UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Caracterização estrutural e óptica de elastômeros dopados com ferrofluidos

Cleidilane de Oliveira Sena

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto.

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto - IFUSP

Prof. Dr. Hercilio Rodolfo Rechenberg - IFUSP

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior - IFSC

São Paulo
2007

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Sena, Cleidiane de Oliveira Caracterização estrutural e óptica de elastômeros dopados com ferrofluídos. São Paulo, 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Deptº Física Experimental Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins de Figueiredo Neto Área de Concentração: Física
Unitermos: 1. Física da matéria condensada.; 2. Física do estado sólido; 3. Propriedades dos sólidos; 4. Elastômeros; 5. Física do estado líquido; 6. Cristais líquidos.
USP/IF/SBI-010/2007

Agradecimentos

Ao meus **pais, Maria Helena e Carlos, e irmãos** que apesar de estarem longe sempre estão presentes me dando apoio, confiança e incentivo.

Ao **Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto** pela oportunidade de realizar este trabalho e pelo apoio e confiança.

Aos meus **amigos do Pará** sem os quais seria muito difícil ficar aqui.

À **Profa. Dra. Maria Helena Godinho** por fornecer os filmes de elastômeros.

Ao **Prof. Dr. Peter Palfy-Muhoray** pelas medidas mecânicas dos elastômeros.

Ao **Dr. Odair G. Martins** por me ajudar na montagem do experimento da birrefringência óptica e discussões importantes para a melhoria do experimento.

À **Dra. Sylvia Carneio**, do Instituto Butantã, por colaborar com o nosso trabalho.

À **Dra. Maria Cecília B.S. Salvadori**, grupo de filmes finos, por fornecer as imagens de AFM e MFM dos elastômeros.

À **Dra. Sarah I.P.M.N. Alves** por compartilhar seus conhecimentos e experiências de laboratório.

Ao **Diogo** pelas orientações sobre $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$, formatação de figuras, sugestões, apoio e amizade.

Ao **Cristiano** pelas discussões, sugestões, apoio e amizade.

Aos demais colegas e funcionários do grupo GFCX pelo apoio e amizade.

A todos que não se ressentem pelo não agradecimento explícito.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	5
2	Técnicas Experimentais	6
2.1	Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)	6
2.2	Microscopia de Força Atômica (MFA) e Magnética (MFM)	7
2.3	Microscopia Confocal de Varredura Laser (MCVL)	8
2.4	Ensaio de Resistência à Tração	8
2.5	Absorção Óptica	9
2.6	Birrefringência Óptica	11
3	Parte Experimental	19
3.1	Materiais	19
3.2	Síntese do Elastômero de PU/PBDO	20
3.3	Dopagem com Ferrofluido	21
3.4	Medida do Coeficiente de Absorção Óptica Utilizando o Espectrofotômetro	22
3.5	Montagem para Medida da Birrefringência Óptica	22
3.6	Preparação das Amostras	25
4	Resultados Experimentais	28
4.1	Investigação mecânica e óptica de elastômeros dopados durante a síntese.	28
4.2	Análise estrutural de elastômeros de PU/PBDO	31
4.2.1	Microscopia Óptica de Luz Polarizada	31
4.2.2	Microscopia de Força Atômica(MFA) e Magnética(MFM)	34
4.2.3	Microscopia Confocal de Varredura Laser (MCVL)	34
4.3	Medidas do Coeficiente de Absorção Óptica	36
4.3.1	Amostras de PU/PBDO puras	36
4.3.2	Amostras de PU/PBDO infladas com tolueno	37
4.3.3	Amostras de PU/PBDO infladas com tolueno e ferrofluido	38
4.4	Medidas da Orientação do Eixo Óptico	41
4.5	Medidas da Birrefringência Óptica	44
4.5.1	Amostras de PU/PBDO puras	44
4.5.2	Amostras de PU/PBDO infladas com tolueno	46
4.5.3	Amostras de PU/PBDO infladas com tolueno e ferrofluido	47
4.6	Comparação entre as amostras dopadas em função do tempo de inflação.	55
4.7	Comparação entre as amostras dopadas em função da deformação($\Delta L/L_0$) fixa.	56

5	Conclusões e Perspectivas	61
5.1	Perspectivas	63
	Apêndice	67
A	Matriz de Efeito Óptico	67
B	Figuras Adicionais	69
C	Artigo Publicado	76

Lista de Figuras

2.1	Esquema de um meio material, com partículas de área de seção transversal σ , pelo qual passa um feixe de luz.	10
2.2	Ondas em cristais birrefringentes uniaxiais a) positivo e b) negativo.	13
3.1	Estrutura química do poli(uretano) (PU), $x = 20$; e poli(butenodiol) (PBDO), $y = 50$	19
3.2	Estrutura esquematizada do elastômero após a síntese.	20
3.3	Esquema do arranjo experimental usado na medida da birrefringência óptica.	23
3.4	Esquema da intensidade de luz que chega no fotodiodo em função do tempo.	24
3.5	Gráficos da 1ª e 2ª harmônicas da intensidade de luz que chega no fotodiodo em função do tempo.	25
3.6	a) Esquema das dimensões do filme no estado relaxado e estirado, b) esquema do porta-amostra no arranjo da medida de birrefringência óptica.	26
3.7	Gráficos do valor relativo da espessura em função da deformação.	27
4.1	Diferença de fase ψ em função de $\Delta L/L_0$ para amostras de ferrogel com diferentes concentrações: FF0 ($\bullet$), FF1 ($\circ$) e FF2 ($\triangle$).	29
4.2	Gráfico de C^* em função da concentração de ferrofluido(c, % em massa) de amostras de ferrogel.	30
4.3	Gráfico de $\Delta\gamma/\gamma^*$ versus $\Delta L/L_0$ para as amostras FF0 ($\bullet$) e FF3 ($\circ$) estiradas na direção paralela ao <i>casting</i>	30
4.4	Imagens de microscopia óptica de luz polarizada. a) Amostra de elastômero com 80/20 pura, que não sofreu inflação; b) amostra de elastômero com 40/60 após inflação em tolueno e depois seca; c) e d) amostras de elastômeros com 40/60 dopadas após o processo de síntese do elastômero; e) amostra de elastômero com 60/40 dopada após o processo de síntese do elastômero e f) amostra de elastômero com 80/20 dopada após o processo de síntese do elastômero.	32
4.5	Imagens de microscopia óptica de luz polarizada. Amostras dopadas durante o processo de síntese do elastômero (primeiro método): a) 60/40 e b) 61/39.	33
4.6	Imagens de microscopia de força atômica de elastômeros de 50/50. a) Amostra pura, que não sofreu inflação, e b) amostra após inflação em tolueno.	35
4.7	Amostra de elastômero de 50/50 dopada com ferrofluido. a) imagem de microscopia de força magnética e b) imagem de microscopia de força atômica.	35
4.8	a), b), c) e d) são os planos de uma imagem tridimensional de uma amostra de elastômero de 50/50 dopada com ferrofluido obtida no microscópio confocal de varredura a laser.	36

4.9	Coeficiente de absorção óptica de elastômeros puros em função da concentração de [PU].	37
4.10	Coeficiente de absorção óptica em função da concentração de [PU] de amostras com diferentes tempos de inflação em tolueno.	38
4.11	Coeficiente de absorção dos grãos de ferrofluido em função do tempo de inflação das amostras em tolueno e ferrofluido. a) amostra de elastômero com 40/60, b) amostra de elastômero com 50/50, c) amostra de elastômero com 60/40 e d) amostra de elastômero com 80/20.	40
4.12	Módulo da diferença entre γ e γ_0 de elastômeros puros em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações relativas de PU e PBDO. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	41
4.13	Gráfico de γ_0 em função da concentração PU das amostras de elastômeros puras com direção de <i>casting</i> paralela e perpendicular ao estiramento.	42
4.14	Gráficos do $ \gamma - \gamma_0 $ de elastômeros de 60/40 em função de $\Delta L/L_0$ para tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	43
4.15	Gráficos de γ_0 em função da concentração [PU] para amostras dopadas com ferrofluido e tempo de inflação iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	43
4.16	Gráficos da birrefringência de elastômeros puros em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	44
4.17	Gráfico do coeficiente angular, da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ de elastômeros puros, em função das diferentes concentrações de [PU] com direção de <i>casting</i> paralela e perpendicular ao estiramento.	45
4.18	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 10 min com tolueno e depois secas. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	46
4.19	Gráfico do coeficiente angular da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU] com direção de <i>casting</i> paralela e perpendicular ao estiramento. As amostras foram infladas por 10 min com tolueno e depois secas.	47
4.20	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 10 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	48
4.21	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 20 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	49
4.22	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 30 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	50

4.23	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 40 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	52
4.24	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 50 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	53
4.25	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 60 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	55
4.26	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido. O tempo igual a zero corresponde as amostras infladas por 10 min em tolueno. a) amostra 80/20 e b) amostra 60/40.	56
4.27	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento e para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido. O tempo igual a zero corresponde as amostras infladas por 10 min em tolueno. a) amostra com 60/40 e b) amostra com 80/20.	57
4.28	Gráficos da birrefringência em função do tempo de inflação em tolueno e ferrofluido para $\Delta L/L_0 = 0,014$. a) amostras 40/60 e 50/50 com direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento, b) amostras 60/40 e 80/20 com direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento, c) amostras 40/60 e 50/50 com direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento e d) amostras 60/40 e 80/20 com direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	58
4.29	Gráficos da birrefringência em função de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,014$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	59
4.30	Gráficos da birrefringência em função de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,014$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido fixos. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	60
A.1	Sistema de eixos ortogonais do laboratório (O) e do meio material (O'). . . .	67
B.1	Gráficos do $ \gamma - \gamma_0 $ de elastômeros de 40/60 em função de $\Delta L/L_0$ para tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	69
B.2	Gráficos do $ \gamma - \gamma_0 $ de elastômeros de 50/50 em função de $\Delta L/L_0$ para tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	70

B.3	Gráficos do $ \gamma - \gamma_0 $ de elastômeros de 80/20 em função de $\Delta L/L_0$ para tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	70
B.4	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido. O tempo igual a zero corresponde as amostras infladas por 10 min em tolueno. a) amostra 40/60 e b) amostra 50/50.	71
B.5	Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento e para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido. O tempo igual a zero corresponde as amostras infladas por 10 min em tolueno. a) amostra 40/60 e b) amostra 50/50.	71
B.6	Gráficos da birrefringência em função do tempo de inflação em tolueno e ferrofluido para $\Delta L/L_0 = 0,028$. a) amostras 40/60 e 50/50 com direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento, b) amostras 60/40 e 80/20 com direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento, c) amostras 40/60 e 50/50 com direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento e d) amostras 60/40 e 80/20 com direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	72
B.7	Gráficos da birrefringência em função do tempo de inflação em tolueno e ferrofluido para $\Delta L/L_0 = 0,042$. a) amostras 40/60 e 50/50 com direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento, b) amostras 60/40 e 80/20 com direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento, c) amostras 40/60 e 50/50 com direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento e d) amostras 60/40 e 80/20 com direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	73
B.8	Gráficos da birrefringência em função de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,028$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	74
B.9	Gráficos da birrefringência em função de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,042$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	74
B.10	Gráficos da birrefringência em função de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,028$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido fixos. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	75
B.11	Gráficos da birrefringência em função de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,042$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido fixos. a) direção de <i>casting</i> paralela ao estiramento e b) direção de <i>casting</i> perpendicular ao estiramento.	75

Lista de Tabelas

2.1	Matrizes de efeito óptico de alguns elementos; δ é a defasagem entre as componentes x e y do campo elétrico introduzida pelo modulador fotoelástico (PEM).	15
2.2	Regra para a determinação do ângulo (γ) entre o eixo óptico de uma amostra e o eixo x.	18
4.1	Parâmetros mecânicos obtidos com as amostras pura (FF0) e dopada (FF3).	29
4.2	Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 10 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de <i>casting</i> paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento. . . .	48
4.3	Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 20 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de <i>casting</i> paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento. . . .	50
4.4	Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 30 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de <i>casting</i> paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento. . . .	51
4.5	Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 40 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de <i>casting</i> paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento. . . .	52
4.6	Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 50 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de <i>casting</i> paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento. . . .	54
4.7	Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 60 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de <i>casting</i> paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento. . . .	54

