma fase imiscível ao polímero (pigmento), que pode aumentar a taxa de nucleação e conseqüentemente o grau de cristalinidade [67]. A matriz polietileno de alta densidade pode não ter sido afetada pela sua alta cristalinidade do polímero *in natura*, devendo não mais influenciar na taxa de nucleação.

4.2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Os gráficos obtidos das análises de TGA estão apresentados na Figura 4.2. 8 e os resultados de temperatura e percentual de perda de massa listados na Tabela 4.2. 3. Foram analisados os três polímeros (matrizes) utilizados, *in natura* e com BBS 0,2% em massa (TCI), e os dois pigmentos utilizados BBS, obtidos comercialmente e da TCI.

Figura 4.2. 8 - Gráficos obtidos das análises de TGA. a) Amostra 06 e 09 (PP) b) Amostra 07 e 10 (PEAD) c) Amostra 08 e 11 (EVA) d) Amostra 12 e 19 (BBS Comercial e BBS TCI)

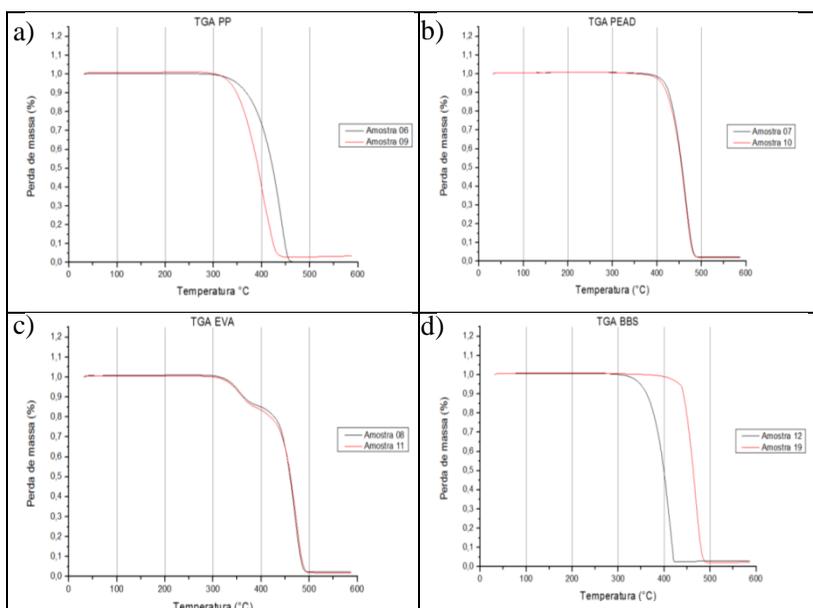


Tabela 4.2. 3 - Resultados obtidos das amostras submetidas a análise TGA

Amostra	Material	Temperatura °C	% Perda massa
06	Polipropileno (PP)	440,58	99,55
		residual 0,45% de massa (em 600°C)	
07	Polietileno de alta densidade (PEAD)	463,48	98,15
		residual 1,85% de massa (em 600°C)	
08	Etil vinil acetato (EVA)	340,54	15,65
		465,97	83,56
		residual 0,79% de massa (em 600°C)	
09	PP com BBS 0,2% em massa	394,63	96,97
		residual 3,03% de massa (em 600°C)	
10	PEAD com BBS 0,2% em massa	464,63	97,97
		residual 2,03% de massa (em 600°C)	
11	EVA com BBS 0,2% em massa	340,69	16,74
		469,19	82,93
		residual 0,33% de massa (em 600°C)	
12	BBS (Comercial)	416,89	97,51
		residual 2,49% de massa (em 600°C)	
19	BBS (TCI)	465,72	98,08
		residual 1,92% de massa (em 600°C)	

O EVA foi a única matriz polimérica que apresentou dois picos bem distintos de degradação Figura 4.2. 8 c), isto se deve às duas etapas de degradação. A primeira está relacionada à degradação do acetato de vinila (VAc - formação de ácido acético), enquanto a segunda etapa refere-se à degradação olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H) [89].

Conforme pode-se notar, tanto o PEAD (Figura 4.2. 8 b)) como o EVA (Figura 4.2. 8 c)) não apresentaram diferença significativa quando comparados, *in natura* e com BBS. Apenas o PP apresentou uma variação maior de temperatura de degradação e massa residual, de

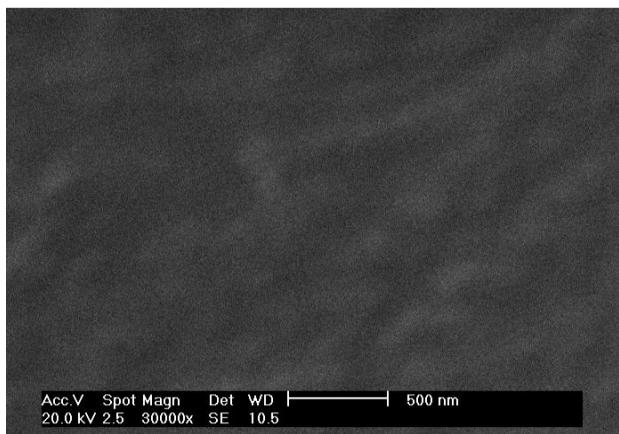
440,58°C quando *in natura* com 0,45% de massa residual para 394,63°C quando com BBS (TCI) com 3,03% de massa residual. Isso sugere alguma interação do polímero com o pigmento a altas temperaturas (Figura 4.2. 8 a)).

Os pigmentos utilizados (com. e TCI) *in natura* foram analisados e demonstraram diferença significativa de temperatura de degradação quando comparados entre si (Figura 4.2. 8 d)). O BBS comercial apresentou seu pico de degradação em 416,89°C e o BBS da TCI apresentou seu pico de degradação em 465,72°C. Esta diferença de quase 50°C sugere alguma impureza no BBS comercial que modifica a sua degradação para uma temperatura mais baixa.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises das amostras poliméricas com BBS realizadas a partir do MEV não foram conclusivas quanto ao tamanho dos agregados de pigmentos. Por esta razão e conforme literatura, é provável que a avaliação por microscopia de força atômica (AFM) seja mais indicada para a visualização destes agregados [38]. A Figura 4.2. 9 apresenta a micrografia obtida pelo MEV de filme de PP com BBS (0,2%), na escala em que possivelmente poderiam aparecer agregados bem definidos de corante, porém não foi possível identificar nenhuma evidência clara destes agregados.

Figura 4.2. 9 - Micrografia obtida pelo MEV de filme de PP com BBS (0,2%)



4.2.5 Infravermelho (IR)

As análises de infravermelho tiveram como objetivo a verificação de possíveis diferenças químicas entre o BBS comercial e o BBS fornecido pela TCI. Os espectros das Figura 4.2. 10 e

Figura 4.2. 11 apresentam picos semelhantes, não havendo, portanto diferença química significativa entre os dois pigmentos utilizados.

Figura 4.2. 10 - Espectro de infravermelho obtido da Amostra de BBS Comercial

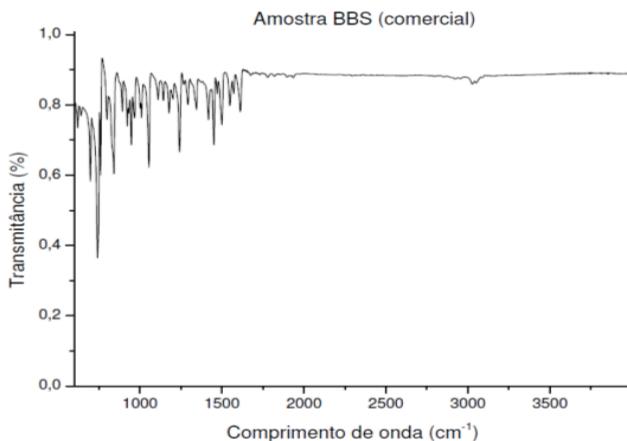
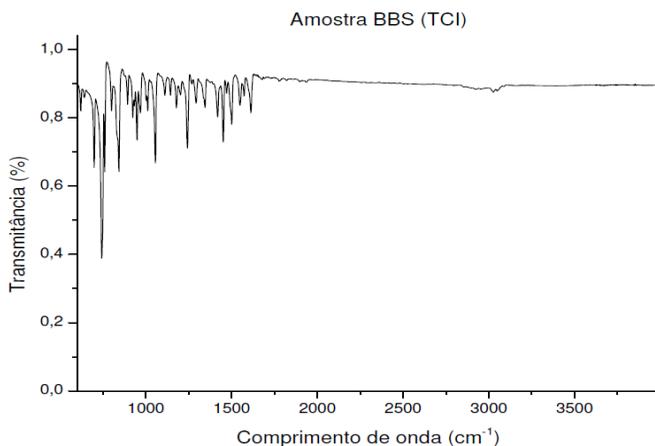


Figura 4.2. 11 - Espectro de infravermelho obtido da Amostra de BBS da TCI



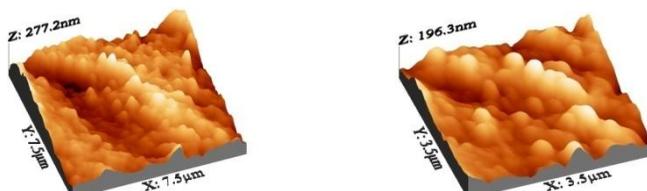
4.2.6 Microscopia de força atômica (AFM)

As amostras enviadas para análise em AFM estão listadas na Tabela 4.2. 4 onde até o presente momento obteve-se resultado de apenas uma amostra apresentada na Figura 4.2.12, sendo que as demais estão em andamento.

Tabela 4.2. 4 - Amostras enviadas para análise AFM (Numeração conforme Tabela 3.2.1)

Polímero	Amostra
PP	Branco (Temp. Menor Resfr. Lento)
PP	Branco (Temp. Maior Resfr. Rápido)
PP	13
PP	14
PP	37
PP	43
PP	57
PEAD	Branco (Temp. Menor Resfr. Lento)
PEAD	Branco (Temp. Maior Resfr. Rápido)
PEAD	16
PEAD	40
PEAD	46
PEAD	57
EVA	Branco (Temp. Menor Resfr. Lento)
EVA	Branco (Temp. Maior Resfr. Rápido)
EVA	63
EVA	64
EVA	65
EVA	66

Figura 4.2.12 - Micrografias obtidas pelo microscópio de força atômica (Amostra PP14)

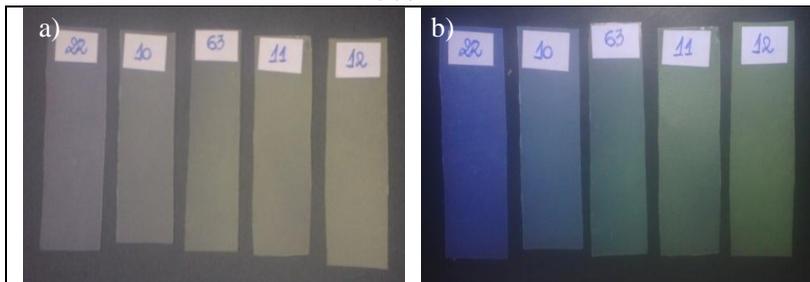


As micrografias da Figura 4.2.12, foram obtidas a partir da amostra de PP14 (PP com 0,3% em massa de BBS, processado com temperatura maior e resfriamento lento – Tabela 3.2.1) com magnificação de 7,5 μm (esquerda) e magnificação de 3,5 μm (direita). A micrografia de magnificação de 3,5 μm apresenta um relevo onde é possível notar ondulações na ordem de 0,5 μm que podem ser provenientes dos agregados de pigmento BBS. É necessária a comparação com as demais amostras a serem analisadas juntamente com os brancos de cada matriz polimérica. Conforme literatura estes agregados de BBS (0,2% em massa) dispersos em uma matriz de poliéster biodegradável PBS possui ordem de grandeza em torno de 0,3-0,5 μm [38].

4.2.7 Ensaios de tração e avaliações visuais

O objetivo do uso do excímero de BBS para a obtenção de propriedade mecanocrômica fica evidenciada na Figura 4.2. 113. Os filmes de EVA com BBS nesta figura estão disposto por ordem crescente de percentual de pigmento: Filme 22 com 0,05%, Filme 10 com 0,10%, Filme 63 com 0,20%, Filme 11 com 0,30% e Filme 12 com 0,50% de BBS. Como pode-se notar, sob irradiação UV ocorre uma diferença significativa de cor azul (cromóforo isolado) para verde-amarelado (excímero) com o aumento de concentração do pigmento. Alcançar esta diferença de cor inversa (verde-amarelado para azul) com uma deformação mecânica é o objetivo deste trabalho.

Figura 4.2. 13 - Fotografias obtidas dos filmes de EVA/BBS (numeração conforme Tabela 3.2.1) a) sem UV b) com irradiação UV 360nm



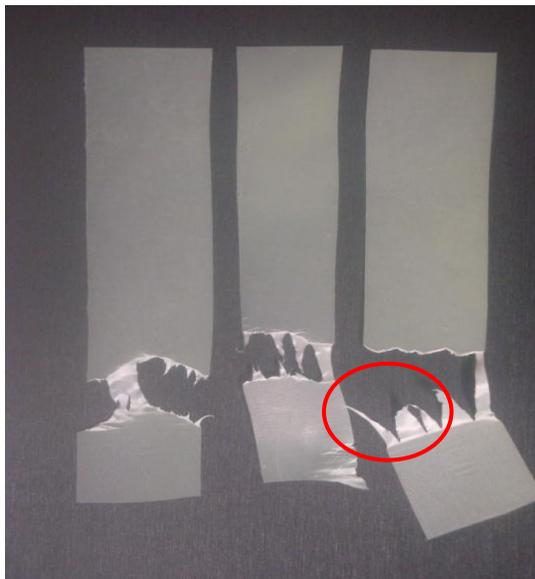
Cabe ainda salientar que o objetivo deste trabalho é testar a deformação das matrizes poliméricas com BBS em temperatura

ambiente, proporcionando uma maior aplicabilidade, diferentemente da literatura que utiliza temperatura acima da transição vítrea do polímero [38-39]. Por este motivo a matriz polimérica de EVA (18% AV) foi a mais promissora neste estudo por apresentar propriedades elásticas (à temperatura ambiente).