Resumo

Este trabalho visa a caracterização estrutural, mecânica e óptica de elastômeros de uretano/uréia (PU/PBDO), baseados em óxido de poli(propileno) e poli(butenodiol), puro, após inflação em tolueno e dopados com ferrofluido. As proporções em massa (%) de PU e PBDO utilizadas são 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20. As análises estruturais foram feitas através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, microscopia de força atômica e magnética, e microscopia confocal de varredura laser com as quais foi verificado que os filmes são isotrópicos e autofluorescentes. A amostra após inflação com tolueno não apresenta diferença em sua textura em relação a amostra pura. As amostras dopadas apresentam coloração marrom devido aos grãos magnéticos. Também verificamos que o processo de dopagem com inflação dos filmes em solução de tolueno e ferrofluido é eficiente, uma vez que o filme não apresenta grandes agregados de grãos magnéticos. Medidas do coeficiente de absorção óptica mostraram que o tempo de inflação das amostras em tolueno não altera de forma significativa esses filmes. Também verificamos que o tempo, de imersão do filme na solução de tolueno e ferrofluido, para que as amostras incorporem a maior quantidade de grãos magnéticos aumenta com a concentração de PU. O número de grãos magnéticos na matriz elastomérica não aumenta depois que a amostra atinge o nível de saturação. Experimentos mecânicos e ópticos mostram que o processo de preparação do elastômero (*casting*) introduz uma anisotropia estrutural nas amostras opticamente isotrópicas. Esse fato foi evidenciado pelas medidas do módulo de Young e orientação do eixo óptico das amostras sob estiramento. A dependência da diferença de fase e consequentemente da birrefringência óptica em amostras puras, após inflação com tolueno e dopadas com ferrofluido, com a deformação é linear. O coeficiente de deformação óptico também é linear com a concentração de ferrofluido. Para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido as amostras 50/50 e 60/40 foram as que apresentaram maior birrefringência induzida por estiramento.

Abstract

This work aims the structural, mechanical and optical characterization of urethane/urea elastomers (PU/PBDO), based on polypropylene oxide and polybutadiene diol, pure, after swelling in toluene and doped with ferrofluid. The ratios in weight % of PU and PBDO used are 40/60, 50/50, 60/40 and 80/20. The structural analysis were made through of polarized light microscopy, atomic and magnetic force microscopy, and confocal laser scanning microscopy techniques in such was verified that films are isotropics and autofluorescents. The sample after swelling with toluene does not present difference in its texture compared with pure sample. Doped samples present brown color due the magnetic grains. It was also verified that doping process by swelling of film in solution of ferrofluid with toluene is efficient because the film not shows large aggregates of magnetic grains. Measurements of optical absorption coefficient show that the swelling time of the samples in toluene does not modify significantly these films. We verified that the immersion time of the film in the solution of ferrofluid with toluene, to incorporate in the greatest quantity of magnetic grains in samples, increases with the PU concentration. The number of magnetic grains in the elastomeric matrix does not increase after the samples reach the saturation level. Mechanical and optical experiments show that the elastomer preparation procedure (casting) introduces a structural anisotropy in the optically isotropic sample. This result was evidenced by the measurements of the Young's module and orientation of the sample's optic axis under stretching. The dependence of phase shift, and, consequently the optical birefringence, with strain in pure, after swelling in toluene and doped with ferrofluid samples, is linear. The strain-optic coefficient is linear with the concentration of ferrofluid. For all the swelling time in toluene and ferrofluid the 50/50 and 60/40 samples were those that present the greatest induced birefringence under stretching.

Capítulo 1

Introdução

Sólidos complexos maleáveis, como os elastômeros líquido cristalinos [1] e ferrogéis [2], apresentam respostas intensas mesmo quando submetidos a pequenos estímulos. Devido a sua sensibilidade e resposta, têm sido utilizados como sensores, atuadores ou micromanipuladores na medicina, onde eles atuam como músculos artificiais [3], e em diferentes campos da física da matéria condensada [4].

Materiais com micro e nano-padrões e microestruturas também têm revelado grande importância para a fabricação de novos equipamentos eletrônicos, ópticos e mecânicos em nanoescala para *displays* [5]. Segmentos de membranas de poli(uretano) baseado em óxido de poli(propileno) e poli(butenodiol) são materiais que também apresentam algumas dessas aplicações [6].

Elastômeros são polímeros reticulados que na ausência de estiramento apresentam-se opticamente isotrópicos. Quando constituídos de segmentos rígidos e flexíveis, podem apresentar micro-segregação de fases, levando à formação de micro-domínios. Em 1999, Zhao e Pinho [4] propuseram a síntese de um elastômero, uretano-uréia (PU/PBDO), composto de dois segmentos flexíveis, poli(butenodiol) e óxido de poli(propileno), e dois segmentos rígidos, grupos de uretano e uréia. Com isso, abriram-se novas possibilidades para a preparação de polímeros com diferentes graus de separação de fases, que se refletem em diferenças nas suas propriedades óptico-mecânicas. A caracterização dos filmes por espectroscopia no infravermelho (IV) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) mostrou que o aumento da concentração de poli(butenodiol) (PBDO) enfraquece as pontes de hidrogênio entre os grupos uretano-uréia aumentando a mobilidade das cadeias e favorecendo a mistura com o óxido de

poli(propileno). Depois disso, a espectroscopia de reflexão total atenuada (ATR) e no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [7] e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [8] também foram usadas para confirmar o comportamento das separações de fases dos grupos flexíveis no elastômero.

O grau de segregação ou mistura entre os segmentos rígidos e flexíveis presentes no elastômero podem ser estimados através do número de ligações do hidrogênio com o nitrogênio presentes entre os grupos de uretano/uréia e entre os grupos de óxido de poli(propileno) e uretano/uréia [7, 9]. Estiramentos podem promover diferentes estados ópticos e micromodulações da superfície dos elastômeros [10, 11].

Esses elastômeros apresentam padrões e microestruturas quando submetidos a exposição de radiação ultravioleta (UV) e aplicação de campos mecânicos (estiramentos), reveladas por AFM [9, 10, 11, 6]. A forma e o tamanho desses padrões e microestruturas podem ser modulados pelo campo mecânico externo. A exposição desses filmes a radiação UV promove novas ligações cruzadas entre os segmentos rígidos e flexíveis do elastômero, predominantemente na direção perpendicular àquela em que é feito o filme (direção de *casting*). Esse comportamento foi revelado pelo crescimento do módulo de Young nessa direção [12].

Além disso, esses filmes são translúcidos em seu estado isotrópico, e quando submetidos a uma tração uniaxial, tornam-se transparentes [9, 10]. Ao cessar a tração, o filme volta a apresentar-se translúcido, com uma acentuada queda em sua transmitância. Esse efeito depende da sua composição, e o processo é reversível. Esses efeitos macroscópicos (translúcido/transparente) observado nesse tipo de elastômero, devido ao campo mecânico, assemelha-se à transições de polidomínio/monodomínio de elastômeros líquidos cristalinos [13]. Esses resultados apontam para um comportamento líquido cristalino desse elastômero [9, 12, 14], embora na sua composição não estejam presentes grupos anisométricos.

Elastômeros líquido cristalinos (ELC) têm recebido muita atenção nos últimos anos devido à sua capacidade de combinar a elasticidade da borracha com propriedades líquido cristalinas [15]. Suas propriedades macroscópicas estão relacionadas à estrutura microscópica (ordem e orientação dos grupos mesogênicos). A deformação de um ELC causa processos de reorientação das unidades mesogênicas, análogos ao efeito orientacional em cristais líquidos por campos elétricos e magnéticos. Mesmo em uma rede com baixa reticulação, o ordenamento dos grupos mesogênicos no ELC continua possível [16].

Os ELC são obtidos pela conversão de polímeros líquido cristalinos em uma rede tridimensional, isto é, com ligações cruzadas. Os polímeros líquido cristalinos, por sua vez, são constituídos por uma sequência de monômeros repetidos, formando uma cadeia longa, na qual são inseridos grupos mesogênicos que conferem ao material propriedades líquido cristalinas. O grupo mesogênico é uma unidade rígida formada por moléculas que apresentam forma anisométrica, isto é, são alongadas ou achatadas [1]. Essas moléculas conferem ao polímero seu caráter líquido cristalino, enquanto a rede polimérica de baixa reticulação garante a elasticidade do material. O grau de ligações cruzadas determina o quanto a rede é elástica ou rígida. Os tipos mais comuns de polímeros líquido cristalinos são os unidimensionais e os elastômeros líquido cristalinos (polímeros reticulados).

Os polímeros unidimensionais são conhecidos na indústria desde 1975 e possuem propriedades mecânicas interessantes, como por exemplo, fibras longas com alta resistência mecânica devido aos grupos mesogênicos serem introduzidos na própria cadeia principal [17]. O grupo mesogênico também pode ser ligado à cadeia principal por um espaçador, formando um grupo lateral. A aplicação de uma tensão mecânica nesse tipo de polímero também permite a orientação dos grupos mesogênicos, resultando na obtenção de um domínio com orientação macroscópica [17].

Existem muitas maneiras de combinar os grupos mesogênicos na cadeia polimérica, assim como os tipos de polímeros líquido cristalinos para preparar os ELC, onde cada um apresenta propriedades ópticas e mecânicas distintas. A organização dos grupos mesogênicos contidos nas cadeias principais (rede) caracteriza a mesofase do material. Quando os grupos mesogênicos estão completamente desorganizados, ocorre uma fase isotrópica. Quando eles estão orientados em relação à rede, a fase é nemática. Quando além da orientação, há posicionamento em camadas, a fase é esméctica [18].

Antes de falarmos em ferrogéis é interessante sabermos que ferrofluidos [19], são suspensões coloidais de grãos magnéticos da ordem de 10 nm dispersos em um fluido de transporte [20] (água, óleo, solventes orgânicos). O ferrofluido possui a fluidez de uma solução homogênea e alta susceptibilidade magnética.

Na ausência de campos magnéticos externos esses fluidos são opticamente isotrópicos, e possuem elevada susceptibilidade magnética. Cada grão no ferrofluido comporta-se como um ímã permanente. Os momentos magnéticos individuais são distribuídos aleatoriamente,

devido ao movimento Browniano, e o fluido não possui magnetização total.

Podemos induzir uma birrefringência óptica nesses materiais através da aplicação de campos magnéticos externos e campos de superfície [21, 22]. Quando um campo magnético é aplicado, os momentos sofrem torques e são alinhados na direção do campo, fazendo com que o fluido torne-se anisotrópico (birrefringente). A magnetização do ferrofluido responde imediatamente às mudanças na direção do campo magnético aplicado, e quando o campo é removido, os momentos magnéticos dos grãos voltam à configuração aleatoria. A magnetização do ferrofluido depende do grau de alinhamento dos grãos. Na presença de um gradiente de campo magnético, o fluido move-se na direção de maior intensidade do campo. Desta forma, os ferrofluidos podem ser precisamente posicionados e controlados por um campo magnético externo.

Existem dois tipos de ferrofluidos, os surfactados (SFF) e os iônicos (IFF) [19, 20, 23]. Neste trabalho usamos os SFF que são obtidos com grãos de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), envolvidos por uma camada de surfactante, consistindo de moléculas anfifílicas (como o ácido oleico, aerosol AOT) que impedem a agregação desses grãos. O balanço entre a repulsão estérica, junto com as interações atrativas de van der Waals e dipolo-dipolo é responsável pela estabilidade coloidal do sistema. No caso dos IFF, os grãos não possuem esse revestimento de surfactante, sendo carregados eletricamente. A repulsão eletrostática impede a agregação dos grãos.

Ferrogéis, que são elastômeros nos quais partículas magnéticas são incorporadas [24], têm recebido considerável atenção ultimamente [25, 26]. Esses materiais são formados de diferentes maneiras, incorporando as partículas magnéticas durante ou após o processo de ligações cruzadas, ou misturando a solução polimérica e o sol magnético e produzindo-se, em seguida, a polimerização.

Uma outra possibilidade de introdução das partículas magnéticas na matriz elastomérica, que foi objeto de estudo deste trabalho, é inflar o elastômero com um solvente onde as partículas magnéticas estejam e, em seguida, evaporar o solvente. Esse tipo de procedimento é inédito e resultados obtidos em nosso laboratório, em colaboração com pesquisadores da *Kent State University* e de Portugal (objeto desta dissertação), já revelaram ser um método eficiente de produção dos ferrogéis [27].