4.2.7.1 Ensaios de tração com taxa de deformação de 1mm/s

Os filmes obtidos pelo processo de prensagem a quente apresentaram textura uniforme, porém possuem regiões com espessuras diferentes (normalmente mais fina no centro e mais espessa nas laterais). Além dos parâmetros de processo explorados, os quais foram apresentados na Tabela 3.2.1, a taxa de deformação foi indicada como sendo muito importante na capacidade de quebrar os agregados de pigmentos. Uma velocidade muito elevada não permite a quebra e não proporciona a dispersão dos agregados, por isso baixas taxas como 1mm/min são mais indicadas [38]. Os ensaios de tração dos filmes listados na Tabela 3.2.1 foram realizados utilizando uma taxa de deformação de 1 mm / seg e não demonstraram resultados significativos de diferença de coloração entre a parte estirada e não estirada (sob irradiação UV 360nm) para a matriz EVA. No estiramento de um filme polimérico, deve-se levar em consideração alguns fatores como: comportamento elástico, rompimento de ligações intermoleculares, desentrelaçamento da fase amorfa e rompimento de ligações intramoleculares. Os filmes de PP e PEAD não apresentaram alongamento na temperatura ambiente a esta taxa de deformação, havendo apenas a degradação mecânica do polímero e ruptura. Na Figura 4.2.14 pode-se observar filmes de PEAD com 0,2% de BBS em massa após sofrerem deformação a uma taxa de 1mm/s: na região demarcada pode-se notar o esbranquiçamento por degradação mecânica, inibindo o efeito de fluorescência.

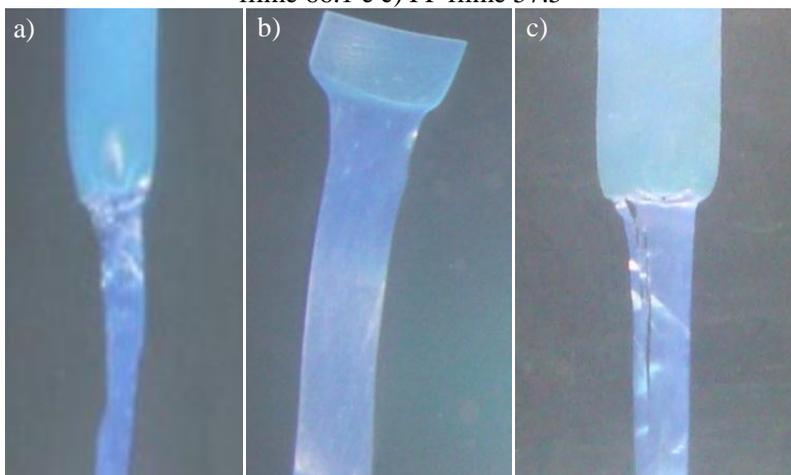
Figura 4.2.14 - Filmes de PEAD com 0,2% de BBS em massa deformados a uma taxa de 1mm/s



4.2.7.2 Ensaios de tração com taxa de deformação de 1mm/min

Os ensaios de tração dos filmes listados na Tabela 3.2.1 foram realizados utilizando também uma taxa de deformação de 1 mm / min e demonstraram resultados visuais melhores que os ensaios com taxa de 1 mm/s. Houve uma diferença de cor sob irradiação UV 360nm característica entre a banda excímero e as bandas do cromóforo isolado. Essa diferença, apesar de não significativa, confirma os resultados obtidos por fluorescência, indicando que parte dos agregados de pigmentos foram dispersados (quebrados) após a tração mecânica. Cabe aqui ressaltar que a diferença visual observada é muito difícil de ser captada por fotografia. Apesar disso, e conforme Figura 4.2.15, pode-se notar alguma diferença de cor entre a parte estirada e não estirada de alguns dos filmes de PEAD, EVA e PP.

Figura 4.2.15 – Filmes tracionados a uma taxa de 1mm/min visualizados sob irradiação UV 360nm a) PEAD filme 40.1, b) EVA filme 66.1 e c) PP filme 57.5



5. CONCLUSÕES

5.1 CRISTAIS FOTÔNICOS

A síntese e a caracterização de materiais poliméricos mecanocrômicos foi possível com resultados promissores em pelo menos uma das frentes do trabalho, os cristais fotônicos. Os resultados mecanocrômicos obtidos dos filmes por estiramento manual, apesar de ainda apresentar intensidade média, demonstram a possibilidade de obtenção de um filme mecanocrômico que a temperatura ambiente apresenta considerável sensibilidade mecânica. O processo de polimerização em emulsão de um terpolímero demonstrou que pode ser utilizado de forma a produzir nanopartículas poliméricas coloidais com monodispersidade suficiente para a formação de uma microestrutura cristalina. Duas grandes possibilidades surgem no presente estudo: resultados positivos de mecanocromismo em filmes com a introdução da sílica como agente de sustentação das nanopartículas moles e a possibilidade de obtenção de efeitos crômicos em filmes de nanopartículas moles, sem sílica, quando em contato com um solvente como água ou etanol, que ainda necessitam de estudos quanto aos efeitos mecanocrômicos. Dentro destes resultados as conclusões específicas são apresentadas a seguir.

Observou-se através dos resultados de DTP que os métodos DLS e análise micrográfica do MET quando comparados entre si apresentaram uma diferença significativa em torno de 100nm a maior para o MET no diâmetro médio de partícula. Esta variação pode ser devido ao fato das nanoesferas possuírem alto grau de deformação, e portanto, apresentarem um “achatamento” quando em contato com a superfície do grid de análise durante a secagem. Este “achatamento” poderia ocasionar o aumento do diâmetro da partícula visualizado nas micrografias. Os resultados de tamanho médio de partícula obtidos pelo MET e DLS apresentaram valores entre 120-410nm, necessários à formação de uma estrutura periódica com difração de Bragg no visível. Porém os resultados de polidispersão dos látices não foram satisfatórios, com valores de 0,09 a 0,29. Apesar dos efeitos crômicos alcançados, estes resultados mostram que são necessários ajustes no sistema reacional da polimerização em emulsão do terpolímero para que sejam obtidos resultados considerados monodispersos (até 0,04), e assim resultados crômicos mais intensos.

Paralelamente observou-se que a DTP não mudou significativamente com a redução do tempo de reação de 14 horas para 7

horas. No estudo desta redução foi também observado que as 7 horas são suficientes para o consumo quase total dos monômeros estireno e acrilato de butila, obtendo-se através dos resultados por CG, menos de 0,25% para o estireno e menos que 0,12% para o acrilato de butila. Com isso foi possível reduzir o tempo de reação em 50% com resultados satisfatórios.

As análises termogravimétricas (TGA) revelaram que a maior perda de massa (>80%) ocorre em torno de 404°C (em virtude da contribuição dos 3 polímeros: poliestireno, poli(acrilato de butila) e poli(ácido acrílico), e que não houve diferenças significativas com a introdução da sílica e o agente TPA.

Avaliações realizadas por análises micrográficas de MET apresentaram deformação das nanopartículas elásticas quando em contato entre si. Este efeito evidencia a necessidade da introdução da sílica ou o contato dos filmes com um solvente que permita a restauração da forma esférica das mesmas. As avaliações por MET também demonstraram nanopartículas esféricas e homogêneas em toda sua extensão (sem formação de núcleo-camada).

Com o intuito de diminuir a deformação das nanopartículas, foram avaliados o efeito de diferentes percentuais de monômeros sobre a propriedade de rigidez e crômica dos filmes. Foi utilizada da literatura equação que permite a predição dos valores de T_g para um sistema de estireno e acrilato de butila por polimerização em emulsão. Os resultados de DSC ficaram de acordo com os preditos por esta equação, o látex 08 com T_g predita de 20°C e T_g obtida por DSC de 23,69°C, também o látex 10 com T_g predita de 44°C e T_g obtida por DSC de 44,36°C. Com a introdução do monômero ácido acrílico, não previsto pela equação, os resultados também foram bastante próximos, ficando em torno de 5°C a maior que o previsto. Os filmes dos látexes com aumento da T_g para 44°C, formulação de 65% de estireno e 35% de acrilato de butila em massa, apresentaram boa propriedade crômica, porém o filme ficou quebradiço devido ao aumento da rigidez. Com isso é possível concluir também que a temperatura de transição vítrea das nanoesferas, que está diretamente relacionada com a composição do látex afeta diretamente o efeito crômico esperado (filme vítreo colorido ou filme elástico e opaco).

As avaliações realizadas por MEV com o intuito de verificar o ordenamento das nanopartículas apresentaram diferenças entre os filmes com propriedades elásticas (formulação de 56,8% de acrilato de butila, 37,8% de estireno e 5,4% de ácido acrílico em massa), e os filmes com aumento da T_g (formulação de 65% de estireno e 35% de acrilato de

butila em massa). Os filmes elásticos apresentaram superfície de filme coalescido, sem nenhuma visualização de nanoesferas ordenadas, já nos filmes de nanopartículas mais rígidas foi possível verificar o ordenamento das nanoesferas em rede cristalina.

Observou-se, através dos espectros de infravermelho (FTIR), os produtos da reação, nos picos em 700, 1200 e 1400 cm^{-1} correspondentes às ligações típicas de anel benzênico, éster (COO) e COOOH presentes no poliestireno, poliacrilato de butila e poliácido acrílico, respectivamente. Porém não foi possível ainda confirmar a introdução quimicamente ligada do agente TPA ao filme polimérico, muito provavelmente devido ao baixo percentual utilizado do mesmo (2% em massa sobre o filme).

Os filmes obtidos utilizando-se nanopartículas elásticas com sílica foram preparados por agitação mecânica e tratamento ultrasônico com 10% de amplitude, e depositados em placa petri para evaporação dos voláteis em temperatura controlada de 21°C. Com isso foi possível a obtenção de um filme em tons de verde com propriedade mecanocrômica quando estirado manualmente.

Paralelamente, filmes opacos de nanopartículas elásticas obtidos sem a adição de sílica, foram adicionados a uma pequena quantidade de solventes para a visualização do efeito crômico. Foi possível verificar uma coloração intensa dos filmes com etanol, sendo diferentes colorações para diferentes tamanhos de partículas (relacionada à lei de Bragg). Essa coloração é devida a repelência das nanopartículas ao solvente, proporcionando sua forma esférica original. Também foi possível observar que a cor muda conforme o ângulo de visualização. O efeito crômico desaparece quando o solvente evapora por completo, e torna a aparecer quando em contato com o solvente novamente. Os filmes opacos que tiveram contato com água também apresentaram efeito crômico, porém um pouco menos intenso que os filmes com etanol. Todos os filmes descritos que apresentaram resultados satisfatórios foram obtidos por deposição gravitacional sob placa petri em ambiente com temperatura controlada de 21°C. A molhabilidade do filme com a obtenção de propriedades crômicas demonstra uma alternativa interessante para ser usado em aplicações mecanocrômicas em ambientes úmidos, ou como sensor químico no caso do etanol (solvatocromismo), podendo ser ainda melhor explorado com outros solventes e químicos.

O resultado elevado de teor de gel (69%) indica elevado grau de reticulação, muito provavelmente pela presença do acrilato de butila.

Por este motivo não foi possível realizar análises de massa molar dos látex produzidos.

O teor de sólidos apresentou uma média de 12%, sendo esta informação importante quando da avaliação da aplicação do material. Este resultado também pode ser um indicativo dos resultados não satisfatórios de deposição do látex por *spin-coating* (baixa viscosidade). Em muitos casos, é necessário concentrar o látex para aumentar a viscosidade para o uso através desta técnica.

Os ensaios de tração revelaram que o agente TPA confere maior elasticidade ao filme. O percentual de alongamento dos filmes aumentou em média 142% com a introdução via mistura física de 2% de TPA (em massa do filme) ao látex durante a preparação para deposição gravitacional.

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- Estudar os mecanismos de introdução da sílica nos interstícios das nanoesferas, bem como avaliar a quantidade de sílica suficiente;
- Também realizar mais ensaios com atmosfera controlada e retardando ainda mais o processo de ordenamento, verificando posteriormente os efeitos crômicos e mecanocrômicos;
- Obter filmes a partir de uma superfície mais uniforme que a placa petri, para isso está sendo confeccionado um dispositivo de deposição gravitacional utilizando lamínulas de vidro removíveis;
- A partir do látex de nanopartículas elásticas sem o uso de sílica, obter filmes mais espessos, conforme a literatura, para ensaios de tração sob contato de um solvente como água ou etanol e avaliar os efeitos mecanocrômicos;
- Realizar ensaios de resistência a solventes avaliando as propriedades crômicas e mecânicas dos filmes;
- Realizar ensaios utilizando outros solventes e verificando os efeitos crômicos (solvatocromismo).

5.2 FORMAÇÃO DE EXCÍMEROS

Na rota onde utilizou-se a formação de excímeros para a obtenção do fenômeno mecanocrômico, observou-se diminuição da banda excímero no espectro de fluorescência dos filmes tracionados, em todas as matrizes poliméricas estudadas. Visualmente também foi

possível observar alguma diferença de cor sob irradiação UV dos filmes tracionados. No entanto, os resultados ficaram aquém da expectativa, tanto no efeito visual muito discreto, quanto na forma de tração necessária para este efeito. Os resultados demonstraram que, em praticamente todas as condições de processamento, a quebra dos agregados ocorreu apenas na taxa de 1mm/min, sendo este fator bastante negativo pois significa uma grande limitação de uso (tempo de ensaio em torno de 4 horas). Estes resultados não satisfatórios estão em grande parte relacionados ao caráter inovador da utilização do pigmento como sensor de deformação em matrizes poliméricas a temperatura ambiente, diferentemente do estudado pela literatura que utiliza em temperatura maiores. O tipo de mistura também pode ter influenciado na formação dos excímeros, sendo que na literatura foi utilizado misturador diferente da extrusão. Neste caso também os tamanhos de agregados não foram avaliados pela falta de resultados do AFM, sendo esta uma característica muito importante na ligação dos resultados dos filmes após os testes de tração.

Apesar disto, as conclusões específicas são apresentadas a seguir.

Os resultados de FTIR e DSC apresentaram grande similaridade para os pigmentos BBS obtido comercialmente e o BBS obtido pela TCI (grau de pureza superior a 97%). Os resultados de TGA, contudo, exibem uma diferença de 40°C a menor na temperatura de degradação do BBS obtido comercialmente, indicando alguma impureza prevista para um produto comercial. Os trabalhos foram focados no pigmento obtido pela TCI e o mesmo também foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis, onde apresentou uma banda de absorção em 377nm.