Esse material é superparamagnético e apresenta uma grande resposta elástica quando

submetido a presença de uma campo magnético. Os ferrogéis podem ser isotrópicos [28, 29], feitos na ausência de campos externos, e anisotrópicos [29]. A preparação do ferrogel na presença de uma campo magnético uniforme orienta os grãos magnéticos em sua direção [30]. Usando um campo magnético inhomogêneo podemos induzir alongação, contração e curvatura do meio elástico [31].

Elastômeros puros e dopados com ferrofluido (ferrogel isotrópico) quando submetidos a um campo mecânico (estiramento) apresentam uma diferença de fase que gera uma birrefringência óptica que tem comportamento linear em função da deformação [27, 32].

1.1 Objetivos

Este trabalho visa o estudo de elastômeros de uretano/uréia com diferentes concentrações relativas de PU e PBDO. O papel dos grãos magnéticos na matriz elastomérica e seus efeitos nas propriedades físicas desse material será investigado através da análise da textura desses filmes utilizando técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, força atômica e magnética, e confocal de varredura laser. Ensaio de resistência a tração serão feitos para determinar as propriedades mecânicas e medidas da birrefringência e absorção óptica também serão feitas para determinar qual o melhor tempo e processo de dopagem dos filmes, assim como suas propriedades mecano-ópticas.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 estão descritas as técnicas para caracterização estrutural (microscopia óptica de luz polarizada, de força atômica e magnética, e confocal de varredura laser), técnica para determinação das propriedades mecânicas (ensaio de resistência a tração) e as técnicas para análise óptica (birrefringência e absorção óptica).

No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados, a descrição de como é feita a síntese e o processo de dopagem dos elastômeros e, em seguida, a preparação e cuidados com as amostras para a realização das medidas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e discussões.

No capítulo 5 encontram-se as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

O microscópio óptico de luz polarizada [33, 34] é um equipamento que possui um par de polarizadores com ângulo ajustável entre os eixos ópticos. O primeiro deles, próximo a fonte de luz, filtra a luz e permite que sobre a amostra incida luz polarizada. Após passar pela amostra (que se encontra sobre uma platina giratória), a luz passa pelo segundo polarizador, dito analisador alcançando finalmente a ocular. Em sua passagem pela amostra, a luz pode vir a sofrer modificação de seu plano de polarização em virtude de uma anisotropia óptica do material, revelando uma série de imagens (texturas). Também pode ser acoplado à ocular uma câmera fotográfica que permite registrar as texturas observadas das amostras.

A microscopia de luz polarizada é um método bastante usado para a identificação das diferentes mesofases líquido cristalinas e também das temperaturas de transição de fase em cristais líquidos através da variação das texturas [23]. As características de várias texturas são causadas pela existência de diferentes tipos de defeitos que podem ser originados por vários fatores. Com esta técnica também pode-se determinar, por exemplo, a birrefringência, morfologia e índice de refração de uma amostra [33, 34].

Utilizamos um microscópio óptico de luz polarizada Leica, com objetiva de 20 vezes de aumento e polarizadores cruzados, para analisar as diferentes texturas das amostras de elastômeros puras, infladas com tolueno e dopadas com ferrofluido.

2.2 Microscopia de Força Atômica (MFA) e Magnética (MFM)

O microscópio de força atômica [35] é um equipamento que permite aumentos nas escalas micro e nanométrica de superfícies, topografia, rugosidade, tamanho de grão e medição de degraus de no máximo $4,5 \mu\text{m}$ de altura. Esta microscopia se baseia no monitoramento da interação entre uma ponta afilada e a superfície da amostra. A ponta é presa a um *cantilever* que varre a superfície da amostra, através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimenta, e sofre deflexões devido às forças interativas entre a ponta e a amostra. Esta deflexão é medida através de um feixe laser refletido na extremidade do *cantilever*, chegando até um fotodiodo. O sinal elétrico obtido é enviado ao computador que responde mantendo constante a deflexão do *cantilever* (modo de contato) ou a amplitude de oscilação (modo contato intermitente ou não-contato). As correções na altura z são então gravadas juntamente com as respectivas posições x,y da amostra, gerando a imagem da sua superfície.

Na microscopia de força magnética é utilizado um *cantilever* oscilante com uma ponta recoberta por um filme de material magnético permanentemente imantado. Durante a varredura, a ponta oscila acima da superfície e sofre influência do campo magnético da amostra, o que altera seu movimento. A variação na frequência é proporcional ao gradiente do campo magnético na direção vertical, aplicado à ponta pela superfície. Essas informações podem ser detectadas analisando-se a diferença de fase entre a força oscilante atuante no *cantilever* e o movimento oscilatório dele; ou analisando-se a amplitude de oscilação ou a variação da frequência de ressonância do *cantilever*. Uma dessas informações junto com a posição (x,y) correspondente, é armazenada no computador formando a imagem da variação do campo magnético ao longo da superfície da amostra.

As imagens dos elastômeros (50/50) foram obtidas no modo intermitente para evitar que a ponta toque em sua superfície, danificando-a.

As imagens de microscopia de força atômica (MFA) e magnética (MFM) foram obtidas no laboratório de filmes finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

2.3 Microscopia Confocal de Varredura Laser (MCVL)

O microscópio confocal de varredura laser utiliza a fluorescência para aquisição das imagens. A fluorescência é um tipo de luminescência (emissão de luz) em que um corpo absorve a luz de baixo comprimento de onda (azul ou ultravioleta) e após um curto intervalo de tempo a re-emite como luz visível de maior comprimento de onda [36]. Através de um conjunto de lentes, o microscópio é capaz de focar um cone de luz laser em uma profundidade predeterminada da amostra. Mudando-se o ponto focal (mantida a profundidade) é possível iluminar todo o plano em estudo, ponto a ponto. Ao retornar pelo mesmo caminho óptico, a luz devida à fluorescência é separada utilizando-se um conjunto de divisores de luz. Em seguida a luz separada passa por um pequeno orifício capaz de separar apenas a luz proveniente do ponto focado, eliminando a luz emitida por pontos fora de foco. Com isso, só a luz dos pontos em foco é registrada, com a ajuda de tubos fotomultiplicadores. Estes sinais gerados pelas fotomultiplicadoras são processados por um computador e assim imagens bidimensionais extremamente precisas podem ser construídas. A obtenção de imagens sucessivas de diferentes planos da mesma amostra possibilita construir imagens tridimensionais.

As amostras de elastômeros (50/50) foram analisadas pelo microscópio confocal de varredura laser (modelo LSM 510 META) com laser de excitação em 488 nm e um filtro para emissão em 500-550 nm. As imagens foram obtidas no Instituto Butantan.

2.4 Ensaios de Resistência à Tração

Existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades de materiais poliméricos [37]. Ensaios de materiais na forma estática, sobre tração, são os mais populares. Os seus resultados podem ser registrados através da curva tensão em função da deformação, da qual podemos quantificar a resistência do material através do módulo de Young, tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação de ruptura, e a tenacidade. O módulo de Young informa o quanto o material é rígido, sendo obtido através da inclinação da curva tensão-deformação a baixas deformações. As deformações no escoamento e na ruptura definem o poder de escoamento das moléculas do material durante o estiramento. A deformação é calculada através da relação $\varepsilon = \Delta L / L_0$, onde $\Delta L = L - L_0$, L é o comprimento da região útil do material no instante a ser medida a deformação, e L_0 é o comprimento inicial da

região útil. O valor de L pode ser obtido através de extensômetros, que pode estar perto mas não tocar a amostra (leitura óptica com infravermelho), ou fixado no próprio corpo de prova. A tenacidade é obtida integrando a área sob a curva tensão-deformação até a ruptura.

As propriedades mecânicas dos elastômeros foram investigadas com um extensômetro construído no laboratório português, baseado num sensor de carga modelo XFTC300 da *GS Sensors*. As amostras de elastômeros (60/40) investigadas foram cortadas de forma retangular ($10 \times 5 \text{ mm}^2$), com lado maior paralelo e perpendicular a direção de orientação do *casting*. As amostras foram estiradas com velocidade de 2 mm/min e a força sobre as garras (dispositivo de fixação dos corpos de prova) foi registrada através do sinal produzido pela célula de carga.

Estas medidas foram efetuadas em Portugal pela Profa. Dra. Maria Helena Godinho.

2.5 Absorção Óptica

A luz incidente sobre um sistema pode ser transmitida, refratada, espalhada ou absorvida. A fração de luz incidente que é absorvida depende da espessura do meio que o atravessa. O princípio básico da absorção óptica está relacionado à redução da intensidade de luz transmitida através do meio. Esta redução é proporcional à intensidade de luz (I) e à espessura dz , sendo escrita como:

$$dI = -\alpha I dz, \quad (2.1)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica. Integrando-se a Eq.2.1, sob a condição de contorno $I = I_0$ para $z=0$, observa-se que a intensidade de luz decai exponencialmente com o caminho óptico z :

$$I = I_0 e^{-\alpha z}. \quad (2.2)$$

Em 1852, Beer mostrou que para muitas soluções de compostos absorventes, praticamente transparentes, o coeficiente α era proporcional à concentração do soluto [38]. Assim, a Eq.2.2, conhecida como Lei de Beer- Lambert, pode ser expressa como:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha z = acz, \quad (2.3)$$

onde A é a absorvância e a é uma constante de proporcionalidade conhecida como absorvidade, que depende do meio absorvente e da frequência da radiação [39]. Quando a concentração é expressa em mol por litro (M) ela é chamada de absortividade molar (ε).

A lei de Beer-Lambert pode ser derivada de uma aproximação para o coeficiente de absorção para uma molécula aproximando-a por um disco opaco [40], cuja área de seção transversal, σ , representa a área eficaz vista por um fóton de frequência ω . Se a sua frequência estiver fora da zona de ressonância, a área é aproximadamente 0, e se estiver naquela região a área é máxima. Analisando uma placa infinitesimal (S), de espessura dz , da amostra, em que I_0 é a intensidade de luz incidente na amostra em $z=0$, I' é a intensidade de luz incidente na placa infinitesimal em b , dI' é a intensidade de luz absorvida na placa, e I é a intensidade da luz transmitida pela amostra (Figura 2.1), a área opaca total na placa devido às moléculas absorventes é $\sigma N S dz$, onde N é o número de moléculas absorventes por unidade de volume. Assim, a fração dos fótons absorvidos será $(\sigma N S dz) / S$, logo:

Figura 2.1: Esquema de um meio material, com partículas de área de seção transversal σ , pelo qual passa um feixe de luz.

$$\frac{dI}{I_z} = -\sigma N dz. \quad (2.4)$$

Integrando esta equação de 0 a z temos,

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma N z. \quad (2.5)$$

Para N (moléculas/cm³) $\times$ (1mol/6,023 $\times$ 10²³ moléculas) $\times$ 1000 cm³/l = c (mol/l) e 2,303 $\times \log(x) = \ln(x)$, temos

$$\log \frac{I_0}{I} = \sigma \left(\frac{6,023 \times 10^{20}}{2,303} \right) c z = A = \varepsilon c z = \alpha z, \quad (2.6)$$

onde $\varepsilon = \sigma (6,023 \times 10^{20} / 2,303)$.

Então, através da relação $A = \alpha z$, podemos calcular o coeficiente de absorção óptica da amostra, conhecida sua espessura z .

2.6 Birrefringência Óptica

Materiais homogêneos podem ser classificados como isotrópicos ou anisotrópicos. Em materiais isotrópicos, ou seja, cujas propriedades ópticas são as mesmas em qualquer direção do espaço, a interação de uma onda eletromagnética com este meio é igualmente observada em qualquer ponto do meio. A velocidade de propagação da onda é a mesma em qualquer direção e, portanto, apresenta somente um índice de refração. Os materiais anisotrópicos, por sua vez, interagem com as ondas eletromagnéticas de maneira distinta dependendo da orientação relativa do campo elétrico e dos eixos de simetria do meio. A velocidade de propagação da luz depende da direção de incidência da luz em relação ao eixo óptico e é diferente em cada direção. Portanto, estes materiais apresentam uma anisotropia nos índices de refração e são chamados de birrefringentes.