As análises de DSC dos polímeros *in natura* e dos polímeros com 0,2% de BBS da TCI (em massa) não demonstraram diferenças significativas nas temperaturas de transição. Também os resultados das análises termogravimétricas (TGA) dos polímeros *in natura* e dos polímeros com 0,2% de BBS da TCI (em massa), não apresentaram diferenças significativas nas matrizes de PEAD e EVA. Para o PP houve uma diferença em torno de 45°C a menor na sua temperatura de degradação na presença de BBS, sugerindo que o PP reage com o BBS a altas temperaturas.

As análises de MEV não foram conclusivas com relação ao tamanho dos agregados de pigmento, desta maneira estão sendo realizadas análises por AFM. Os resultados até o presente momento para

o PP com 0,3% de BBS TCI (em massa) indicam a presença de uma superfície rugosa que pode ser dos agregados de pigmento.

A cristalinidade do polipropileno e do poli(etil vinil acetato) aumentou com a introdução do pigmento BBS (PP de 38,36% para 50,41% c/BBS e EVA de 20,86% para 42,64% c/BBS). A imiscibilidade do BBS no polímero pode aumentar a taxa de nucleação e consequentemente o grau de cristalinidade. Já para o polietileno de alta densidade a cristalinidade permaneceu praticamente igual (de 66,68% para 63,88% c/BBS), o que se explica pela alta cristalinidade do polímero já *in natura*, que não sofre mais influência na taxa de nucleação.

As análises de fluorescência foram apresentadas verificando-se o aumento da intensidade da banda excímero com o aumento da concentração de BBS, e os resultados de fluorescência dos filmes antes e depois de serem estirados a uma taxa constante de deformação. Constatou-se que com o aumento da concentração de pigmento BBS, ocorre o aumento da banda excímero em 500nm em todas as matrizes estudadas (PP, EVA e PEAD). Devido à tendência de agregados menores quebrarem com mais facilidade, a concentração de 0,2% de BBS em massa foi escolhida para se realizar os ensaios de tração com taxa de deformação controlada para as três matrizes, e as quatro condições de processamento foram analisadas por fluorescência. A tração mecânica na temperatura ambiente sob taxa de deformação de 1mm/s apresentou degradação mecânica (esbranquiçamento) para as amostras de PP e PEAD impedindo a análise visual sob UV e de fluorescência. Apenas os resultados de EVA após tração de 1mm/s e posteriormente as três matrizes, após tração de 1mm/min foram analisadas.

Os resultados de fluorescência demonstraram que em todas as matrizes estudadas houve a diminuição da banda excímero após a tração mecânica. Visualmente também foi possível observar alguma diferença de cor sob irradiação UV dos filmes tracionados. Vale ressaltar que todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, diferentemente da literatura, que utiliza temperatura acima da transição vítrea, o que dificulta sua aplicabilidade. No entanto os resultados ficaram aquém da expectativa, tanto no efeito visual muito discreto, quanto na forma de tração necessária para este efeito à temperatura ambiente. Os resultados demonstraram que em praticamente todas as condições de processamento, a quebra dos agregados ocorreu apenas na taxa de 1mm/min, sendo este fator bastante negativo pois significa uma grande limitação de uso (tempo de ensaio em torno de 4 horas).

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- Estudar melhor os mecanismos de formação de excímeros;
- Avaliar outras formas de incorporação do material na matriz polimérica;
- Avaliar as análises de AFM quanto ao tamanhos de agregados e influência dos mesmos com diferentes tipos de processamento;
- Realizar ensaios utilizando outras matrizes elásticas;
- Realizar ensaios utilizando outros pigmentos que formam excímeros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Jenekhe, Samson A.; Kiserow, Douglas J. **Chromogenic Effects in Polymers: An Overview of the Diverse Ways of Tuning Optical Properties in Real Time.** Chromogenic Phenomena, Chapter I, 2005.
- 2 Duan, Lingli; You, Bo; Wu, Limin; Chen, Min; **Facile fabrication of mechanochromic-responsive colloidal crystal films.** Journal of Colloid and Interface Science, 2010.
- 3 Jiang, P; Bertone, J.F.; Hwang, K.S.; Colvin, V.L. **Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness.** Chem. Mater. 1999, 11, 2132-2140.
- 4 Hu, Jinming; Liu, Shiyong. **Responsive Polymers for Detection and Sensing Application: Current Status and Future Developments.** Macromolecules Perspective, 2010.
- 5 Araújo, P.H.H. **Distribuição de Tamanhos de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização.** UFRJ, 1999.
- 6 Bueno, L.A. **Vidros e Vitrocerâmicas em Sistemas Oxifluoretos.** UNESP, 2003.
- 7 *Monteiro, A.A. Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas TeO₂-Li₂O-TiO₂ e TeO₂-Li₂O-WO₃.* UNESP Universidade Estadual de São Paulo, 2008.
- 8 Joannopoulos, J.D.; Johnson, S.G.; Winn, J.N.; Meade, R.D. **Photonic Crystals Molding the flow of light. Second Edition.** Princeton University Press, 2008.
- 9 Papacídero, A. T. **Propriedades ópticas em filmes de opalas sintéticas.** Universidade Estadual Paulista, 2007.
- 10 Rohrig, U.F.; Troppmann, U.; Fran, I. **Organic chromophores under tensile stress.** Chemical Physics 289 (2003) 381–388.
- 11 Mittal V.. **Miniemulsion Polymerization Technology.** BASF SE, Polymer Research, Germany. Wiley, 2010.
- 12 Jasinski, E.F. **Litografia de nanoesferas para obtenção de moldes secundários poliméricos eletrodepositados em silício.** Departamento de Física, UFSC, Março de 2007.
- 13 Viel, B.; Ruhl, T.; Hellmann, G.P. **Reversible Deformation of Opal Elastomers.** Chem. Mater. 2007, 19, 5673-5679. *a*
- 14 Nakamura, H.; Ishii, M.; **Effects of Compression and Shearing on the Microstructure of Polymer-Immobilized Non-Close-Packed Colloidal Crystalline Arrays.** Langmuir 2005, 21, 11578-11581.

- 15 Davis, D. A.; Hamilton, A.; Yang, J.; Cremar, L.D.; Gough, D.V.; Potisek, S.L.; Ong, M.T.; Braun, P.V.; Martinez, T.J.; White, S.R.; Moore, J.S.; Sottos, N.S.. **Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials.** *Nature*, 2009, 459.
- 16 Gonçalves, V.N.. **Síntese e Caracterização de derivados de politiofeno para utilização em sensores.** Universidade de São Paulo, 2010.
- 17 O'Bryan, G.; Wong B.M.; McElhanon, J.R.. **Stress Sensing in Polycaprolactone Films via an Embedded Photochromic Compound.** *Materials & Interfaces*, 2010.
- 18 Caruso, M. M.; Davis, D. A.; Shen, Q.; Odom, S.A.; Sottos, N.R.; White, S.R.; Moore, J.S. **Mechanically-Induced Chemical Changes in Polymeric Materials.** *Chem. Rev.* 2009, 109, 5755–5798.
- 19 Ying, Y.; Foulger, S.H. **Color characteristics of mechanochromic photonic bandgap composites.** *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 574–577.
- 20 Fortes, L.M.; Gonçalves, M.C.; Almeida, R.M. **Flexible photonic crystals for strain sensing.** *Optical Materials* 33 (2011) 408–412.
- 21 Zoppei, R.T. **Polianilina: Síntese, Filmes, Dopagem e Condução DC.** USP Universidade de São Paulo, 1999.
- 22 Feng, J.; MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. **Conformation of polyaniline effect of mechanical shaking and spin casting.** *Synthetic Metals*, 1997, 84, 131-132.
- 23 MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. **The concept of secondary doping as applied to polyaniline.** *Synthetic Metals*, Vol 65, 1994, 103-116.
- 24 Faez, R.; Reis, C.; de Freitas, P.S.; Kosima, O.K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M. **Polímeros Condutores.** *Química Nova na Escola*, No. 11, Maio de 2000.
- 25 Lowe, C.; Weder, C. **Oligo (p-phenylene vinylene) Excimers as Molecular Probes: Deformation-induced Color Change in Photoluminescent Polymers Blends.** *Adv. Mater*, 2002, 14, No. 22; November 18.
- 26 Pei, Q. Sigma Aldrich Revision: <http://www.sigmaldrich.com/sigma-aldrich/technical-documents/articles/material-matters/light-emitting-polymers.html>

- 27 Muramatsu, Y.; Yamamoto, T.; Hasegawa, M.; Yagi, T.; Koinuma, H. **Piezochromic behaviour of regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and poly(5,8-dihexadecyloxanthraquinone-1,4-diyl)**. *Polymer* 42 (2001) 6673±6675.
- 28 Shiga, T.; Okada, A.; Takahashi, H.; Kurauchi, T. **Stress monitoring in polymer materials by time-resolved fluorescence from poly(3-alkylthiophene)**. *Journal of material science letters*, Vol. 14, No. 24, 1754-1756.
- 29 Potisek, S.L.; Davis, D.A.; Sottos, N.R.; White, S.R.; Moore, J.S. **Mechanophore-Linked Addition Polymers**. *J. AM. CHEM. SOC.* **2007**, 129, 13808-13809.
- 30 Crenshaw, B.R.; Burnworth, M.; Khariwala, D.; Hiltner, A.; Mather, P.T.; Simha, R.; Weder, C. **Deformation-Induced Color Changes in Mechanochromic Polyethylene Blends**. *Macromolecules* **2007**, 40, 2400-2408.
- 31 Kinami, M.; Crenshaw, B.R.; Weder, C. **Polyesters with Built-in Threshold Temperature and Deformation Sensors**. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 946-955.
- 32 Crenshaw, B.R.; Weder, C. **Deformation-Induced Color Changes in Melt-Processed Photoluminescent Polymer Blends**. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4717-4724.
- 33 Crenshaw, B.R.; Weder, C. **Self-Assessing Photoluminescent Polyurethanes**. *Macromolecules* **2006**, 39, 9581-9589.
- 34 Crenshaw, B. R. **Photoluminescent Polymer Materials with Built-in deformation and temperature sensors**. May 2007.
- 35 Irngartinger, H.; Herpich, R. **Synthesis and Topochemistry of 2,5-Bisacrylate-Substituted 1,4-Benzoquinones**. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 5952604.
- 36 Lee, C.K.; Davis, D.A.; White, S.R.; Moore, J.S.; Sottos, N.R.; Braun, P.V. **Force-Induced Redistribution of a Chemical Equilibrium**. *J. AM. CHEM. SOC.* **2010**, 132, 16107–16111.
- 37 Potisek, S.L.; Davis, D.A.; White, S.R.; Sottos, N.R.; Moore, J.S.; **Patent Application US 2010/0206088 A1**. United States, Aug. 2010.
- 38 Pucci, A.; Di Cuia, F.; Signori, F.; Ruggeri, G. **Bis(benzoxazolyl)stilbene excimers as temperature and deformation sensors for biodegradable poly(1,4-butylene succinate) films**. *J. Mater. Chem.*, 2006, 17, 783–790 | 783.
- 39 Pucci, A.; Bertoldo, M.; Bronco, S. **Luminescent Bis(benzoxazolyl)stilbene as a Molecular Probe for**

- Poly(propylene) Film Deformation.** *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1043–1048.
- 40 Pucci, A.; Ruggeri, G.; Bronco, S.; Bertoldo, M.; Cappelli, C.; Ciardelli, F. **Conferring dichroic properties and optical responsiveness to polyolefins through organic chromophores and metal nanoparticles.** *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 105–116.
- 41 Li, N.; Jia, K.; Wang, S.; Xia, A. **Theoretical Study of Spectroscopic Properties of Dimethoxy-*p*-Phenylene-Ethynylene Oligomers: Planarization of the Conjugated Backbone.** *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 9393–9398.
- 42 Donati, F.; Pucci, A.; Cappelli, C.; Mennucci, B.; Ruggeri, G. **Modulation of the Optical Response of Polyethylene Films Containing Luminescent Perylene Chromophores.** *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 3668–3679.
- 43 Ikawa, T.; Shiga, T.; Okada, A. **Fluorescence from Poly(N-vinylcarbazole) in Uniaxially Stretched Polymer Films.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, 1569–1573 (1997).
- 44 Spanggaard, H.; Jørgensen, M.; Almdal, K. **Mechanical Strain Sensing in a SIS-Type Elastomer with Single Site Strain Probes Based on Carbazole.** *Macromolecules* 2003, 36, 1701–1705.
- 45 Rohrig, U.F.; Troppmann, U.; Frank, I. **Organic chromophores under tensile stress.** *Chemical Physics* 289 (2003) 381–388.
- 46 Hitachi Electr Eng. **Arruela com indicador temporário de aberto de parafuso.** JP6307422, 1994.
- 47 Three Bond Co Ltd. **Cobertura para detectar afrouxamento de parafuso.** JP2008096236, 2008.
- 48 Yaskawa Electric Corp. **Método de detecção de pressão de aberto.** JP2002202213, 2002.
- 49 Martinez, G. **Optical Properties of Semiconductors.** Springer, Nov 30, 1992.
- 50 Keizo, Tanaka. **Arruela com indicador de aperto de torque adequado.** JP2005140314A2, 2005.
- 51 Winokur, M. **Polydiacetylenes from University of Wisconsin – Madison**, 1997.
- 52 Koevoets, R.A.; Karthikeyan, S.; Magusin, P.C.M.M.; Meijer, E.W.; Sijbesma, R.P. **Cross-Polymerization of Hard Blocks**

- in Segmented Copoly(ether urea)s.** *Macromolecules* 2009, 42, 2609-2617.
- 53 Kyocera Corp. **Parafuso com troca de cor.** JP2000065027, 2000.
- 54 Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica.** E-papers, 2001.
- 55 De Paoli, Marco A. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** Chemkeys, 2ª Versão On-line revisada, 2008.
- 56 W. Shnabel. **Polymers and Ligth – Fundamental and Technical Applications.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 57 Sun, C.; Yao, Y.; Gu, Z. **Fabrication of elastic colloidal crystal films from pure soft spheres.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 402 (2012) 102– 107.
- 58 Asahi Kasei Corp Asahi Eng Co Ltd. **Método e dispositivo de aperto para confirmar visualmente o aperto de um parafuso.** JP2001330017, 2001.
- 59 Moniruzzaman, M.; Fernando, G.F.; Bellamy, A.J. **Synthesis and structural investigation of 1',3',3'-trimethyl-6-hydroxy-spiro(2H-1-benzopiran-2,2'-indoline), 1',3',3'-trimethyl-6-methacryloyloxy-spiro(2H-1-benzopiran-2,2'-indoline) and a copolymer with methyl methacrylate by 1D and 2D NMR spectroscopy.** Science Direct, 2006.
- 60 Achilleos, D. S. and Vamvakaki, M. **Multiresponsive Spiropiran-Based Copolymers Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization.** *Macromolecules*, 2010.
- 61 Callister Jr., William D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** Quinta Edição. Editora LTC, 2002.
- 62 Odian, G. **Principles of Polimerization – Fourth Edition.** Wiley, 2004.
- 63 Rocha, A.S. **Magnetotransporte em sistemas nanoestruturados de Co/Cu.** Departamento de Física, UFSC, 2006.
- 64 Denkov, N.D. Velev, D. Kralchevsky, P.A. Ivanov, I.B. Yoshimura, H. and Nagayamat, K. **Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates.** *Langmuir* 1992,8,3183-3190.
- 65 Masson, T.J.- *"Desenvolvimento e reciclagem do polipropileno modificado pela presença de cargas híbridas"*, Tese de

- Doutorado, Universidade Mackenzie, São Paulo, SP (1998)
- 66 Khan, A.M. Shah, S.S. **Determination of critical micelle concentration (CMC) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low concentration of Pyrene on its CMC using ORIGIN software.** J. Chem. Soc. Pak., Vol.30, No.2, 2008.
- 67 (CANEVAROLO, 2006)
- 68 Perez, I.S.B.; Manrich, S.; Manrich, S. **Efeito da adição de diferentes copolímeros em blendas HDPE/HIPS pós-consumo: morfologia de fases e propriedades térmicas.** Polímeros vol.18 no.3 São Carlos July/Sept. 2008
- 69 Datta, S.K.; Chaki, T.K.; Tikku, I.V.K.; Pradhan, N.K.; Bhowmick, A.K. **Heat shrinkage of electron beam modified EVA.** Radiat. Phys. Chem. Vol. 50, No. 4, pp. 399-405, 1997
- 70 Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. **Polymer Handbook.** Fourth Edition. Johnwiley & Sons, Inc.
- 71 Fevotte, G. McKennat, T.F. and Santos A.M. **Modelling of the glass transition temperature of free radical copolymers: An approach for control purposes.** *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 12, pp. 2241-2256, 1998.
- 72 Karnail, S.B. **Understanding Film Formation, Mechanism in Latex Dispersions.** Department of Chemical of Chemical Engineering Indian Institute of Technology Bombay Mumbai 400 076, 2008.
- 73 Katritzky, A.L.; Sild, S.; Karelson, M. **Correlation and Prediction of the Refractive Indices of Polymers by QSPR.** Center for Heterocyclic Compounds, University of Florida, Gainesville, Florida 32611-7200, and Institute of Chemical Physics, University of Tartu, 2 Jakobi Street, EE 2400 Tartu, Estonia. 1998
- 74 Koh, Y.K.; Chiang, Y.M.; Wong, C.C. **Ordering Control of Self-Assembled Colloidal Crystals.** Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- 75 Fudouzi, H. and Xia, Y. **Photonic Papers and Inks: Color Writing with Colorless Materials.** Adv. Mater. 2003, 15, Nro 11, Jun 5.
- 76 Fudouzi, H. and Xia, Y. **Colloidal Crystals with Tunable Colors and Their Use as Photonic Papers.** Langmuir 2003, 19, 9653-9660.

- 77 Kang, K.; Kim, E.; Baek, H.; Hwang, K.; Kwak, D.; Kang, Y. and Thomas, E.L. **Full Color Stop Bands in Hybrid Organic/Inorganic Block Copolymer Photonic Gels by Swelling-Freezing.** J. AM. CHEM. SOC. 2009, *131*, 7538–7539.
- 78 Walish, J.J.; Kang, Y.; Mickiewicz, R.A. and Thomas, E.L. **Bioinspired Electrochemically Tunable Block Copolymer Full Color Pixels.** Adv. Mater. 2009, *21*, 3078–3081.
- 79 Fudouzi, H. and Xia, Y. **Photonic Papers and Inks: Color Writing with Colorless Materials.** Adv. Mater. 2003, *15*, Nro 11, Jun 5.
- 80 Bouas-Laurent, Henri; Durr, Heinz. **Organic Photochromism (IUPAC Technical Report).** International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001.
- 81 Chavero, L.N. **Compósito ordenado de acrilato e sílica como plataforma para nanoestruturação de materiais.** Departamento de Física, UFSC, Abril de 2009.
- 82 Dubinsky, S.; Grader, G.S.; Shter, G.E. and Silverstein, M.S. **Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate.** Polymer Degradation and Stability 86 (2004) 171e178.
- 83 Chern, C.S. **Emulsion polymerization mechanisms and kinetics.** Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 443–486.
- 84 Cruz-Rivera, A.; Rios-Guerrero, L.; Monnet, C.; Schlund, B.; Guillot, J. and Pichot, C. **Structure-property relationships in styrene-butyl acrylate emulsion copolymers: 1. Preparation and characterization of látex.** 1872 POLYMER, 1989, Vol 30, October
- 85 Macedo, A.L.O. **Desenvolvimento de Látices Nitrílicos Carboxilados.** Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.
- 86 Botan, R. Nogueira, T.R. Lona, L.M.F. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliéstireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização In Situ.** Polímeros, vol. 21, nº 1, p. 34-38, 2011
- 87 Meng, B.; Deng, J.; Liu, Q.; Wu, Z.; Yang, W. **Transparent and ductile poly(lactic acid)/poly(butyl acrylate) (PBA) blends: Structure and properties.** European Polymer Journal. Volume 48, Issue 1, January 2012, Pages 127-135.
- 88 Dubinsky, S.; Grader, G.S.; Shter, G.E.; Silverstein, M.S. **Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing**

- copper nitrate.** Polymer Degradation and Stability 86 (2004) 171e178.
- 89 Zattera, A.J.; Bianchi, O.; Zeni, M.; Ferreira, C.A. **Caracterização de resíduos de copolímeros de etilenoacetato de vinila – EVA.** Polímeros vol.15 no.1 São Carlos Jan./Mar. 2005.
- 90 Saron, C.; Felisberti, M.I. **Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros.** Quím. Nova vol.29 no.1 São Paulo Jan./Feb. 2006.
- 91 <http://www.microparticles.de/>
- 92 Scherzer, T.; Langguth, H. **The effect of temperature on the induction period in the photoinitiated polymerization of tripropylene glycol diacrylate.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 185 (2001) 276-282.

ANEXO A

FOLHA DE DADOS DE PRODUTO

VI1880

COPOLÍMERO DE ETILENO E ACETATO DE VINILA



REVISÃO 01 – MAI/10

Descrição: Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila, produzido em condições de alta pressão em reator autooclave. Com alto teor de acetato de vinila, apresenta excelente compatibilidade com outros termoplásticos e cargas inorgânicas. Além disso, possui excelente elasticidade, flexibilidade e resiliência quando submetido a baixas temperaturas.

PROCESSOS E APLICAÇÕES TÉCNICAS

Placas expandidas, moldagem por injeção, coating hot-melt (papel, papelão e etc.), adesivos hot-melt e veículo para Masterbatch (pigmentos e aditivos).

PROPRIEDADES	VALOR	UNIDADE	MÉTODO ASTM
FÍSICAS			
Índice de Fluidez Equivalente ^A	8,0	g/10min	D-1238
Densidade	0,938	g/cm ³	D-1505/2839
Teor de Acetato de Vinila	18	%	Quattor
MECÂNICAS EM PLACA^B			
Tensão de Ruptura	10,0	MPa	D-638
Tensão de Escocamento	2,0	MPa	D-638
Alongamento na Ruptura	848	%	D-638
Dureza Tipo A	92	-	D-2240
Dureza Tipo D	38	-	D-2240
TÉRMICAS			
Temperatura de Fusão	86	°C	D 3417/ 3418
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/120°C/h)	57	°C	D-1525

Observações:

^A: Índice de Fluidez obtido através da conversão da taxa de fluxo do fundido, medida na condição 3 (125°C /2,16kg) da norma ASTM D-1238.

^B: Placa obtida por moldagem por compressão segundo ASTM-D 4703, anexo 1 procedimento C.

Considerações Finais:

- A Quattor reserva-se no direito de, a qualquer tempo, interromper a produção modificar as propriedades deste produto.
- Todas as informações contidas neste documento, bem como quaisquer sugestões e recomendações sobre a aplicação de nossos produtos baseiam-se no melhor de nosso conhecimento, e não representam qualquer tipo de garantia por parte da Quattor, uma vez que as condições de uso dos produtos finais não são de responsabilidade da Quattor.
- Este documento não constitui qualquer tipo de garantia, expressa ou implícita, inclusive sobre garantia de comercialização ou adequação para propósitos específicos.
- A Quattor não se responsabiliza pela adição, por parte de terceiros, de aditivos ou quaisquer outras substâncias em suas resinas, que contenham em sua composição metais ou agentes promotores de oxidação, sendo que tal fato acarretará perda de desempenho da resina descrita neste documento. O uso de tais substâncias poderá comprometer a aprovação das embalagens destinadas ao contato com produtos alimentícios e ainda contaminar o meio ambiente, quando estas forem descartadas em aterros sanitários ou locais não apropriados.
- Para informações sobre manuseio, segurança, proteção individual, primeiros socorros, favor consultar a FISPQ (Folha de Informações de Segurança do Produto Químico) disponível no site.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

Quattor – UN PE
Avenida Pres. Costa e Silva, Nº 400 - CEP 09270-900
Pq. Capuava - Santo André - São Paulo

Tel.: 0800 704 4991
Fax: 11 4478 4160
www.quattor.com.br

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – FISPQ

**EI-60070 V1**

FISPQ nº:008

Página 1/4

Data da última revisão: 20/08/2008

Revisão: 02

1. Identificação do produto e da empresa

- Nome do produto: Polietileno de Alta Densidade
- Código interno de identificação do produto: EI-60070 V1
- Nome da empresa: Rio Polímeros S.A.
- Endereço: Rua Marumbi, 1001 – Jd. Balneário Ana Clara, Duque de Caxias – RJ.
- Telefone da empresa: (21) 2187-7800
- Telefone para emergências: (21) 2187-7800
- Fax: (21) 2187-7887

2. Composição e informações sobre os ingredientes

- Nome químico comum ou nome genérico: polietileno, homopolímero
- Registro no *Chemical Abstract Service* (nº CAS): 9002-88-4

3. Identificação de perigos

- Perigos mais importantes: Material combustível.

4. Medidas de primeiros socorros

- Inalação: Caso ocorra excessiva inalação de pó, remover a vítima da área de exposição para o ar fresco. Realizar respiração artificial, se necessário. Manter aquecido e em repouso. Procurar orientação médica.
- Contato com a pele: Polímeros fundidos ou aquecidos podem causar queimaduras na pele por calor. Para tais queimaduras, remover as roupas, qualquer jóia ou fragmentos da área queimada. Deixar as bolhas intactas. Lavar a área com água de torneira a temperatura ambiente. Não usar gelo. Cobrir a área atingida com gaze umedecida com água gelada, mantendo-a úmida. Procurar orientação médica.
- Contato com os olhos: Caso ocorra contato de pó com os olhos, lavar imediatamente com grande quantidade de água ou soro comum. Persistindo a irritação, procurar orientação médica. Para queimaduras dos olhos com polímero fundido, lavar imediatamente com água abundante e continuar lavando por vários minutos. Não remover lentes de contato, caso estejam sendo usadas. Procurar orientação médica.
- Ingestão: Na ocorrência de vômitos, manter a cabeça abaixo dos quadris para auxiliar na aspiração. Procurar orientação médica, se necessário.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – FISPQ

**EI-60070 V1**

FISPQ nº:008

Página 2/4

Data da última revisão: 20/08/2008

Revisão: 02

5. Medidas de combate a incêndio

- Meios adequados para a extinção: Dióxido de carbono, spray de água, espuma ou pó químico. Usar dióxido de carbono ou pó químico em pequenos incêndios. Usar spray de água ou espuma em grandes incêndios.
- Procedimentos especiais: Não usar um jato constante de água ou espuma diretamente sobre o material fundido em chamas. Usar equipamento de respiração autônomo e roupa de proteção.
- Perigos Incomuns : Emissão de fumaça tóxica em condições de incêndio.

6. Medidas de controle para derramamento ou vazamento

- Cuidados pessoais: Pellets de polietileno no chão são escorregadios e podem causar quedas.
- Métodos para limpeza: Varrer e coletar em um recipiente adequado para descarte. Para prevenir espalhamento, evite despejá-lo em superfícies com água.

7. Manuseio e armazenamento

- Manuseio: No caso de trabalho com pó, evitar inalação, contato com olhos, com a pele e exposição prolongada e repetida. Assegurar boa ventilação e exaustão local. Não comer, beber ou fumar no local de trabalho.
- Armazenamento: Manter as embalagens fechadas até o momento de uso do material. Armazenar em local limpo e seco. Proteger contra exposição ao calor.

8. Controle de exposição e proteção individual

- Limite de Exposição a Particulados (Poeira): 5 mg/m³ OSHA TWA (poeira respirável); 15 mg/m³ OSHA TWA (poeira total); 10 mg/m³ ACGIH TWA (poeira total).
- Ventilação: Instalar exaustor local ou ventilação geral para manutenção dos limites de exposição citados. O equipamento de ventilação deve ser a prova de explosão.
- Proteção para os Olhos: O funcionário deve utilizar óculos de segurança caso exista a possibilidade de contato de pó ou polímero fundido com os olhos. Nestes casos, deve ser instalado um lavador de olhos próximo à área de trabalho, para uso em emergências.
- Proteção para as Mãos: O funcionário deve utilizar luvas de proteção apropriadas para prevenir contato com o produto no estado fundido.
- Proteção Respiratória: Ao trabalhar com pó, selecionar máscara adequada aos níveis de exposição encontrados no local de trabalho e na operação específica, não devendo exceder os limites de trabalho da máscara.