Um sistema cristalino se caracteriza pelo arranjo repetitivo de átomos, moléculas e aglomerados de moléculas e, se este não possui uma simetria isotrópica, as forças restauradoras que agem sobre os elétrons são distintas para as diferentes direções, ou seja, as frequências naturais de vibração dos elétrons não são iguais em todas as direções. Assim, nestes sistemas, o campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética faz os elétrons do meio vibrarem de maneira diferente dependendo da direção de incidência. Por isso, estes materiais exibem uma anisotropia nos índices de refração e são chamados de birrefringentes.

Quando um feixe de luz incide em um material birrefringente é possível separá-lo em dois raios plano-polarizados, mutuamente perpendiculares, que se propagam com velocidades diferentes, correspondentes a dois índices de refração diferentes e originam uma dupla refração. Estes raios emergentes são denominados de raio ordinário e raio extraordinário, mas apenas o raio ordinário obedece a Lei de Snell. A diferença entre os índices de refração é a medida da birrefringência.

Os cristais podem ser classificados em uniaxiais e biaxiais. Os seus eixos de simetria determinam os eixos ópticos, que não são necessariamente ortogonais [41, 42].

Um cristal pode ser uniaxial, quando apresenta apenas um eixo de simetria de ordem infinita e dois índices de refração distintos, e biaxial, quando apresenta dois eixos ópticos e possuem três índices de refração distintos. Exemplos de materiais uniaxiais são a calcita, alguns cristais líquidos, os elastômeros (quando submetidos a um campo mecânico), alguns elastômeros líquido cristalinos entre outros.

O raio ordinário (onda-o) emergente de um cristal uniaxial é representado por uma onda com frente de onda esférica e o extraordinário (onda-e) é representado por uma onda com frente de onda elipsoidal. A orientação do campo elétrico da luz incidente determina a velocidade com que estas ondas se propagam. O campo elétrico da onda ordinária é sempre perpendicular ao eixo óptico e propaga-se com velocidade $v_{\perp}$ em todas as direções. Por outro lado, o campo elétrico da onda extraordinária é sempre paralelo ao eixo óptico, e a onda se propaga com uma velocidade $v_{\parallel}$ (Figura 2.2).

Os materiais uniaxiais, como já foi dito, têm dois índices de refração principais: um índice de refração ordinário $n_o \equiv c/v_{\perp}$ e um índice de refração extraordinário $n_e \equiv c/v_{\parallel}$. Essa diferença de velocidades proporciona uma diferença de caminho óptico que faz com que os feixes ao saírem do material tenham uma diferença de fase que depende da espessura do material (d) e do comprimento de onda (λ):

$$\psi = \frac{2\pi}{\lambda} |n_e - n_o| d,$$

onde a diferença $\Delta n = n_e - n_o$ é a medida da birrefringência.

Quando a velocidade de propagação da onda ordinária é maior que a da extraordinária, $v_{\perp} > v_{\parallel}$, o cristal é dito uniaxial positivo, pois a birrefringência $n_e - n_o$ é positiva. Mas, se $v_{\parallel} > v_{\perp}$, o cristal é chamado uniaxial negativo, portanto Δn é negativo. Somente na direção

Figura 2.2: Ondas em cristais birrefringentes uniaxiais a) positivo e b) negativo.

do eixo óptico, qualquer onda com uma determinada frequência se propaga como se fosse em um meio opticamente isotrópico.

A birrefringência é um efeito comum em elastômeros líquido cristalinos que possuem grupos mesogênicos ligados à cadeia principal ou pendurados na cadeia lateral [43, 44]. Porém, o elastômero de PU/PBDO não apresenta grupos mesogênicos e a origem da birrefringência está relacionada ao ordenamento das cadeias do polímero. O ordenamento das cadeias está, por sua vez, relacionado à mobilidade dos segmentos que é afetada pelo grau de reticulação no material. Quando o filme é estirado, as cadeias se alinham ao longo da direção da tensão mecânica aplicada. Também podemos associar a birrefringência em elastômeros líquido cristalinos [45] e cristais líquidos liotrópicos [46] ao parâmetro de ordem [45]. O parâmetro de ordem está relacionado à distribuição de orientações dos constituintes básicos do material em torno de uma direção média. A medida da birrefringência é bastante usada em cristais líquidos para identificar transições de fase, determinar temperaturas de transição e até mesmo, identificar a ordem da transição.

Os dispositivos utilizados para obter uma polarização desejada a partir de luz não-polarizada são chamados de polarizadores. Existe uma outra classe de elementos ópticos conhecidos como retardadores, os quais servem para alterar o estado de polarização da luz incidente. Estes últimos, possuem seus átomos organizados de tal forma que podem intro-

duzir uma diferença de fase na propagação dos feixes extraordinário e ordinário, alterando portanto o estado de propagação da luz. Um exemplo disso são as placas de onda, que podem ser constituídas de quartzo, mica ou polímeros orgânicos. Uma outra forma de alterar o estado de propagação da luz num meio material é através de influências externas como forças mecânicas, campos elétricos ou magnéticos. Estes dispositivos são chamados de moduladores ópticos.

O processo de transformação da onda por estes dispositivos pode ser descrito matematicamente por uma matriz 2×2 , em que o estado de polarização da onda transmitida pode ser dado por:

$$E = AE_0,$$

onde E_0 é a matriz da onda incidente, E é a matriz da onda transmitida e A é a matriz de transformação do elemento óptico. Se a onda passar por uma série de elementos ópticos representados pelas matrizes $A_1, A_2, \dots, A_n$, então

$$E = A_n \dots A_2 A_1 E_0. \quad (2.7)$$

Essas matrizes não comutam e devem ser aplicadas na sequência correta. A onda que emerge do primeiro elemento óptico da série é $A_1 E_0$; depois de passar pelo segundo elemento, transforma-se em $A_2 A_1 E_0$, e assim sucessivamente. Estamos considerando que a onda se propaga ao longo do eixo z incidindo perpendicularmente aos elementos ópticos que estão no plano x - y . A Tabela 2.1 mostra as matrizes de efeito óptico de alguns elementos cujos eixos ópticos formam ângulo γ com relação ao eixo x do laboratório. Estas matrizes são chamadas de matrizes de Jones [41].

Para uma onda que passa por um polarizador, um modulador fotoelástico (PEM), uma lâmina de $1/4$ de onda e depois por um analisador, com ângulos de 90° , 45° e 0° em relação ao eixo x , respectivamente, a expressão geral da transmitância em função do tempo é dada por [47]:

$$I = \frac{K}{2} [1 - \cos(B)\cos(\delta) + \sin(B)\sin(\delta)], \quad (2.8)$$

Tabela 2.1: Matrizes de efeito óptico de alguns elementos; δ é a defasagem entre as componentes x e y do campo elétrico introduzida pelo modulador fotoelástico (PEM).

Elemento Óptico	γ	Matriz de Efeito Óptico
Modulador fotoelástico (PEM)	45°	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + e^{j\delta} & 1 - e^{j\delta} \\ 1 - e^{j\delta} & 1 + e^{j\delta} \end{pmatrix}$
Polarizador	0°	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
Polarizador	-45°	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$
Polarizador	90°	$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
Lâmina de 1/4 de onda	0°	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{pmatrix}$

para $\delta = A_0 \cos \omega t$, onde A_0 é a amplitude da função de retardo, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular do PEM (utilizaremos $f = 50,08$ kHz), B é a magnitude do atraso da lâmina de 1/4 de onda e K é uma constante que depende da escala de medida do fotodetector. Quando o arranjo não tem uma lâmina de 1/4 de onda ou quando ela está a 0° em relação ao eixo x, $B = 0$. Logo, a Eq. 2.8 se reduz a

$$I = \frac{K}{2} [1 - \cos(A_0 \cos \omega t)]. \quad (2.9)$$

Em muitas aplicações, usa-se a Eq. 2.8 desenvolvida em série de Fourier, logo

$$I = K [1 - \cos(B) J_0(A_0) + 2 \sin(B) J_1(A_0) \cos(\omega t) + 2 \cos(B) J_2(A_0) \cos(2\omega t) + \dots] \quad (2.10)$$

onde, $J_n(A_0)$ é a função de Bessel de ordem n . As intensidades de luz da 1ª e 2ª harmônicas e o seu valor médio, são dadas por [47]:

$$\begin{aligned} I_m &= K [1 - \cos(B) J_0(A_0)], \\ I_{1\omega} &= 2K \sin(B) J_1(A_0) \cos(\omega t), \end{aligned}$$

$$I_{2\omega} = 2K \cos(B) J_2(A_0) \cos(2\omega t). \quad (2.11)$$

Note que, $J_0(A_0) \approx 0$ para $A_0 = 2,407$ rad. Essas harmônicas podem ser detectadas com um amplificador *lock-in*. Devemos lembrar que o *lock-in* fornece a voltagem em RMS, isto é, $V_{RMS} = V_{Pico} / \sqrt{2}$. Para eliminar K dividimos $I_{1\omega}$ e $I_{2\omega}$ por I_m , então

$$\begin{aligned} R_{1\omega} &= \sqrt{2} \sin(B) J_1(A_0), \\ R_{2\omega} &= \sqrt{2} \cos(B) J_2(A_0), \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde $R_{\alpha\omega} = I_{\alpha\omega} / I_m$, $\alpha=1, 2$. Para $B=0$, só nos resta

$$R_{2\omega} = \sqrt{2} J_2(A_0). \quad (2.13)$$

Quando o sinal do modulador não está em fase com a variação da intensidade de luz transmitida ao *lock-in*, a expressão para a transmitância é

$$\begin{aligned} I &= K [1 - \cos(B) J_0(A_0) + 2 \sin(B) J_1(A_0) \sin(\omega t + \varphi_1) + \\ &\quad 2 \cos(B) J_2(A_0) \sin(2\omega t + \varphi_2) + \dots], \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde φ_1 e φ_2 são as defasagens da 1ª e 2ª harmônicas da intensidade de luz, isto é, são as fases de $I_{1\omega}$ e $I_{2\omega}$ mostradas no *lock-in*.

Para o arranjo utilizado neste trabalho (Figura 3.3), que tem vários elementos ópticos, o campo elétrico que atinge o fotodetector é escrito (ver Tabela 2.1) da seguinte forma:

$$E = \frac{E_0}{4} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{pmatrix} M \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + e^{j\delta} & 1 - e^{j\delta} \\ 1 - e^{j\delta} & 1 + e^{j\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

onde M é a matriz de feito óptico de uma amostra cuja direção do eixo óptico e diferença de fase são desconhecidas, entretanto, no plano x-y. Podemos escrevê-la da seguinte forma (Apêndice A):

$$M = \begin{pmatrix} \cos^2(\gamma) + e^{j\psi} \sin^2(\gamma) & (1 - e^{j\psi}) \sin(\gamma) \cos(\gamma) \\ (1 - e^{j\psi}) \sin(\gamma) \cos(\gamma) & \sin^2(\gamma) + e^{j\psi} \cos^2(\gamma) \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

sendo γ o ângulo formado entre o eixo óptico da amostra e o eixo x e ψ a diferença de fase introduzida pela amostra entre as componentes x e y do campo elétrico.

Calculando a intensidade de luz emergente do analisador $I = E^* \cdot E$ [48], usando a Eq. 2.15, para $A_0 = 2,047$ rad (ajustado no PEM), $B = 0$ e uma diferença de fase φ_n , para $n = 1, 2, \dots$, obtemos:

$$I = \left[\frac{E_0^2}{2} - E_0^2 J_1(A_0) \sin(\psi) \cos(2\gamma) \sin(\omega t + \varphi_1) + E_0^2 J_2(A_0) \sin(\psi) \sin(2\gamma) \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots \right], \quad (2.17)$$

onde as intensidades de luz da 1ª e 2ª harmônicas e o seu valor médio, são dadas por:

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{E_0^2}{2}, \\ I_{1\omega} &= -E_0^2 J_1(A_0) \sin(\psi) \cos(2\gamma) \sin(\omega t + \varphi_1), \\ I_{2\omega} &= E_0^2 J_2(A_0) \sin(\psi) \sin(2\gamma) \cos(2\omega t + \varphi_2). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Nos cálculos consideramos que $\cos(\delta) = J_0(A_0) + 2J_2(A_0) \cos(2\omega t + \varphi_2)$ e $\sin(\delta) = 2J_1(A_0) \sin(\omega t + \varphi_1)$. Como os valores das intensidades medidas no *lock-in* são sempre positivas, as relações para a diferença de fase ψ e o ângulo γ formado entre o eixo x e o eixo óptico da amostra são:

$$\begin{aligned} \psi &= \arcsin\left(\frac{R_{2\omega}}{\sqrt{2} J_2(A_0) \sin(2\gamma)}\right), \\ \psi &= \arcsin\left(\frac{R_{1\omega}}{\sqrt{2} J_1(A_0) \cos(2\gamma)}\right), \\ \gamma &= \frac{1}{2} \arctg\left(\frac{J_1(A_0) R_{2\omega}}{J_2(A_0) R_{1\omega}}\right). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Note que a expressão para γ só fornece valores de ângulos que vão de 0° a 45° . Então, para obtermos γ devemos considerar os sinais das fases medidas no *lock-in* de acordo com as regras mostradas na Tabela 2.2, em que α é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{2} \arctg\left(\frac{J_1(A_0) R_{2\omega}}{J_2(A_0) R_{1\omega}}\right), \quad (2.20)$$

Tabela 2.2: Regra para a determinação do ângulo (γ) entre o eixo óptico de uma amostra e o eixo x.

Quadrantes		$0 \longrightarrow \pi/4$	$\pi/4 \longrightarrow \pi/2$	$\pi/2 \longrightarrow 3\pi/4$	$3\pi/4 \longrightarrow \pi$
Sinal das Fases	φ_1	—	+	+	—
	φ_2	—	—	+	+
γ		$0^0 + \alpha$	$90^0 - \alpha$	$90^0 + \alpha$	$180^0 - \alpha$

onde $R_{1\omega}$ e $R_{2\omega}$ são as razões em RMS das intensidades da primeira e segunda harmônicas divididas pelo valor médio da intensidade de luz. No primeiro quadrante, como as fases são negativas, devemos somar α a 0^0 ; no segundo, a fase da 1^a harmônica é positiva e a da 2^a é negativa, então subtraímos α de 90^0 ; no terceiro, as fases são positivas, então somamos 90^0 a α ; no quarto, a fase da 1^a harmônica é negativa e a da 2^a é positiva, então subtraímos α de 180^0 . Com isso, a Tabela 2.2 nos possibilita determinar o quadrante onde se localiza o eixo óptico de qualquer amostra.

A partir da relação $\psi = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n$, podemos calcular o valor da birrefringência da amostra, conhecida sua espessura d .

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Materiais

Neste trabalho investigamos elastômeros de uretano/uréia (PU/PBDO) [4], preparados por reação dos grupos isocianetos tri-funcionais pré-polímeros poli(uretano) (PU), baseado em óxido de poli(propileno), com massa molecular de aproximadamente 3500 g/mol, e o polímero hidroxilado poli(butenodiol) (PBDO), com massa molecular de aproximadamente 2800 g/mol e comprimento da cadeia de 1,04 nm [49]. O PU é formado por três segmentos flexíveis terminados por uma ligação uretano e um tolueno isocianato. Cada segmento mede aproximadamente 0,6 nm, limitado pelo número n de espaçadores que constiuem a cadeia do segmento flexível [49] (Figura 3.1). As concentrações em percentagem em massa de [PU]/[PBDO] utilizadas neste trabalho foram 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20.

Figura 3.1: Estrutura química do poli(uretano) (PU), $x = 20$; e poli(butenodiol) (PBDO), $y = 50$.

3.2 Síntese do Elastômero de PU/PBDO

No processo de síntese, os pré-polímeros [4] são codissolvidos em tolueno em um balão, com agitação e adaptado para fazer passar um fluxo de nitrogênio. Depois da solução estar homogênea é adicionado o dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) usado como catalisador que, sob atmosfera de nitrogênio, reage durante aproximadamente 30 minutos. O tempo de reação dentro do balão depende das quantidades de pré-polímeros adicionadas e o ponto de gel não deve ser alcançado. A mistura é então espalhada sobre um substrato de vidro tratado com silano, com a ajuda de uma régua calibrada (*Gardner casting knife*) que se desloca com velocidade constante (5 mm/s). A direção em que esta régua passa no filme é chamada de direção de *casting*. A *Gardner Knife* induz uma ordem orientacional no processo de ligações cruzadas. Assim, fica definida uma anisotropia mecânica preferencial. Desta forma, as propriedades mecânicas do elastômero dependem da direção em que é feito o filme, isto é, da direção de *casting*. O filme (no substrato) é colocado em uma estufa à temperatura de 60 °C durante 3 horas. Depois é retirado e deixado a curar à temperatura ambiente durante aproximadamente 3 dias. Os filmes possuem espessuras entre 90 e 486 μm . Esse elastômero é um polímero de uretano/uréia e recebe esse nome devido aos grupos uretano, originados da reação entre o isocianato do PU e o hidroxil do PBDO, e grupos uréia, originados da reação entre os isocianatos do PU (Figura 3.2). Estas amostras foram sintetizadas pela Dra. Maria Helena Godinho da Faculdade de Ciências e Tecnologia e CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa.

Figura 3.2: Estrutura esquematizada do elastômero após a síntese.

3.3 Dopagem com Ferrofluido

A dopagem com ferrofluido pode ser feita durante ou após o processo de síntese do elastômero [27, 32]. Dois processos podem ser utilizados para fazer a dopagem durante o processo de síntese. No primeiro, os pré-polímeros PU e PBDO, com concentração relativa igual a 60/40, são dissolvidos em tolueno (com concentração em massa igual a 40 %), sobre atmosfera de nitrogênio. Diferentes soluções de SFF (EMG911, da *Ferrotec Corp.*, constituído de grãos magnéticos (Fe_3O_4)) em óleo mineral foram preparadas, $c = 0,65 \%$ (amostra denominada FF1), $1,96 \%$ (FF2) e 6% (FF3) e adicionadas nessa mistura. Depois é acrescentado o catalisador, com o qual reage durante 30 min. Após a mistura ser submetida ao *Garder casting knife* e passar pela fase de cura a 75°C por 3:30 h, o elastômero é exposto ao ar. Depois desse processo, o filme não se mostrou homogêneo, apresentando grandes agregados de ferrofluido.

No segundo processo de dopagem, inicialmente é preparada uma mistura de ferrofluido (0,44 g) em tolueno (4,48 g) que fica alguns minutos a temperatura ambiente para homogeneizar. Depois são adicionados os pré-polímeros PU e PBDO (60/40) e, em seguida o catalisador. A preparação segue o procedimento descrito anteriormente. Com esse processo obtivemos filmes homogêneos sem a presença de grandes agregados de ferrofluido.

Para fazer a dopagem após o processo de síntese, primeiro é feita a diluição de ferrofluido em tolueno, com concentração em massa de partículas magnéticas de $0,02 \%$, e em seguida é adicionada uma amostra de elastômero, que fica imersa na solução por alguns minutos. O tolueno faz o filme inflar facilitando a entrada dos grãos magnéticos na matriz elastomérica. Os tempos de inflação utilizados foram 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Após a inflação, o excesso de SFF é retirado com uma lavagem rápida com tolueno e em seguida o elastômero é colocado para secar num dessecador à vácuo por 8 h. Em ambos processos o elastômero fica com coloração marrom devido aos grãos magnéticos.

Os dois processos de dopagem durante o processo de síntese dos elastômeros também foram feitos em Portugal, pela Profa. Dra. Maria Helena Godinho, e somente o segundo processo foi considerado eficiente devido a sua homogeneidade. Os resultados experimentais desses filmes são discutidos no capítulo 4.

3.4 Medida do Coeficiente de Absorção Óptica Utilizando o Espectrofotômetro

Os coeficientes de absorção óptica das amostras de elastômeros foram obtidos através das medidas da absorvância utilizando um espectrofotômetro (modelo UNICO UV-2800) que consiste de uma lâmpada de halogênio ou deutério, um monocromador para isolar o comprimento de onda de interesse e eliminar a segunda ordem da radiação, um porta amostras, um detector para receber a luz transmitida e convertê-la em sinal eletrônico, e por fim um *display* digital para indicar a absorvância ou transmitância, que é medida em porcentagem.

No espectrofotômetro, o feixe de luz é focalizado numa fenda na entrada do monocromador onde um espelho colimador direciona o feixe numa grade de difração. A grade dispersa o feixe de luz produzindo um espectro, que é focalizado numa fenda na saída do monocromador por um outro espelho colimador. Antes do feixe passar pelo porta-amostras, ele passa através de um filtro, para eliminar a segunda ordem produzida pela grade de difração. Depois de passar pelo porta-amostras o feixe atinge o detector de silício que produz o sinal eletrônico mostrado no *display* digital [50].

As medidas de absorvância, realizadas no espectrofotômetro, são feitas após as amostras estarem completamente secas. Elas são colocadas em lamínulas, fixadas no porta amostras, perpendicularmente à direção do feixe de luz com comprimento de onda de 632,8 nm.

O coeficiente de absorção é calculado dividindo a absorvância pela espessura da amostra. O erro nas medidas da absorvância dos elastômeros é de no máximo 5 %. Para calcularmos o coeficiente de absorção dos grãos magnéticos dentro do elastômero dopado, subtraímos o coeficiente de absorção da amostra dopada daquela inflada apenas com tolueno, e o erro é calculado através do coeficiente de absorção de várias amostras com o mesmo tempo de inflação ou das medidas sucessivas da absorvância para uma mesma amostra.

3.5 Montagem para Medida da Birrefringência Óptica

Através dessa técnica podemos obter tanto a diferença de fase ψ introduzida pela amostra quanto o ângulo de orientação γ do seu eixo óptico em relação a um eixo do laboratório.

Figura 3.3: Esquema do arranjo experimental usado na medida da birrefringência óptica.

Usamos um obturador mecânico (*chopper* - modelo SR540 da *Stanford Research*) a 200 Hz e um modulador fotoelástico modelo PEM-90 da *HINDS Instruments*. O PEM modula a fase da onda através da compressão de um material de sílica fundida, cujas faces são anti-refletoras para impedir múltiplas reflexões. A compressão é aplicada ao longo da direção do seu eixo óptico em uma frequência de $f = 50,08$ kHz. As amplitudes da primeira e segunda harmônicas da intensidade de luz modulada pelo PEM são medidas por um amplificador *lock-in* A (modelo SR830 da *Stanford Research*) e o valor médio da intensidade de luz é medido por um segundo amplificador *lock-in* B. O amplificador A mede somente o sinal de entrada na mesma frequência definida pelo PEM e, portanto, não há interferência de outros sinais cuja frequência seja distinta daquela do modulador. Foi utilizado um laser de He-Ne (modelo 05-STP-901 da *Melles Griot*) de feixe polarizado ao longo do eixo y e estabilizado em frequência, cuja potência e comprimento de onda são, respectivamente, $P = 5$ mW e $\lambda = 632,8$ nm. A configuração experimental para medidas de birrefringência óptica, está

indicada esquematicamente na Figura 3.3. O feixe laser, com propagação ao longo do eixo z no laboratório, passa sucessivamente através do *chopper*, de um polarizador orientado ao longo do eixo y , do PEM com eixo principal orientado a 45° em relação ao eixo x , de uma placa de $1/4$ de onda orientada ao longo do eixo x , da amostra cuja direção de estiramento está colocada a 22° em relação ao eixo x , de uma segunda placa de $1/4$ de onda orientada ao longo do eixo x e finalmente por um analisador a -45° em relação ao eixo x . A amostra é caracterizada pelo ângulo γ que indica a orientação do seu eixo óptico em relação ao eixo x . A direção de estiramento da amostra é colocada a 22° para utilizarmos qualquer uma das equações (Eq. 2.19) para a diferença de fase (ψ).

Figura 3.4: Esquema da intensidade de luz que chega no fotodiodo em função do tempo.

O arranjo experimental sem o *chopper*, descrito na literatura [22, 47, 48], não nos proporciona resultados satisfatórios para medidas de amostras opacas, pois o valor médio da intensidade de luz que chega no fotodiodo é da ordem do ruído do equipamento. Para melhorar a razão sinal/ruído introduzimos o *chopper* que modula a intensidade do feixe de luz (Figura 3.4). As ondulações representam as modulações produzidas pelo PEM e a linha que as corta representa o seu valor médio. A Figura 3.5 mostra a superposição das harmônicas quando o *chopper* está aberto, em que os picos mais altos representam a 1ª harmônica e os menores a 2ª. A frequência de modulação do *chopper* deve ser maior que 120 Hz e muito menor que 50 kHz para evitar interferências com outras fontes de luz no laboratório. Desta forma, o *chopper* contribuiu para que o *lock-in* B pudesse medir o valor médio da intensidade de luz modulada pelo PEM na ordem de mV. O arranjo experimental para medida de birrefringência óptica encontrado nas referências [22, 47, 48] só fornece medidas boas com

amplitudes da ordem de V.