Riopol – Rio Polimeros S.A.
Rua Marumbi, 1001 Jardim Baheário Ana Clara RJ - Tel.: 21 2187 7800
www.riopol.com.br

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – FISPQ

**EI-60070 V1**

FISPQ n°:008

Página 3/4

Data da última revisão: 20/08/2008

Revisão: 02

9. Propriedades físico-químicas

- Ponto de Fusão: 125 a 135°C.
- Temperatura de Decomposição: > 400°C.
- Ponto de Ignição: 341°C.
- Voláteis (% em peso): 0,3.
- Solubilidade: Solúvel em solventes aromáticos clorados a quente.
- Aparência e Odor: Grãos ou "pellets", sólido, branco e inodoro.

10. Estabilidade e reatividade

- Reatividade: Produto inerte em contato com ácidos e bases inorgânicos, mas solúvel em solventes orgânicos.
- Incompatibilidade Química: Irrelevante.
- Condições que devem ser Evitadas: Temperaturas acima de 341°C.
- Produtos Perigosos Gerados em Caso de Decomposição: A decomposição térmica pode gerar monóxido de carbono, dióxido de carbono, aldeídos e outros vapores orgânicos. O monóxido de carbono é altamente tóxico, se inalado; o dióxido de carbono em concentrações suficientes pode atuar como asfixiante. Os aldeídos são conhecidos como irritantes. Uma exposição exagerada aos produtos de decomposição pode resultar em dores de cabeça, náusea e irritação dos olhos, pele e vias respiratórias.
- Produtos Perigosos Gerados na Polimerização: Nenhum.

11. Informações toxicológicas

- Toxicidade aguda: Não Pertinente.
- Efeitos locais: Não Pertinente.
- Este produto não contém substâncias tóxicas em níveis que requeiram notificação ao cliente.

12. Informações ecológicas

- Degradabilidade: Não sofre biodegradação.
- Precauções com o meio ambiente: Evitar o contato com o solo, esgotos e veios d'água.
- Produto totalmente reciclável.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – FISPQ



EI-60070 V1

FISPQ nº:008

Página 4/4

Data da última revisão: 20/08/2008

Revisão: 02

13. Considerações sobre tratamento e disposição

Incineração ou aterramento de acordo com as regulamentações locais. O produto é compatível com o lixo urbano.

14. Informações sobre transporte

Este produto não tem condições especiais de transporte, visto que não foi classificado como substância perigosa de acordo com a 10ª edição de Transporte de Produtos Perigosos da ONU.

15. Regulamentações

Não Pertinente.

16. Outras Informações

Esta Folha de Dados de Segurança é baseada no modelo International Standard - ISO 11014-1:1994(E).

As opiniões aqui expressas são de especialistas qualificados da Riopol. Como o aproveitamento destas informações e opiniões e as condições de uso do produto não são controlados pela Riopol, cabe ao usuário determinar as condições para o uso seguro do produto.

HP500N

POLIPROPILENO HOMOPOLÍMERO



REVISÃO 03 – MAI/10

Descrição: HP500N é um homopolímero de média fluidez, com elevada rigidez.

PROCESSO E APLICAÇÕES TÍPICAS

Moldagem por Injeção de Móveis Plásticos, Tampas, Utilidades Domésticas, etc. As condições de processamento recomendadas podem ser vistas em ["Moldagem por Injeção – Processamento"](#).

PROPRIEDADES	VALOR ^(*)	UNIDADE	MÉTODO ASTM
FÍSICAS			
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	11	g/10min	D-1238
Densidade (23°C)	0,905	g/cm ³	D-792
MECÂNICAS			
Resistência à Tração no Escoamento (50mm/min.)	36	MPa	D-638
Alongamento no Escoamento (50mm/min.)	9	%	D-638
Módulo de Flexão (1,3mm/min.)	1500	MPa	D-790
Resistência ao Impacto Izod @ 23°C	30	J/m	D-256
Dureza Shore D (1s)	73	-	D-2240
TÉRMICAS			
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	153	°C	D-1525
Temperatura de Distorção Térmica (0,45 MPa)	88	°C	D-648

(*) Os valores mostrados são típicos, medidos nos laboratórios da Quattor de acordo com os métodos citados nas condições estabelecidas pela norma ASTM-D4101, os quais não devem ser entendidos como especificação do produto.

Considerações Finais:

- A Quattor reserva-se no direito de, a qualquer tempo, interromper a produção ou modificar as propriedades deste produto.
- Todas as informações contidas neste documento, bem como quaisquer sugestões e recomendações sobre a aplicação de nossos produtos, baseiam-se no melhor de nosso conhecimento, e não representam qualquer tipo de garantia por parte da Quattor, uma vez que as condições de uso dos produtos finais não são de responsabilidade da Quattor.
- Este documento não constitui qualquer tipo de garantia, expressa ou implícita, inclusive sobre garantia de comercialização ou adequação para propósitos específicos.
- Os componentes constituintes desta resina constam nas listas positivas da Resolução 105/99 e Resolução RDC 17/08 publicada pela ANVISA, a qual contém todas as resoluções aprovadas pelo Grupo Mercado Comum, GMC, do MERCOSUL para materiais plásticos em contato com alimentos. Esta resina também atende à regulamentação 21CFR Seção 177.1520 (a)(1)(i) e (c)1.1a do FDA (Food and Drug Administration) dos Estados Unidos da América. Análises complementares podem ser necessárias no produto final. Para informações específicas consultar a área técnica da Quattor.
- A Quattor não se responsabiliza pela adição, por parte de terceiros, de aditivos ou quaisquer outras substâncias em suas resinas, que contenham em sua composição metais ou agentes promotores de oxidação-degeneração, sendo que tal fato acarretará perda de desempenho da resina descrita neste documento. O uso de tais substâncias poderá comprometer a aprovação das embalagens destinadas ao contato com produtos alimentícios e ainda contaminar o meio ambiente, quando estas forem descartadas em aterros sanitários ou locais não apropriados.
- Para informações sobre manuseio, segurança, proteção individual, primeiros socorros, favor consultar a [FISPQ \(Folha de Informações de Segurança do Produto Químico\)](#) disponível no site.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#0-05-7) em sua composição.

ANEXO B

Entendendo os limites da técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico*
 Maria Luisa Sartorelli, Rafaela Westphal, Cristiane Nunes Lopes,
 Gabriella Lazai e Viviane Zurdo Costa

Este texto baseia-se fortemente no tutorial oferecido na página do grupo de Matéria Condensada Mole Experimental [1], liderado pelo Prof. Dr. David Weitz, do Departamento de Física da Escola de Engenharia e Ciências Aplicadas da Universidade de Harvard.

O princípio físico do método de espalhamento de luz dinâmico é explicado e em seguida desenvolvemos as expressões matemáticas usadas no método de análise de expansão em cumulantes, que é adequado à avaliação de distribuições monomodais de tamanho de partícula, corrigindo algumas expressões apresentadas em [1]. Em seguida realizamos algumas simulações de distribuição de tamanho de partícula (DTP), a fim de demonstrar sob que condições o modelo é capaz de espelhar a realidade. Finalmente, apresentamos dois exemplos experimentais de DTP para ilustrar os limites da técnica.

Espalhamento de luz dinâmico: princípio físico

Quando partículas em solução são iluminadas com uma fonte de luz coerente (laser) cria-se uma figura de interferência similar a um conjunto de grãos claros e escuros (Fig. 1) num efeito granulado conhecido por *speckle*, em inglês [2]. O padrão granulado se move, à medida que as partículas se movimentam, criando uma flutuação no padrão de *speckle* (Fig. 2).

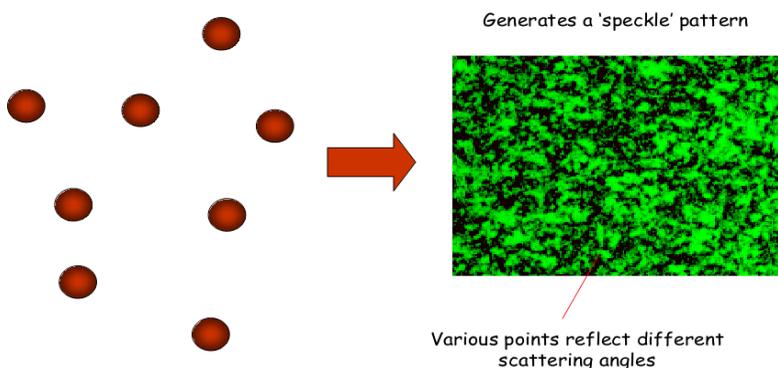


Fig. 1: Partículas se comportam como fendas, cuja orientação gera o padrão de interferência.

* Esta monografia é um subproduto desta dissertação de mestrado, e foi motivada pela necessidade de se compreender em maior profundidade os resultados obtidos de equipamentos comerciais para determinação de distribuição de tamanhos de partículas que usam como princípio o espalhamento de luz dinâmico.

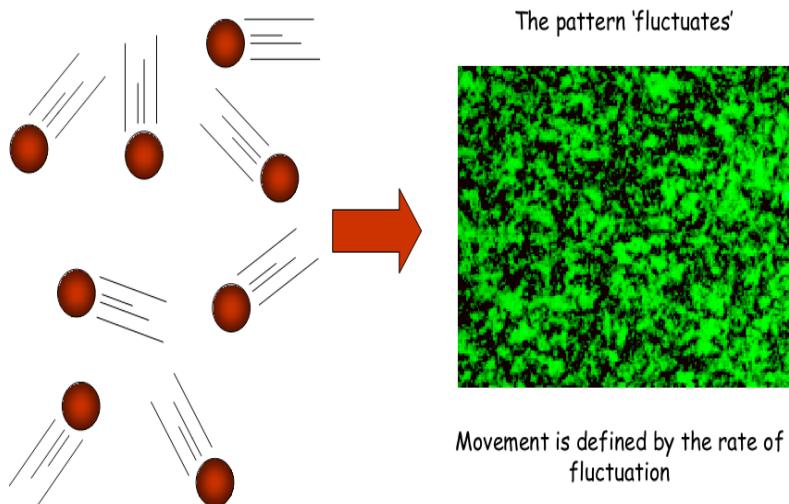


Fig. 2: O movimento das partículas provoca flutuações no padrão granulado.

O movimento das partículas e as flutuações na luz espalhada podem ser descritas por funções de correlação:

$G_2(\tau)$ – função de correlação de intensidade, que descreve o movimento das partículas;

$g_1(\tau)$ – função de correlação do campo elétrico, que descreve as flutuações de luz medidas.

As duas funções se relacionam pela expressão de Seigert:

$$G_2(\tau) = B[1 + \beta|g_1(\tau)|^2]$$

Existem duas técnicas de análise, a depender do tipo de DTP que se tem: No caso de distribuição monomodal, faz-se um ajuste linear ou com expansão em cumulantes.

Para distribuições não-monomodais, realiza-se um ajuste de Contin, que não será tratado neste texto.

Experimentalmente mede-se a intensidade de um ponto do padrão de interferência em função do tempo (Fig. 3). As flutuações de intensidade de luz detectadas ocorrem na escala de tempo que uma partícula leva

para realizar um deslocamento da ordem do comprimento de luz incidente:

$$\Delta x \approx \lambda$$

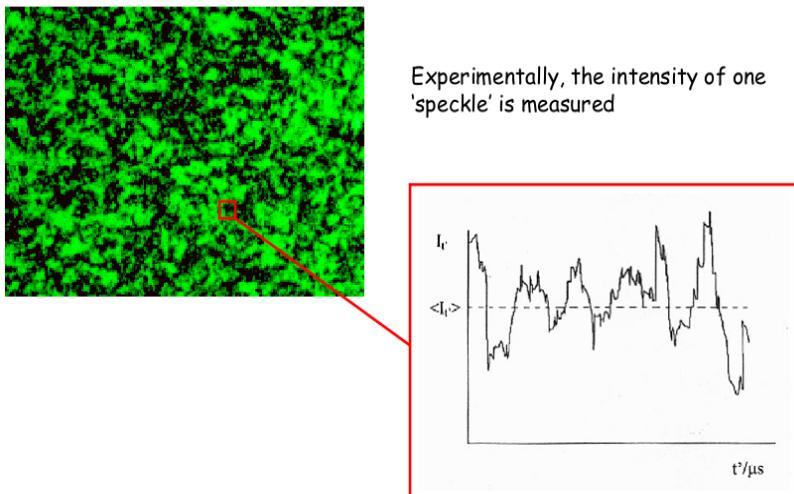


Fig. 3: Experimentalmente, mede-se a flutuação da intensidade de um ponto em particular em função do tempo.

O movimento caótico das partículas em suspensão é chamado de movimento Browniano, que se relaciona com a constante de difusão D da partícula naquele meio:

$$(\Delta x)^2 = Dt$$

A escala de tempo típica, para $\lambda \sim 500$ nm e partículas de 200 nm de diâmetro (cujo valor típico para $D = 2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$):

$$t \approx \frac{(5 \times 10^{-5} \text{ cm})^2}{2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}} \approx 100 \text{ msec}$$

A flutuação temporal da intensidade é convertida em uma função de correlação $G_2(\tau)$ usando o algoritmo ilustrado na Fig. 4: multiplica-se a intensidade no tempo t , $I(t)$ (tracejado preto), pela intensidade no tempo posterior, $I(t+\tau)$ (tracejado vermelho), para todo t . Em seguida multiplica-se a intensidade no tempo t , $I(t)$ (tracejado preto), pela intensidade no tempo posterior, $I(t+\tau')$ (tracejado azul), para todo t , e assim por diante. Matematicamente, a função de correlação é escrita como uma integral do produto das duas intensidades, e é função do intervalo de tempo τ decorrido entre as duas observações:

$$G_2(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau)dt$$

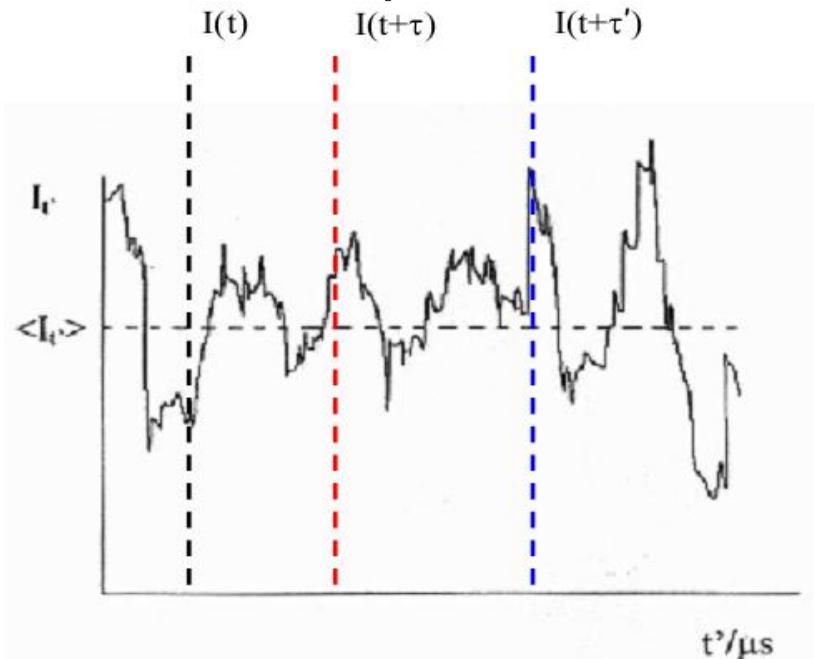


Fig. 4: Determinação da função de correlação $G_2(\tau)$.