O erro nas medidas de birrefringência em função do estiramento do elastômero foi calculado para uma amostra e depois extrapolado para as demais. Para pequenos estiramentos o erro é da ordem de 20 % e depois decresce exponencialmente estabilizando por volta de 7 % para maiores estiramentos.

Figura 3.5: Gráficos da 1ª e 2ª harmônicas da intensidade de luz que chega no fotodiodo em função do tempo.

3.6 Preparação das Amostras

Os filmes de elastômeros são cortados em vários pedaços retangulares $10 \times (a_0 = 5) \text{ mm}^2$, com o lado maior ao longo e perpendicular à direção de *casting*, com um bisturi para facilitar o corte e evitar que o filme seja estirado. Como o filme recém preparado, no estado relaxado, não tem uma espessura (b_0) uniforme, as medidas das espessuras das amostras investigadas foram feitas no microscópio óptico antes e depois da inflação, com erro máximo de 10 %. As espessuras usadas em nossos cálculos foram as medidas após a inflação e secagem das amostras.

Para cada tempo de inflação de um filme de PU/PBDO utilizamos quatro amostras, duas com lado maior paralelo ao *casting* e duas com lado maior perpendicular a ele, em que uma de cada é inflada com tolueno e ferrofluido e as outras duas somente com tolueno.

Figura 3.6: a) Esquema das dimensões do filme no estado relaxado e estirado, b) esquema do porta-amostra no arranjo da medida de birrefringência óptica.

Algumas amostras foram infladas primeiro com tolueno e depois de estarem secas às inflamamos novamente com tolueno e ferrofluido.

Durante as medidas da birrefringência em função da deformação, tanto a espessura como a largura das amostras mudam, pois quanto mais as estiramos mais elas se estreitam (Figura 3.6 a)). Para obtermos o valor da espessura para cada estiramento, fizemos uma medida dela em função da deformação ($\Delta L/L_0$) no microscópio óptico para uma amostra e observamos que o seu valor relativo (b/b_0) apresenta um comportamento exponencial da seguinte forma:

$$\frac{b}{b_0} = 0,11e^{-(\Delta L/L_0)/0,064} + 0,89,$$

onde b é a espessura da amostra estirada, L_0 é o comprimento inicial e ΔL é a variação do comprimento (Figura 3.7). Com esta expressão calculamos a espessura em função da deformação para as outras amostras. Como para o cálculo da birrefringência só precisamos da espessura da amostra, então não foi necessário medirmos a variação da sua largura.

No arranjo da medida da birrefringência óptica as amostras são colocadas com a direção de estiramento a 22° em relação ao eixo x . As pontas são fixadas para não escorregarem no momento em que são estiradas. Um micrômetro adaptado no porta-amstras (Figura 3.6

Figura 3.7: Gráficos do valor relativo da espessura em função da deformação.

b)) produz o estiramento em intervalos de 0,1 mm, com alongação relativa máxima de 25 %.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4.1 Investigação mecânica e óptica de elastômeros dopados durante a síntese.

Os resultados experimentais desta seção correspondem aos das amostras dopadas seguindo o segundo processo de dopagem durante a síntese dos elastômeros (Apêndice C).

O ensaios mecânicos (tração versus deformação) realizados em Portugal com as amostras pura (FF0) e dopada com ferrofluido (FF3), com tração ao longo da direção paralela e perpendicular ao *casting* (Tabela 4.1), mostram os valores do módulo de Young. Esse parâmetro está diretamente relacionado com a rigidez da amostra, ou seja, quanto maior o seu valor, maior será a rigidez da amostra. Na Tabela 4.1 encontramos também os valores da deformação e da tensão de ruptura e, por fim, os valores da tenacidade, a qual é calculada a partir da área da curva tensão versus deformação.

Esses resultados mostram claramente que ambas as amostras apresentam anisotropia mecânica, provavelmente devido ao método de preparação do filme (*casting*). Além disso, os módulos de Young da amostra dopada (FF3) em ambas as configurações de orientação são menores que os da amostra pura (FF0). Isso indica que os grãos de ferrofluido atuam como impurezas na matriz elastomérica, enfraquecendo sua estrutura. Essa anisotropia, entretanto, não é evidenciada em experimentos ópticos na ausência de estiramento. Por isso essas amostras são opticamente isotrópicas.

As amostras puras, assim como as dopadas, na configuração paralela ao estiramento são mais tenazes que aquelas na configuração perpendicular. Isso indica que nessa configuração

(paralela) elas são mais resistentes a um impacto. Por isso, elas apresentam uma deformação maior antes de se romperem.

Tabela 4.1: Parâmetros mecânicos obtidos com as amostras pura (FF0) e dopada (FF3).

Amostra	Orientação	Módulo de Young (Mpa)	Deformação de ruptura	Tensão de ruptura (Mpa)	Tenacidade (Mpa)
FF0	Paralela	1,80	4,34	1,69	5,02
	Perpendicular	1,59	1,46	1,02	0,93
FF3	Paralela	1,52	4,70	1,46	4,69
	Perpendicular	1,27	2,55	1,11	1,89

Figura 4.1: Diferença de fase ψ em função de $\Delta L/L_0$ para amostras de ferrogel com diferentes concentrações: FF0 ($\bullet$), FF1 ($\circ$) e FF2 ($\triangle$).

A diferença de fase óptica (ψ) em função da deformação ($\Delta L/L_0 = (L-L_0)/L_0$) das amostras FF0, FF1 e FF2, onde L_0 e L são os comprimentos da amostra não estirada e estirada, mostra que tanto para a amostra pura como para a dopada (Figura 4.1), a diferença de fase induzida (e, conseqüentemente, a birrefringência Δn) é proporcional a deformação, e portanto, a tensão (σ). Então,

$$\Delta n = C \times \sigma = C^* \times \Delta L/L_0 = \frac{\lambda \psi}{2\pi d}, \quad (4.1)$$

onde $C(C^*)$ é o coeficiente da tensão (deformação)-óptico. Esse resultado demonstra a influência da presença dos grãos magnéticos na matriz elastomérica, com o crescimento da diferença de fase óptica das amostras dopadas em comparação aos resultados obtidos com a amostra pura.

Figura 4.2: Gráfico de C^* em função da concentração de ferrofluido(c , % em massa) de amostras de ferrogel.

A Figura 4.2 mostra a dependência linear de C^* com a concentração de ferrofluido das amostras dopadas. Isso indica que os eixos maiores dos grãos e dos eventuais agregados anisométricos de grãos tendem a se orientar ao longo da direção do estiramento do elastômero.

Figura 4.3: Gráfico de $\Delta \gamma / \gamma^*$ versus $\Delta L / L_0$ para as amostras FF0 (●) e FF3 (○) estiradas na direção paralela ao *casting*.

A Figura 4.3 mostra o gráfico de $\Delta\gamma/\gamma^* = (\gamma - \gamma_0)/\gamma^*$ versus $\Delta L/L_0$, com variação de $0,09 < \Delta L/L_0 < 0,2$, onde γ_0 e γ^* são as orientações angulares da direção do estiramento em relação ao eixo x, e $\gamma^* = \gamma$ para $\Delta L/L_0 = 0,09$. Esse resultado mostra que, no início do processo de estiramento, a orientação do eixo óptico da amostra difere da direção do estiramento. Em ambas as amostras estudadas (FF0 e FF3), o ângulo γ tende para γ_0 com o crescimento do valor de $\Delta L/L_0$. Essa diferença entre γ e γ_0 pode ser devida ao método de preparação da amostra (*casting*) que induz uma anisotropia estrutural, evidenciada nos resultados mecânicos (Tabela 4.1). Para um dado $\Delta L/L_0$, a amostra pura apresenta um $\Delta\gamma$ menor quando comparado com a amostra dopada. Isso mostra que a presença dos grãos magnéticos na matriz elastomérica provoca um aumento da resistência de sua estrutura à deformação imposta pelo estiramento.

4.2 Análise estrutural de elastômeros de PU/PBDO

4.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

As imagens obtidas através da microscopia óptica de luz polarizada têm como objetivo revelar as diferenças de texturas e verificação da eventual existência de agregados de partículas magnéticas em filmes dopados durante (primeiro método) e após o processo de síntese. A Figura 4.4 a) apresenta uma amostra de elastômero pura (que não sofreu inflação), de concentração relativa de [PU]/[PBDO] igual a 80/20. A Figura 4.4 b) apresenta uma amostra de 40/60 após sofrer inflação em tolueno e depois seca. As amostras puras depois de infladas com tolueno e secas não apresentam diferenças em sua textura em relação as amostras não infladas. Comparando as amostras de diferentes concentrações relativas de PU e PBDO elas apresentam diferenças em sua textura e coloração, como se observa nas Figuras 4.4 a) e b).

Através desta técnica também verificamos que não há grandes agregados de grãos magnéticos (da ordem de micrômetros) em amostras dopadas após o processo de síntese do elastômero (Figura 4.4 c), e) e f)). Porém o filme pode apresentar camadas de grãos magnéticos em sua superfície (Figura 4.4 d)) caso a sua lavagem com tolueno, para retirar o excesso de grãos de sua superfície após ser retirado da solução de ferrofluido e tolueno, não seja suficientemente eficaz. As figuras 4.4 c) e d) apresentam as imagens de amostras de 40/60, a 4.4 e) mostra uma amostra de 60/40 e a 4.4 f) uma amostra de 80/20. Estas amostras, depois de dopadas

Figura 4.4: Imagens de microscopia óptica de luz polarizada. a) Amostra de elastômero com 80/20 pura, que não sofreu inflação; b) amostra de elastômero com 40/60 após inflação em tolueno e depois seca; c) e d) amostras de elastômeros com 40/60 dopadas após o processo de síntese do elastômero; e) amostra de elastômero com 60/40 dopada após o processo de síntese do elastômero e f) amostra de elastômero com 80/20 dopada após o processo de síntese do elastômero.

Figura 4.5: Imagens de microscopia óptica de luz polarizada. Amostras dopadas durante o processo de síntese do elastômero (primeiro método): a) 60/40 e b) 61/39.

com ferrofluido, apresentam uma coloração marrom. Além disso, percebe-se que a amostra 40/60 dopada com ferrofluido apresenta textura diferente da amostra 40/60 com tolueno (Figura 4.4 b)). Da mesma forma, a amostra 80/20 dopada com ferrofluido também apresenta textura diferente em relação a 80/20 pura (Figura 4.4 a)). Isto ocorre, provavelmente, devido as amostras serem de regiões diferentes de um mesmo filme, além da presença dos grãos magnéticos.

Nas amostras dopadas durante o processo de síntese (primeiro método), os filmes apresentam vários agregados de grãos que variam entre 1 a 3 μm , indicados por setas nas Figuras 4.5 a) e b). Além disso, observa-se grandes estruturas também compostas de agregados. O interessante é que essas estruturas não aparecem nos filmes dopados após o processo de síntese. A Figura 4.5 a) mostra uma imagem de elastômero de 60/40 e a 4.5 b) uma imagem de elastômero de 61/39, ambas também apresentam coloração marrom. Com essas verificações podemos concluir que o processo de dopagem após a síntese dos filmes é mais eficiente tornando-os mais homogêneos. Por este motivo, vamos investigar a seguir somente os filmes dopados após o processo de síntese do elastômero.

4.2.2 Microscopia de Força Atômica(MFA) e Magnética(MFM)

Estudamos três amostras de elastômeros de 50/50: uma pura (que não sofreu inflação); uma com tolueno (após inflação em tolueno e depois seca); e outra com ferrofluido (após inflação em tolueno e ferrofluido e depois seca). As imagens topográficas obtidas no MFA em escala de 30 μm revelaram que a amostra de elastômero com tolueno apresenta sua superfície mais lisa (textura mais homogênea) que a pura, apesar de ainda apresentar rugosidade (Figura 4.6). Além disso, mostram que os filmes são isotrópicos. As barras ao lado das imagens representam a escala crescente da altura das rugosidades na superfície das amostras, tomando como base as regiões mais escuras. Analisando esta escala, percebe-se que a altura das rugosidades na superfície da amostra pura são mais altas que as da amostra com tolueno, mostrando que a amostra pura apresenta superfície mais rugosa que a com tolueno.

A imagem de contraste em campo magnético perpendicular a superfície, obtida no MFM da amostra dopada com ferrofluido, em escala de 15 μm , revelou a presença de regiões com valores de campo magnético superior à média com dimensões típicas da ordem de 1 a 2 μm , indicadas por setas na Figura 4.7 a). Verifica-se, também, uma não homogeneidade na distribuição espacial dessas regiões. A escala em graus (*degree*) ao lado da Figura 4.7 a) mostra, através da coloração, a diferença de ângulos de deflexão da ponta do *cantilever* ao varrer a superfície da amostra. A Figura 4.7 b) mostra a textura desta mesma amostra, obtida no MFA também na escala de 15 μm , onde se observa que as rugosidades em sua superfície são mais altas que as da amostra pura (da ordem de 50 nm) e que as da amostra com tolueno (da ordem de 100 nm). As setas indicam as possíveis posições de maior concentração de grãos magnéticos correspondentes aos vistos na imagem obtida no MFM.

4.2.3 Microscopia Confocal de Varredura Laser (MCVL)

As imagens obtidas no microscópio confocal de varredura a laser das amostras de elastômeros de 50/50 pura; após inflação com tolueno; e dopada com ferrofluido revelaram-se autofluorescentes. As Figuras 4.8 a), b), c) e d) mostram os planos de uma imagem tridimensional de uma amostra dopada com ferrofluido analisada por um feixe laser a 488 nm. Verifica-se que a imagem é bem homogênea e não observa-se a presença de grandes aglomerados dos grãos magnéticos.

As imagens da amostra pura e as da com tolueno são idênticas às imagens da amostra

Figura 4.6: Imagens de microscopia de força atômica de elastômeros de 50/50. a) Amostra pura, que não sofreu inflação, e b) amostra após inflação em tolueno.

Figura 4.7: Amostra de elastômero de 50/50 dopada com ferrofluido. a) imagem de microscopia de força magnética e b) imagem de microscopia de força atômica.

dopada com ferrofluido. Assim, podemos dizer que a autofluorescência presente nos filmes é uma característica do material de que ele é feito e não dos grãos magnéticos.

Esta autofluorescência pode estar intrinsecamente relacionada ao PU devido ao número de ligações duplas em sua cadeia molecular ser muito maior que o da molécula de PBDO. Além disso, a presença do átomo de nitrogênio, ausente no PBDO, também pode contribuir para este fenômeno.

Figura 4.8: a), b), c) e d) são os planos de uma imagem tridimensional de uma amostra de elastômero de 50/50 dopada com ferrofluido obtida no microscópio confocal de varredura a laser.

4.3 Medidas do Coeficiente de Absorção Óptica

Nesta seção vamos apresentar os resultados dos cálculos dos coeficientes de absorção óptica das amostras puras, com tolueno e com tolueno e ferrofluido obtidos através das medidas da absorvância(Eq.2.3) no comprimento de onda de 632,8 nm.

4.3.1 Amostras de PU/PBDO puras

Analisando o comportamento do coeficiente de absorção óptica das amostras de elastômeros puros (α_P), isto é, que não sofreram inflação, em função da concentração de [PU], vemos que

α_P apresenta um comportamento aproximadamente constante até 60 [PU] e depois apresenta uma tendência de crescimento com o aumento de [PU] (Figura 4.9).

Essa tendência de crescimento do coeficiente de absorção em função de [PU] pode estar relacionada a grande quantidade de ligações duplas presente na molécula de PU, que podem estar absorvendo ou fluorecendo em outro comprimento de onda.

Figura 4.9: Coeficiente de absorção óptica de elastômeros puros em função da concentração de [PU].

4.3.2 Amostras de PU/PBDO infladas com tolueno

Analizando o comportamento do coeficiente de absorção das amostras com 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min de inflação em tolueno e depois secas (α_T) em função da concentração de [PU] (Figura 4.10), percebemos que o seu comportamento, com exceção da amostra 50/50 em 20 min, é semelhante ao apresentado pelas amostras puras.

O alto valor de α_T da amostra 50/50 em 20 min pode ser devido a não homogeneidade do filme. As amostras depois de secas apresentaram massas com diferença relativa ($\Delta m/m_0$) menor que 1,5 %, indicando a eliminação do tolueno no processo de secagem. Então, podemos dizer que o tempo de inflação dos filmes em tolueno não altera de forma significativa os seus respectivos coeficientes de absorção. Assim, vamos utilizar nas próximas seções apenas as amostras infladas por 10 min em tolueno para fazer comparações com as amostras infladas

em tolueno e ferrofluido e depois secas.

Figura 4.10: Coeficiente de absorção óptica em função da concentração de [PU] de amostras com diferentes tempos de inflação em tolueno.

4.3.3 Amostras de PU/PBDO infladas com tolueno e ferrofluido

Nesta subseção vamos analisar o parâmetro $\alpha = \alpha_{FF} - \alpha_T$, onde α_{FF} é o coeficiente de absorção das amostras após inflação com tolueno e ferrofluido e α_T o coeficiente de absorção de amostras após inflação apenas com tolueno. Com isso, α mede o coeficiente de absorção devido aos grãos magnéticos.

Analisando o comportamento de α em função do tempo de inflação verificamos que as amostras 40/60 e 50/50 apresentam um pico de α em torno de 20 min (Figuras 4.11 a) e b)), porém a amostra 40/60 atinge um nível de saturação mais rápido que a 50/50. Na amostra 60/40 o pico ocorre em 30 min tendendo a saturação lentamente por volta de 60 min. Na amostra 80/20 o máximo ocorre em torno de 40 min, caindo de forma mais rápida para o nível de saturação que também está por volta de 60 min (Figuras 4.11 c) e d)). Com isso, percebe-se que o tempo para que as amostras incorporem a maior quantidade de grãos magnéticos aumenta com a concentração de [PU].

Este comportamento de α em função do tempo de inflação ocorre devido a amostra de elastômero, quando imersa na solução de tolueno e ferrofluido, num primeiro momento

absorver grãos de ferrofluido proporcionalmente ao tempo de imersão (efeito "esponja"), produzindo uma concentração de grãos maior dentro do elastômero do que na solução. Depois de um certo tempo, parte desses grãos é devolvido ao meio, entrando por fim em equilíbrio. Para cada tempo de inflação, este procedimento se repete sendo que para cada proporção de PU e PBDO existe um determinado tempo característico desse processo. Devido a isso, os gráficos do coeficiente de absorção dos grãos magnéticos em função do tempo de inflação mostram um crescimento até um certo tempo e depois um decréscimo até atingir o nível de saturação. Depois que a amostra atinge o nível de saturação, não importa o tempo que ela fique na solução, o número de grãos magnéticos na matriz elastomérica não vai se modificar.

O fato da barra de erro ser grande em 30 min na amostra 60/40 e 20 min na 80/20 se deve, provavelmente, a não homogeneidade dos filmes. Isso foi verificado ao repetirmos o procedimento experimental inflando amostras com tolueno e outras com tolueno e ferrofluido, obtendo resultados diferentes para estes tempos, o que indica que o filme não é totalmente homogêneo.

Figura 4.11: Coeficiente de absorção dos grãos de ferrofluido em função do tempo de inflação das amostras em tolueno e ferrofluido. a) amostra de elastômero com 40/60, b) amostra de elastômero com 50/50, c) amostra de elastômero com 60/40 e d) amostra de elastômero com 80/20.

4.4 Medidas da Orientação do Eixo Óptico

Nesta seção vamos investigar o comportamento da orientação do eixo óptico das amostras de elastômeros quando submetidas a um estiramento. Todas as amostras foram colocadas com o eixo de tração orientado à 22° em relação ao eixo x. O erro nas medidas do $|\gamma - \gamma_0|$ em função de $\Delta L/L_0$ para pequenos estiramentos é da ordem de 79 % e depois decresce exponencialmente, estabilizando por volta de 0,1 % para maiores estiramentos. γ_0 é o ângulo entre o eixo óptico da amostra e o eixo x, para o máximo valor de $\Delta L/L_0$.

O comportamento do módulo da diferença entre γ e γ_0 em função de $\Delta L/L_0$ para todas as concentrações relativas de PU e PBDO, para ambas as configurações de estiramento (Figura 4.12), é semelhante ao visto na seção 4.1, onde o ângulo γ tende para γ_0 com o crescimento do valor de $\Delta L/L_0$. Além disso, nota-se que para pequenos valores de $\Delta L/L_0$ o ângulo γ tende mais rapidamente para γ_0 quando as amostras são estiradas na direção paralela a orientação do *casting*.

Figura 4.12: Módulo da diferença entre γ e γ_0 de elastômeros puros em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações relativas de PU e PBDO. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Analisando o comportamento de γ_0 em função de [PU] (Figura 4.13) dessas amostras, vemos que a amostra 50/50, para ambas as configurações de estiramento, é a que mais se aproxima de 22° enquanto que a amostra 60/40 é a que mais se afasta.

O comportamento do $|\gamma - \gamma_0|$ em função de $\Delta L/L_0$ das amostras dopadas com ferrofluido,

Figura 4.13: Gráfico de γ_0 em função da concentração PU das amostras de elastômeros puras com direção de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento.

com tempos de inflação iguais a 20, 30 e 40 min (tempos em que as amostras apresentaram maior coeficiente de absorção (Figura 4.11)) está nas Figuras 4.14, B.1, B.2 e B.3 - as figuras com letras maiúsculas estão nos Apêndices. Para pequenos valores (fixos) de $\Delta L/L_0$, $\gamma - \gamma_0$ diminui a partir do tempo de inflação de 20 min e depois aumenta.

Analisando o comportamento de γ_0 em função de [PU] para estas amostras e tempos de inflação iguais a 20, 30 e 40, vemos que a amostra 60/40, assim como nas amostras puras, é a que mais se afasta de 22° e a amostra 80/20 é a que mais se aproxima (Figura 4.15).

Figura 4.14: Gráficos do $|\gamma - \gamma_0|$ de elastômeros de 60/40 em função de $\Delta L/L_0$ para tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura 4.15: Gráficos de γ_0 em função da concentração $[PU]$ para amostras dopadas com ferrofluido e tempo de inflação iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

4.5 Medidas da Birrefringência Óptica

Nesta seção vamos fazer uma comparação entre os resultados obtidos das medidas da birrefringência óptica com as amostras puras. Em seguida, estas amostras serão comparadas com as amostras infladas por 10 min com tolueno e depois secas, as quais sempre vamos nos referir como "amostras com tolueno", para as diferentes proporções de PU e PBDO. Depois vamos fazer a comparação entre as amostras com tolueno e as infladas com tolueno e ferrofluido (e depois secas) em tempos diferentes, para as diferentes proporções de PU e PBDO.

4.5.1 Amostras de PU/PBDO puras

Elastômeros de uretano/uréia (PU/PBDO) são opticamente isotrópicos e passam a apresentar uma anisotropia óptica quando sofrem uma deformação [32]. Essa anisotropia gera uma birrefringência que apresenta um comportamento linear em função da deformação ($\Delta L/L_0$) para as diferentes proporções de PU e PBDO independente da direção de *casting*

Figura 4.16: Gráficos da birrefringência de elastômeros puros em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

ser paralela ou perpendicular ao estiramento (Figura 4.16 a) e b)). Isto ocorre devido à presença de uma anisotropia estrutural e mecânica [12]. A anisotropia estrutural está relacionada ao ordenamento das cadeias do polímero provocado pelo estiramento. O ordenamento

das cadeias está, por sua vez, relacionado à mobilidade dos segmentos que é afetada pelo grau de reticulação no material. A anisotropia mecânica é gerada durante a preparação do filme com a utilização da *Gardner Knife*, a qual induz uma ordem orientacional no processo de ligações cruzadas.

Figura 4.17: Gráfico do coeficiente angular, da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ de elastômeros puros, em função das diferentes concentrações de [PU] com direção de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento.