A função de correlação de intensidade tem a forma de um decaimento exponencial (Fig. 5).

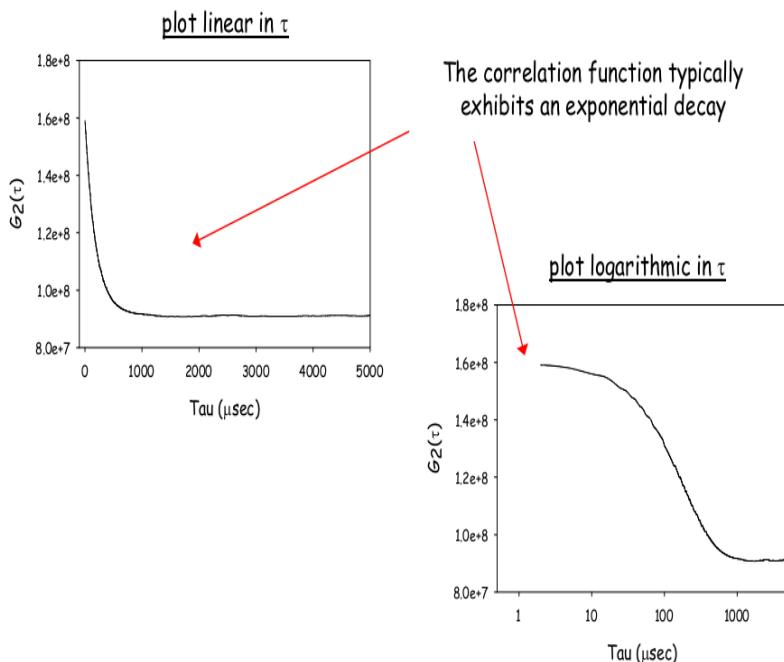


Fig. 5: Função de correlação em intensidade, em escala linear e logarítmica em τ .

Em seguida devemos determinar a função de correlação do campo elétrico, $G_1(\tau)$. No entanto, não é possível saber como cada partícula se move olhando para a flutuação na intensidade de luz. Ao invés disso, o que fazemos é olhar para o movimento relativo entre as partículas (Fig. 6).

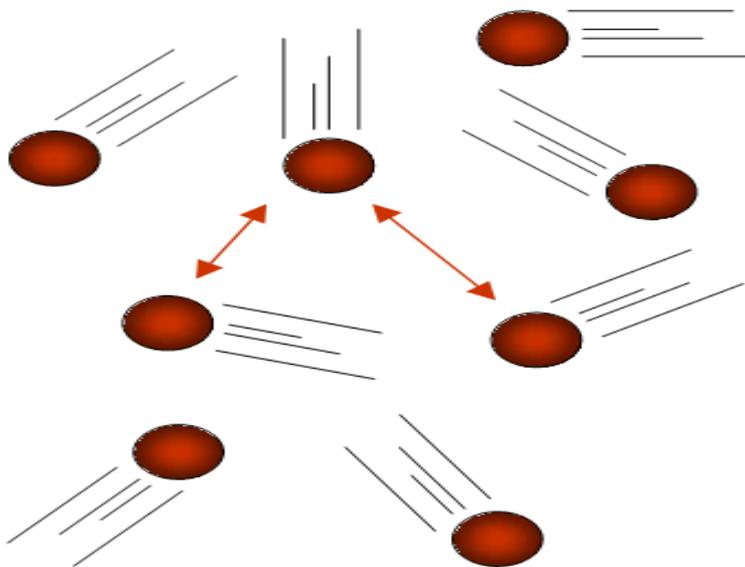


Fig. 6: Movimento relativo entre as partículas.

Para isso, assume-se que as partículas descrevem um movimento Browniano. Nesse caso, a função de correlação do campo elétrico é dada por:

$$G_1(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T E(t)E(t + \tau)dt$$

onde $G_1(\tau)$ decai exponencialmente com uma constante de decaimento Γ (movimento Browniano):

$$G_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau}$$

que se relaciona com a constante de difusão da partícula D :

$$\Gamma = -Dq^2 \quad (1)$$

onde q descreve as propriedades do meio dispersante e a geometria do experimento:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

n é o índice de refração do solvente; λ é o comprimento da luz incidente; θ é o ângulo em que a luz espalhada é detectada.

Por outro lado, é possível relacionar a constante de difusão D com o tamanho da partícula (de raio r), usando a equação de Stokes-Einstein (Fig. 7):

Boltzmann Constant

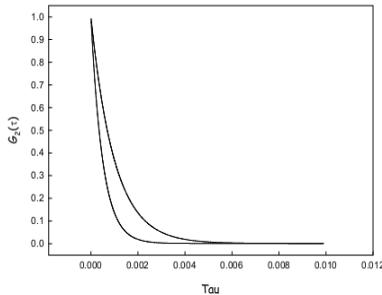
temperature

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r} = \frac{\text{thermodynamic}}{\text{hydrodynamic}}$$

viscosity particle radius

Fig. 7: Equação de Stokes-Einstein

A taxa de decaimento da função de correlação depende do tamanho da partícula (Fig. 8):



large particles diffuse slower than small particles, and the correlation function decays at a slower rate.

and the rate of other motions (internal, rotation...)

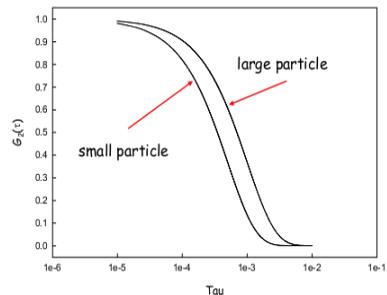


Fig. 8: Efeito do tamanho de partícula sobre a função de correlação.

Finalmente, utiliza-se a relação de Seigert, que se baseia no princípio de processos estocásticos Gaussianos, válido para o espalhamento de luz. A relação de Seigert nos permite conectar a

observável macroscópica, intensidade de luz, com o movimento microscópico das partículas.

$$G_2(\tau) = B[1 + \beta|g_1(\tau)|^2]$$

onde:

$G_2(\tau)$: função de correlação de intensidade (quantidade medida);

$g_1(\tau)$: função de correlação de campo elétrico (descreve o movimento relativo das partículas);

B: é uma linha de base;

β : é a resposta instrumental. (B e β são constantes).

Tratamento dos dados

Determinação da função de correlação $G_2(\tau)$:

A

expressão:

$$G_2(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau)dt$$

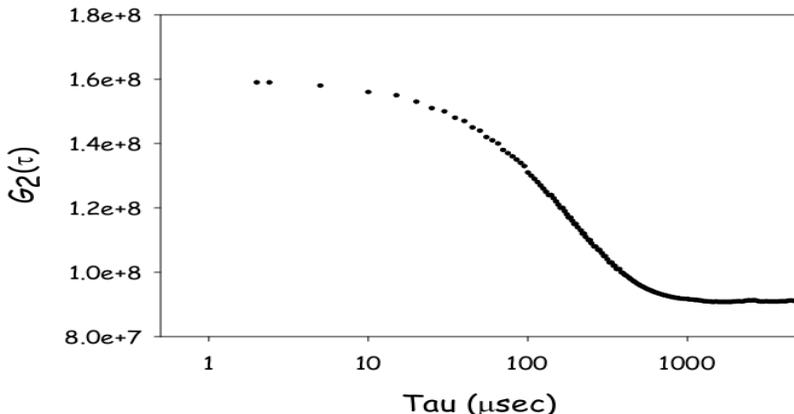
pode ser aproximada por (Fig. 4):

$$G_2(\tau) \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N(\text{large})} I(t_i)I(t_i + \tau)$$

Em seguida, a função original deve ser normalizada (Fig. 9):

$$C(\tau) = \frac{G_2(\tau) - B}{B} = \beta|g_1(\tau)|^2 \quad (3)$$

Evaluate the autocorrelation function from the intensity data



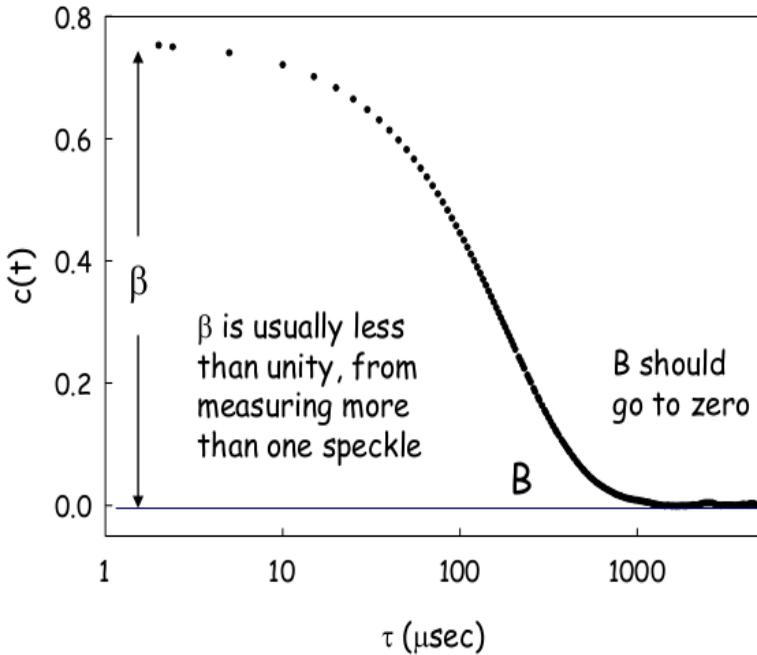


Fig. 9: Determinação da função $C(\tau)$

Determinação de $g_1(\tau)$: como determinar Γ de maneira sistemática

1o. caso: Distribuição (ultra)monodispersa de partículas, onde todos os tamanhos ficam muito próximos de um valor médio.

Nesse caso:

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (4)$$

Combinando com Eqs. (1)-(3) temos que:

$$\ln\left(\frac{G_2(\tau) - B}{B}\right) = \ln\beta - 2q^2D\tau$$

Como se vê na Fig. 10, neste caso o coeficiente angular de $\ln C$ vs. τ é igual a $-2Dq^2$, de onde se determina o tamanho de partícula usando a relação de Stokes-Einstein.

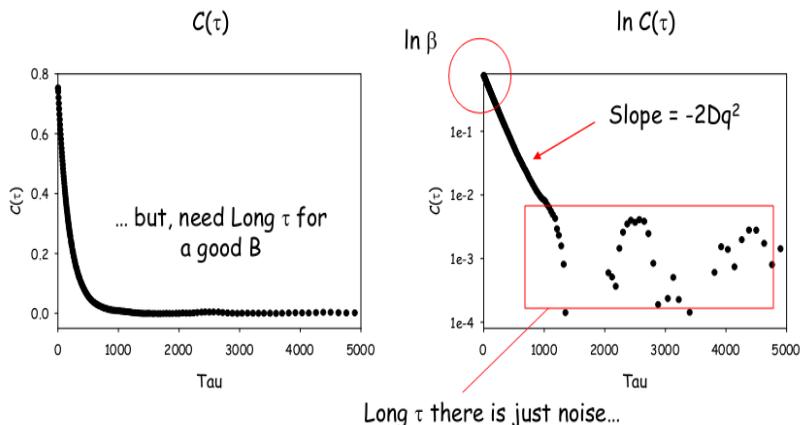


Fig. 10: Determinação de Γ no caso de DTP (ultra)monodispersa.

2o. caso: Distribuição monodispersa de partículas, onde os tamanhos se distribuem em torno de um valor médio, com largura σ .

Temos uma distribuição de tamanhos e a função correlação $g_1(\tau)$ é escrita como uma somatória de exponenciais com diferentes tempos de decaimento:

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma\tau}d\Gamma$$

Neste caso é necessário expandir a função $g_1(\tau)$ em termos cumulantes, como se descreve abaixo.

2.3 Tratamento matemático para DTP monodispersas: Expansão em cumulantes

Assume-se que a distribuição de partículas está centrada numa média, com uma distribuição gaussiana em torno dessa média.

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma\tau}d\Gamma$$

Reescrevendo: $e^{-\Gamma\tau} = e^{-\bar{\Gamma}\tau}e^{-(\Gamma-\bar{\Gamma})\tau}$;

e a segunda exponencial em série de polinômios:

$$e^{-x} \cong 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Temos:

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \\ &= \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\bar{\Gamma}\tau} \left[1 - (\Gamma - \bar{\Gamma})\tau + \frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^2\tau^2}{2!} \right. \\ &\quad \left. - \dots \right] d\Gamma \end{aligned}$$

$$g_1(\tau) = e^{-\bar{\Gamma}\tau} \int_0^{\infty} G(\Gamma) \left[1 - (\Gamma - \bar{\Gamma})\tau + \frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^2\tau^2}{2!} - \frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^3\tau^3}{3!} \dots \right] d\Gamma$$

Definindo:

$$k_2 = \int_0^{\infty} G(\Gamma) (\Gamma - \bar{\Gamma})^2 d\Gamma$$

$$k_3 = \int_0^{\infty} G(\Gamma) (\Gamma - \bar{\Gamma})^3 d\Gamma$$

Temos:

$$g_1(\tau) = e^{-\bar{\Gamma}\tau} \left[1 - 0 + \frac{k_2\tau^2}{2!} - \frac{k_3\tau^3}{3!} + \dots \right]$$

Assim, retomando a expressão:

$$\begin{aligned} G_2(\tau) &= B[1 + \beta|g_1(\tau)|^2] \\ C(\tau) &= \frac{G_2(\tau) - B}{B} = \beta |g_1(\tau)|^2 \\ \ln[C(\tau)] &= \ln\beta + 2 \ln|g_1(\tau)| \end{aligned}$$

Como:

$$\ln(ab) = \ln a + \ln b$$

$$\text{com } a \equiv e^{-\bar{\Gamma}\tau} \text{ e } b \equiv 1 + \frac{k_2\tau^2}{2!} - \frac{k_3\tau^3}{3!} + \dots$$

$$\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2 + \dots, \text{ sendo que, se } x \gg x^2, \quad x^2 \text{ é desprezado}$$

$$\text{Ent\~{a}o: } \ln b = \ln \left(1 + \frac{k_2 \tau^2}{2!} - \frac{k_3 \tau^3}{3!} + \dots \right) \sim \frac{k_2 \tau^2}{2!} - \frac{k_3 \tau^3}{3!} + \dots$$

$$\ln[|g_1(\tau)|] = \ln(e^{-\bar{\Gamma}\tau}) + \frac{k_2 \tau^2}{2!} - \frac{k_3 \tau^3}{3!} + \dots$$

Finalmente:

$$\ln \left[\frac{G_2(\tau) - B}{B} \right] = \ln \beta - 2\bar{\Gamma}\tau + k_2 \tau^2 - \frac{k_3 \tau^3}{3}$$

Com:

$$k_2 = \int_0^{\infty} G(\Gamma) (\Gamma - \bar{\Gamma})^2 d\Gamma$$

$$k_3 = \int_0^{\infty} G(\Gamma) (\Gamma - \bar{\Gamma})^3 d\Gamma$$

A partir dessa express\~{a}o define-se o \u00edndice de polidispers\~{a}o (PDI):

$$\gamma \equiv \frac{k_2}{\bar{\Gamma}^2}$$

Como o \u00edndice de polidispers\~{a}o se relaciona com os par\u00e2metros que caracterizam uma distribui\~{c}\~{a}o gaussiana de tamanho de part\u00edculas?

A largura de uma distribui\~{c}\~{a}o de part\u00edculas \u00e9, em geral, avaliada pela raz\~{a}o entre a largura σ e o valor m\u00e9dio, $LD = \sigma / \bar{\phi}$.

Assim:

$$\gamma = \frac{\int_0^{\infty} G(\Gamma) (\Gamma - \bar{\Gamma})^2 d\Gamma}{\bar{\Gamma}^2} = \frac{\sigma^2}{\bar{\phi}^2}$$

Portanto:

$$\sqrt{\gamma} = \frac{\sigma}{\bar{\phi}}$$

Naturalmente, tal rela\~{c}\~{a}o se verifica somente quando a distribui\~{c}\~{a}o de part\u00edculas \u00e9 estritamente gaussiana.

Determina\~{c}\~{a}o de $G(\Gamma)$:

\u00c9 preciso atentar para o fato de que part\u00edculas maiores espalham luz com maior efici\u00eancia:

$G(\Gamma) \approx N(R)R^6$ para part\u00edculas s\u00f3lidas;

$G(\Gamma) \approx N(R)R^4$ para part\u00edculas ocas (ves\u00edculas).

Além disso, por completeza, é necessário mencionar que, além disso, $G(\Gamma)$ também é função de fatores de forma intra- e interpartículas, que dependem, ambos, de q :

$$G(\Gamma) = M^2 P(q) S(q)$$

Algumas simulações de DTP

Vamos considerar, primeiramente, uma distribuição de partículas, ponderada por intensidade de luz espalhada, dada por:

0.30 intensity-weighted of 100 nm particles,

0.25 intensity-weighted of 200 nm particles,

0.20 intensity-weighted of 300 nm particles,

0.15 intensity-weighted of 400 nm particles,

0.10 intensity-weighted of 500 nm particles.

Cada tamanho de partícula exibe uma taxa de decaimento distinta (Fig. 11):

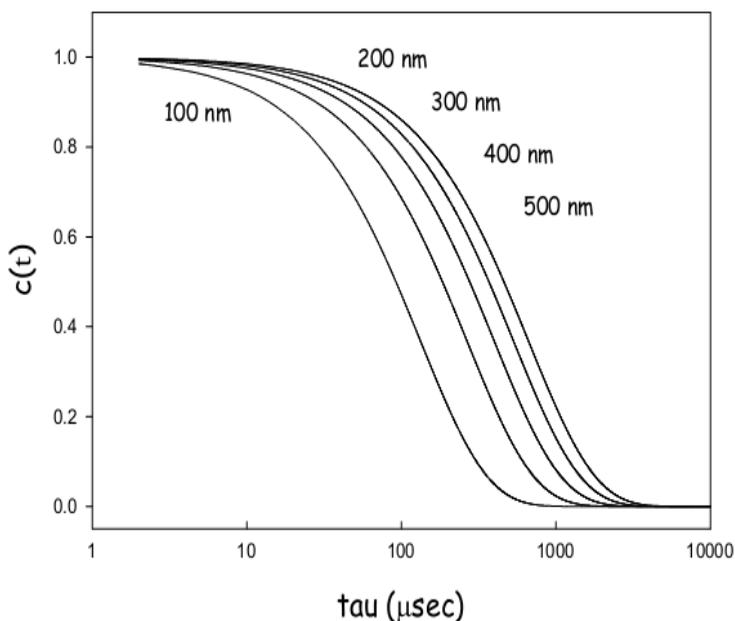


Fig. 11: Curvas de correlação para partículas de diversos diâmetros

Em termos matemáticos:

$$g_1(\tau) = \sum_i G_i(\Gamma) e^{-\Gamma_i \tau}$$

$g_1(\tau)$ pode ser descrito como o movimento de todas as partículas; $G_i(\Gamma)$ é o coeficiente ponderado por intensidade associado à quantidade de cada partícula, que segue as expressões dadas na Seção 2.5.

A função de correlação respectiva seria dada pela Fig. 12:

Short times
emphasize the
intensity weighted-
average

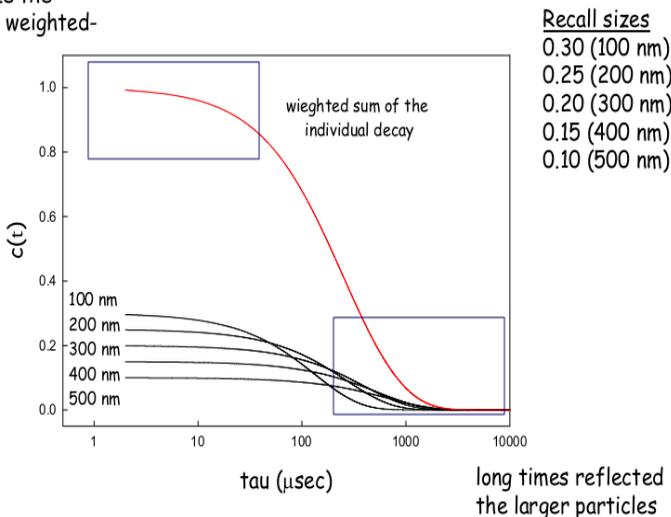


Fig. 12: Curva de correlação total (vermelho).

Vamos agora apresentar algumas DTP simuladas e a qualidade dos ajustes obtidos usando um polinômio de segunda ordem ajustado no intervalo de pontos no qual: $0.005 < C(\tau) < 1$.

Nos exemplos que se seguem, o histograma em vermelho corresponde à DTP real, enquanto que o histograma em azul corresponde ao histograma em intensidade de luz espalhada, que é o histograma efetivamente utilizado na simulação dos dados. O terceiro gráfico exibe a qualidade do ajuste realizado.

Para fins de simulação dos tempos de decaimento, foram utilizados os mesmos valores de parâmetros experimentais do laboratório:

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

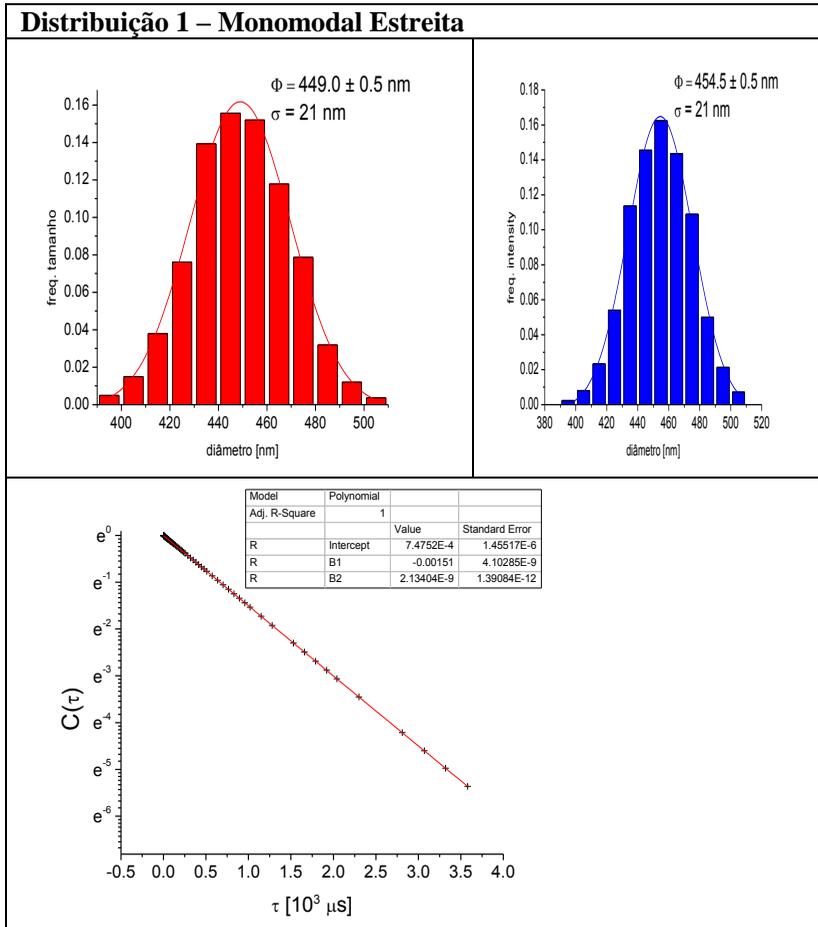
$$\Theta = 173 \text{ }^\circ$$

$$\mu_{\text{água}} = 0,8872 \text{ cp}$$

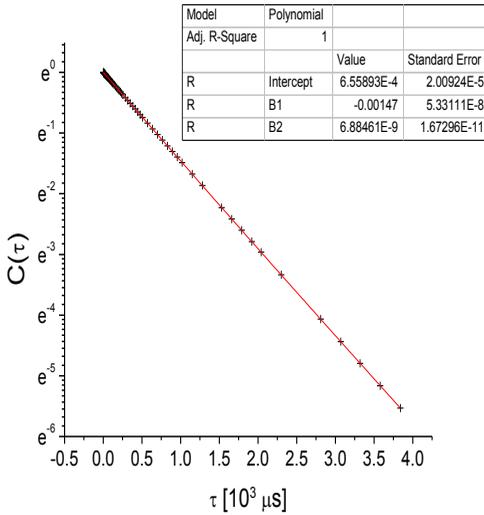
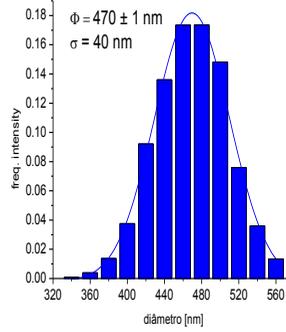
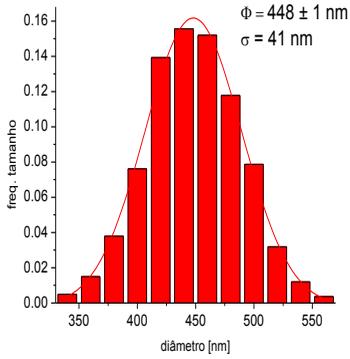
$$n_{\text{água}} = 1,33$$

Usando as Eqs. (1) e (2) e a relação de Stokes-Einsteins, temos que:

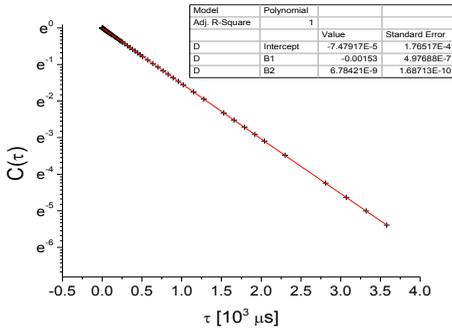
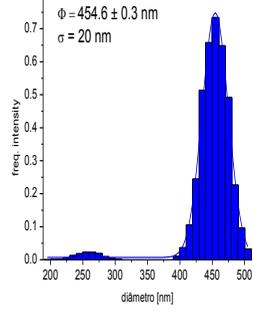
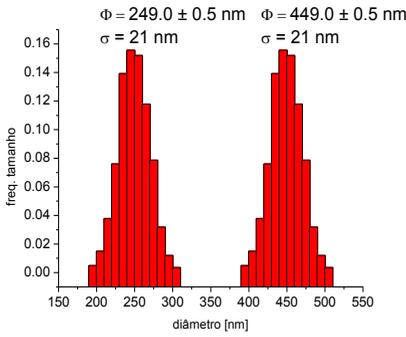
$$\Gamma [\mu\text{s}] = \frac{0,34158}{\phi [\text{nm}]} \quad (5)$$

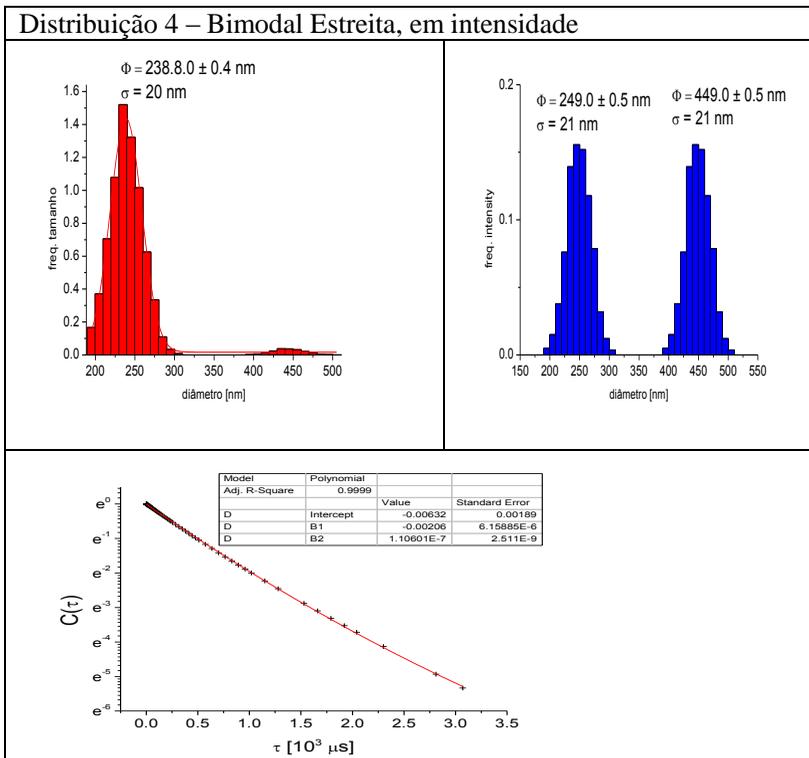


Distribuição 2 – Monomodal Larga



Distribuição 3 – Bimodal Estreita, em tamanho





Antes de analisar os resultados vale lembrar que a distribuição de partículas efetivamente “vista” pela técnica de espalhamento de luz dinâmico é a distribuição em intensidade, dada pelos histogramas azuis. Ademais, a análise dos dados pelo método de expansão em cumulantes só faz sentido para distribuições monomodais. As curvas de correlação simuladas (pontos +) foram ajustadas (curva sólida vermelha) à expressão:

$$\ln[C(\tau)] = A + B\tau + C\tau^2 \quad (6)$$

De onde se obtém valores para:

$$\beta = e^A$$

$$\bar{\Gamma} = -\frac{B}{2}$$

$$\gamma = \frac{C}{\bar{\Gamma}^2}$$

$\bar{\Gamma}$ por sua vez, se relaciona com o diâmetro médio da DTP, $\bar{\Phi}$, conforme Eq. (5).

Nos ajustes considerou-se somente valores de $C(\tau) > 0,005$, pois experimentalmente valores menores ficam abaixo do nível de ruído (Fig. 10). Como se vê na Fig. 12, isso significa, na prática, que as informações referentes às maiores partículas de uma distribuição são truncados. Esse fato se refletirá nos resultados obtidos, como se verá logo a seguir.

Tabela 1: Súmula resultados dos ajustes realizados às simulações mostradas acima

distr.	A ± erro	B ± erro	C ± erro	$\beta-1$	Φ fit Φ simul [nm]	$\gamma \equiv \text{PDI}$	$\sqrt{\gamma}$	σ fit σ simul [nm]
Distr. 1	7.47e-4 ± 1e-6	-0.00151 ± 4e-9	2.134e-9 ± 1e-12	7.5e-4	452.4 454.5	0.00374	0.061 0.046	28 21
Distr. 2	6.6e-4 ± 2e-5	-0.00147 ± 5e-8	6.881e-9 ± 2e-11	6.6e-4	464.7 470	0.0127	0.113 0.085	53 40
Distr. 3 (dupla em tamanho)	-7.5e-5 ± 2e-4	-0.00153 ± 5e-7	6.8e-9 ± 2e-10	-7.5e-5	446.5 454.6	0.0116	0.108 0.044	48 20
Distr. 4 (dupla em Intens.)	-0.006 ± 0.002	-0.00206 ± 6e-6	1.11e-7 ± 3e-9	-6.3e-3	331.6 249 449	0.104	0.323	107 21 21

A Tabela 1 traz uma súmula de todos os ajustes realizados. Os valores em azul representam os parâmetros da DTP simulada (histogramas azuis). Vamos comparar, primeiramente, os resultados obtidos para as Distr. 1, 2 e 3, que são monomodais ou quase. Observa-se que o diâmetro médio do ajuste fica ligeiramente aquém do valor real (corresponde a 99,5 – 98,2% do valor médio real), o que se explica pela presença de ruído, que mascara a porção inferior da curva de correlação. Outro fato importante a ressaltar é que a raiz do ndice de polidispersão (PDI) fica cerca de 33% maior que a largura da distribuição, definida como $\sigma/\bar{\Phi}$, para as duas distribuições monomodais (Distr. 1 e 2), independente de sua largura σ . Isso talvez se explique pelo fato de que as distribuições em intensidade não eram estritamente gaussianas. Já para a Dist. 3, que é “quase” monomodal em termos de intensidade, e muito parecida com a Dist.1, o ajuste encontra um $\sqrt{\gamma}$ 140% maior que a LD dominante, embora o valor médio de partícula fique próximo da DTP dominante. Ou seja, a presença de uma segunda família de partículas é detectada na forma de um PDI largo, embora o tamanho médio determinado para a distribuição através do ajuste seja dominado pela família de partículas dominante. Finalmente, no caso da Distr. 4, onde ambas as famílias de partículas contribuem com a mesma intensidade, o tamanho médio determinado fica ligeiramente abaixo da mediana entre as duas famílias, enquanto que o valor largo de $\sqrt{\gamma}$ evidencia a não monodispersidade, sem contudo fornecer dados quantitativos confiáveis.

Análise de dois casos reais

Apresentamos agora a mesma análise realizada para duas distribuições reais de partículas: (i) látex de poliestireno monodisperso, fabricado no LabSiN; (ii) látex sintetizado neste trabalho (látex de 28/04/11).

Na Fig. 13 vemos os dados experimentais referentes ao látex de poliestireno: (a) uma das micrografias de MEV utilizadas no levantamento da DTP mostrada em (c) e (d), além da curva de correlação obtida pelo nano sizer Nano S (b),  qual foi ajustada a Eq. (6) (Fig. 13(e)). Na Fig. 14 vemos os dados referentes ao látex de 28/04/11, sintetizado neste trabalho: (a) curva de correlação obtida pelo nano sizer Nano S, ao qual foi ajustada a Eq. (6) (Fig. 14(b)). A Tabela 2 sumariza os ajustes obtidos da curva de correlação medida no nano sizer e compara com os dados diretos medidos por MEV ou MET (em azul).

Tabela 2: Súmula resultados dos ajustes realizados

distr.	A ± erro	B ± erro	C ± erro	$\beta-1$	Φ fit Φ MEV/MET [nm]	$\gamma \equiv \text{PDI}$	$\sqrt{\gamma}$ LD	σ fit σ MEV/ME T [nm]
Látex de PS	-0.0970 ± 9e-4	-0.00134 ± 4e-6	1.6e-9 ± 2.3e-9 (!)	-0.092	510. 487	0.00356	0.059 0.035	30 17
Látex 28/04/11	-0.056 ± 0.003	-0.00246 ± 1e-5	1.18e-7 ± 0.08e-7	-0.054	278. 393	0.07799	0.279 0.099	78 39

Observa-se que no caso do látex de PS, que tem uma distribuição de tamanhos estreita, os dados do nano sizer resultam em um tamanho médio de partículas cerca de 5% superior ao medido pelo MEV, como seria de se esperar, uma vez que naquele caso mede-se, na realidade, o raio hidrodinâmico da partícula, que deve ser necessariamente maior que o tamanho real. Observa-se também que o valor de $\sqrt{\gamma}$ ficou praticamente indeterminado, devido ao grande erro na determinação do parâmetro C.

Por outro lado, no caso do látex de 28/04/11, o valor médio ficou menor que o valor medido por MET com $\sqrt{\gamma}$ muito grande, o que

sugere a presença de outra(s) família(s) de partículas, de tamanho médio menor que o observado por MET.

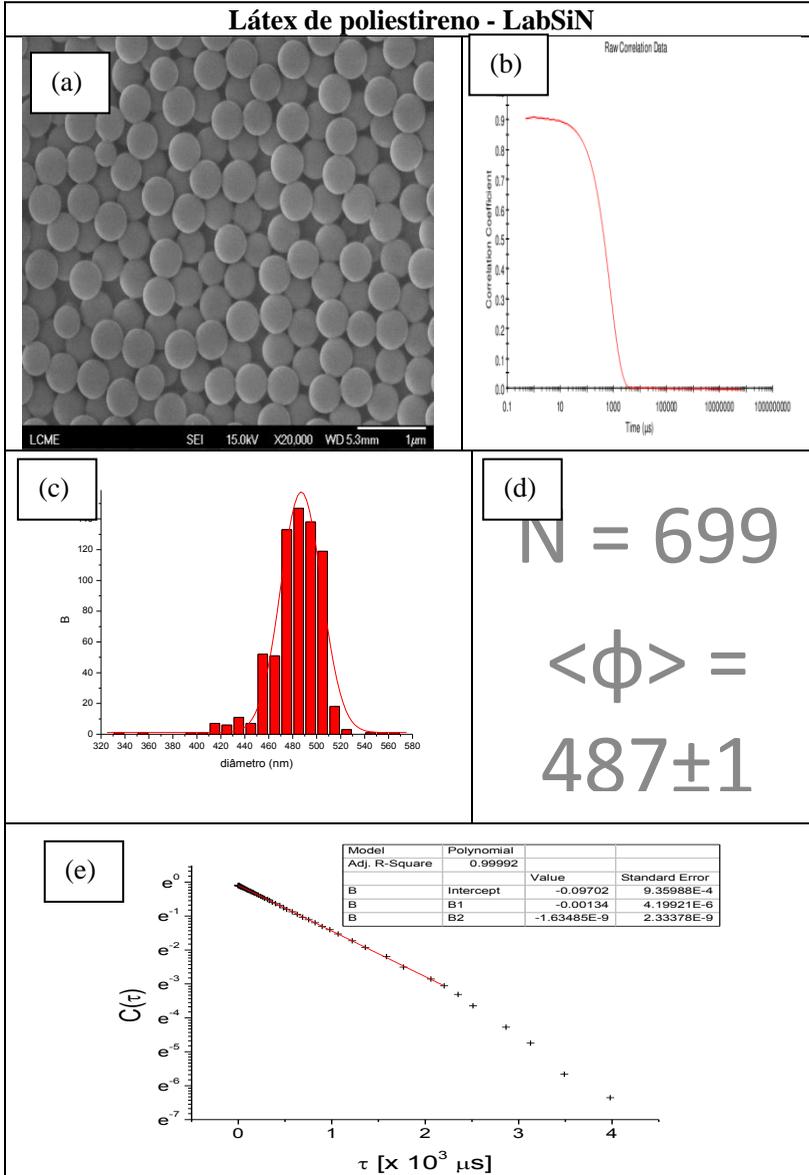


Fig. 13: Látex de poliestireno monodisperso (LD = 0.035)

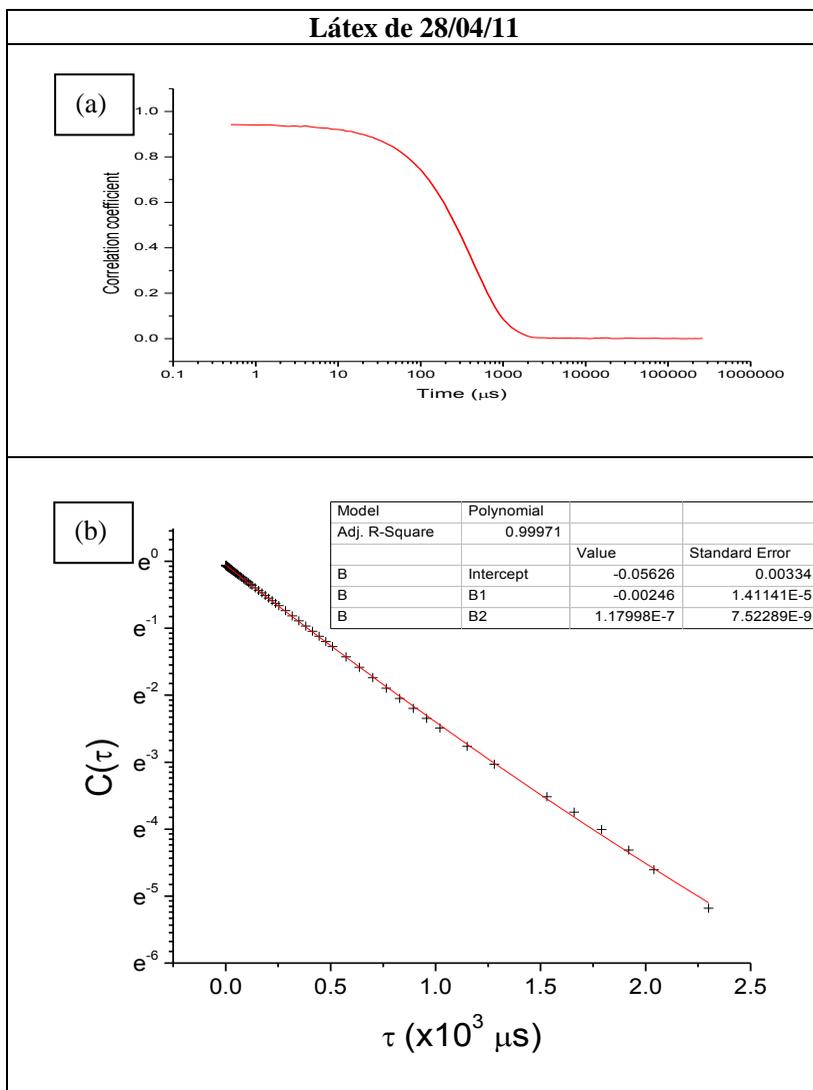


Fig. 14: Látex sintetizado neste trabalho (28.04.11)

REFERÊNCIAS

[1]

<http://weitzlab.seas.harvard.edu/links/tutorials/dynamiclightscattering.pdf>, acessado em 05/Set/2012.

[2] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Speckle>, acessado em 05/Set/2012.