Também observamos que a birrefringência induzida é maior para a amostra 60/40 tanto para a direção de *casting* paralela como perpendicular ao estiramento. Esse comportamento também pode ser observado através do gráfico do coeficiente angular de Δn versus $\Delta L/L_0$ (a_P) em função da concentração de [PU] para as duas direções de *casting* (Figura 4.17), onde vemos que ocorre um crescimento de a_P até [PU]=60 e depois um decréscimo com o aumento de [PU]. Este comportamento pode estar relacionado a não homogeneidade do filme, pois quanto maior a concentração de [PU] maior é a separação de fase entre o PU e o PBDO [8]. Esta pode ser a razão pela qual a birrefringência decresce a partir [PU] = 60.

Além disso, observamos que a birrefringência é sistematicamente um pouco maior quando a direção de *casting* é paralela ao estiramento, corroborando a ideia de que o *casting* provoca uma pequena anisotropia mecânica no filme.

4.5.2 Amostras de PU/PBDO infladas com tolueno

Elastômeros de PU/PBDO, mesmo depois de inflados com tolueno e secos, são opticamente isotrópicos e apresentam anisotropia estrutural e mecânica quando submetidos a um estiramento. Essa anisotropia, como já foi dito, gera uma birrefringência que também apresenta um comportamento linear em função de $\Delta L/L_0$ e é maior para a amostra 60/40, independentemente da direção de *casting* ser paralela ou perpendicular à direção de estiramento (Figuras 4.18 a) e b)).

Figura 4.18: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 10 min com tolueno e depois secas. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

O gráfico do coeficiente angular da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ (a_T), para as diferentes concentrações de [PU] (Figura 4.19), mostra claramente o seu crescimento até [PU] = 60 e depois o seu decréscimo. O parâmetro a_T para a direção de *casting* paralela ao estiramento é maior que aquele da configuração perpendicular para [PU] = 50 e 60, e o inverso para [PU] = 40 e 80.

Os valores da birrefringência induzida pelo estiramento em amostras infladas com tolueno e depois secas, para a direção de *casting* paralela ao estiramento, são um pouco maiores do que os obtidos com as amostras puras, excetuando-se na concentração relativa 60/40, onde os valores do parâmetro a_T e a_P são similares, e 80/20, onde o parâmetro a_T é um pouco menor que o a_P . Para direção de *casting* perpendicular ao estiramento, os valores do parâmetro a_T

Figura 4.19: Gráfico do coeficiente angular da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU] com direção de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento. As amostras foram infladas por 10 min com tolueno e depois secas.

também são um pouco maiores do que os do parâmetro a_P , excetuando-se em 60/40, onde a_T é menor que a_P .

4.5.3 Amostras de PU/PBDO infladas com tolueno e ferrofluido

Todas as amostras infladas por 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min com tolueno e ferrofluido e depois secas também apresentaram uma birrefringência com comportamento linear em função da deformação, tanto na configuração com a direção de *casting* paralela quanto perpendicular ao estiramento. Para as amostras com direção de *casting* paralela e inflação por 10, 30, 40 e 50 min, a birrefringência aumenta com a concentração de [PU] até $[PU] = 60$ e decresce para valores maiores, enquanto que as com inflação por 20 e 60 min este aumento se dá até $[PU] = 50$. Todas as amostras com direção de *casting* perpendicular à direção de estiramento apresentaram o crescimento da birrefringência até $[PU] = 60$.

Inflação por 10 min

As Figuras 4.20 a) e b) mostram a birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as direções de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento das amostras infladas por 10 min com tolueno e ferrofluido. Comparando esses resultados com aqueles das amostras infladas apenas com

tolueno vemos que as amostras dopadas (com o ferrofluido) apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 40$ e 50 , e maior para $[PU] = 60$ e 80 , em ambas as

Figura 4.20: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de $[PU]$. As amostras foram infladas por 10 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Tabela 4.2: Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 10 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de *casting* paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento.

$[PU]/[PBDO]$	$a_T \parallel$	$a_T \perp$	$a \parallel$	$a \perp$
40/60	0,0025	0,0030	0,0020	0,0022
50/50	0,0041	0,0040	0,0038	0,0033
60/40	0,0045	0,0042	0,0048	0,0043
80/20	0,0029	0,0035	0,0036	0,0037

direções de estiramento. Este resultado pode ser melhor observado através dos coeficientes angulares da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ (Tabela 4.2).

Comparando os valores dos coeficientes angulares das amostras dopadas, com direção de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento, vemos que para $[PU] = 40$ e 80 o coeficiente

angular da configuração paralela é menor que o da perpendicular, e para $[PU] = 50$ e 60 acontece o inverso.

Inflação por 20 min

As Figuras 4.21 a) e b) mostram a birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as direções de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento das amostras infladas por 20 min com tolueno e ferrofluido. Comparando estes resultados com aqueles das amostras com tolueno observamos que as amostras dopadas com direção de *casting* paralela ao estiramento apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 40$, igual para $[PU] = 60$ e maior para $[PU] = 50$ e 80 . Para as amostras com direção de *casting* perpendicular ao

Figura 4.21: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de $[PU]$. As amostras foram infladas por 20 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

estiramento, as amostras dopadas apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 40, 50$ e 80 , e similar para $[PU] = 60$. Isto pode ser melhor observado através dos coeficientes angulares da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ (Tabela 4.3).

Comparando os valores dos coeficientes angulares das amostras dopadas, com direção de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento, vemos que para todas as concentrações de $[PU]/[PBDO]$ utilizadas neste trabalho o coeficiente angular na configuração paralela é superior ao da perpendicular.

Tabela 4.3: Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 20 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de *casting* paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento.

[PU]/[PBDO]	$a_T \parallel$	$a_T \perp$	$a \parallel$	$a \perp$
40/60	0,0025	0,0030	0,0022	0,0019
50/50	0,0041	0,0040	0,0046	0,0039
60/40	0,0045	0,0042	0,0045	0,0042
80/20	0,0029	0,0035	0,0034	0,0033

Inflação por 30 min

As Figuras 4.22 a) e b) mostram a birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as direções de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento das amostras infladas por 30 min com tolueno e ferrofluido. Comparando estes resultados com aqueles das amostras com tolueno

Figura 4.22: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 30 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

vemos que para [PU] = 40 e 50 as amostras dopadas, com direção de *casting* paralela ao estiramento, apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno e o inverso para [PU] = 60 e 80. Para as amostras com direção de *casting* perpendicular ao estiramento,

Tabela 4.4: Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 30 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de *casting* paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento.

[PU]/[PBDO]	$a_T \parallel$	$a_T \perp$	$a \parallel$	$a \perp$
40/60	0,0025	0,0030	0,0023	0,0021
50/50	0,0041	0,0040	0,0037	0,0037
60/40	0,0045	0,0042	0,0046	0,0042
80/20	0,0029	0,0035	0,0038	0,0035

as amostras dopadas apresentam uma birrefringência menor para $[PU] = 40$ e 50 e similar para $[PU] = 60$ e 80 . Isto pode ser melhor observado através dos coeficientes angulares da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ (Tabela 4.4).

Comparando os valores dos coeficientes angulares das amostras dopadas com direção de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento vemos que para $[PU] = 40, 60$ e 80 o coeficiente angular na configuração paralela é maior que o da perpendicular, e para $[PU] = 50$ é similar.

Inflação por 40 min

As Figuras 4.23 a) e b) mostram a birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as direções de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento das amostras infladas por 40 min com tolueno e ferrofluido. Comparando esses resultados com aqueles das amostras com tolueno observamos que as amostras dopadas, com direção de *casting* paralela ao estiramento, apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 40$ e 60 e o inverso para $[PU] = 50$ e 80 . Na configuração com direção de *casting* perpendicular ao estiramento, as amostras dopadas apresentam a birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 40$ e 50 e o inverso para $[PU] = 60$ e 80 . Isto pode ser melhor observado através dos coeficientes angulares da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ (Tabela 4.5).

Comparando os valores dos coeficientes angulares das amostras dopadas, com direção de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento, vemos que para $[PU] = 40$ o coeficiente angular na configuração paralela é similar ao da perpendicular, para $[PU] = 50$ é maior e para $[PU] = 60$ e 80 é o inverso.

Figura 4.23: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 40 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Tabela 4.5: Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 40 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de *casting* paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento.

[PU]/[PBDO]	$a_T \parallel$	$a_T \perp$	$a \parallel$	$a \perp$
40/60	0,0025	0,0030	0,0024	0,0024
50/50	0,0041	0,0040	0,0043	0,0036
60/40	0,0045	0,0042	0,0044	0,0046
80/20	0,0029	0,0035	0,0035	0,0036

Inflação por 50 min

As Figuras 4.24 a) e b) mostram a birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as direções de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento das amostras infladas por 50 min com tolueno e ferrofluido. Comparando esses resultados com aqueles das amostras com tolueno vemos que as amostras dopadas, com direção de *casting* paralela ao estiramento, apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 40$ e 50 e o inverso para $[PU] = 60$ e 80 . Na configuração com direção de *casting* perpendicular ao estiramento, as amostras dopadas apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 40, 50$ e 80 e o inverso para $[PU] = 60$. Isto pode ser melhor observado através dos coeficientes angulares da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ (Tabela 4.6).

Figura 4.24: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de $[PU]$. As amostras foram infladas por 50 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Comparando os valores dos coeficientes angulares das amostras dopadas, com direção de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento, vemos que para $[PU] = 40, 50$ e 60 o coeficiente angular na configuração paralela é maior que o da perpendicular, e para $[PU] = 80$ é o inverso.

Tabela 4.6: Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 50 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de *casting* paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento.

[PU]/[PBDO]	$a_T \parallel$	$a_T \perp$	$a \parallel$	$a \perp$
40/60	0,0025	0,0030	0,0023	0,0022
50/50	0,0041	0,0040	0,0040	0,0038
60/40	0,0045	0,0042	0,0048	0,0043
80/20	0,0029	0,0035	0,0032	0,0034

Inflação por 60 min

As Figuras 4.25 a) e b) mostram a birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as direções de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento das amostras infladas por 60 min com tolueno e ferrofluido. Comparando esses resultados com aqueles das amostras com tolueno observamos que as amostras dopadas com direção de *casting* paralela ao estiramento apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 50$ e 60 e o inverso para $[PU] = 40$ e 80 . Na configuração com direção de *casting* perpendicular ao estiramento, as amostras dopadas apresentam uma birrefringência menor que as com tolueno para $[PU] = 40$ e 50 e o inverso para $[PU] = 60$ e 80 . Isto pode ser melhor observado através dos coeficientes angulares da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ (Tabela 4.7).

Tabela 4.7: Coeficientes angulares das curvas de Δn em função de $\Delta L/L_0$ de amostras com 10 min de inflação em tolueno (a_T) e 60 min em tolueno e ferrofluido (a) com direção de *casting* paralela ($\parallel$) e perpendicular ($\perp$) ao estiramento.

[PU]/[PBDO]	$a_T \parallel$	$a_T \perp$	$a \parallel$	$a \perp$
40/60	0,0025	0,0030	0,0026	0,0023
50/50	0,0041	0,0040	0,0040	0,0037
60/40	0,0045	0,0042	0,0031	0,0046
80/20	0,0029	0,0035	0,0034	0,0036

Comparando os valores dos coeficientes angulares entre as amostras dopadas, com direção

Figura 4.25: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes concentrações de [PU]. As amostras foram infladas por 60 min com tolueno e ferrofluido e depois secas. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento, vemos que para [PU] = 40 e 50 o coeficiente angular na configuração paralela é maior que o da perpendicular, e para [PU] = 60 e 80 é o inverso.

4.6 Comparação entre as amostras dopadas em função do tempo de inflação.

Analisando o comportamento da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido, verificamos que os grãos de ferrofluido provocam um aumento da birrefringência nas amostras [PU] = 80, com direção de *casting* paralela ao estiramento (Figura 4.26 a)), e [PU] = 60, com direção de *casting* perpendicular ao estiramento (Figura 4.27 a)), em relação as amostras que sofreram inflação por 10 min em tolueno (correspondentes ao tempo zero de inflação com tolueno e ferrofluido). O fato dos grãos não alterarem de forma significativa a birrefringência das outras amostras dopadas em relação as com tolueno, para ambas as direções de *casting* (Figuras B.4 a) e b), 4.26 b), B.5 a) e b), 4.27 b)) provavelmente se deve aos aglomerados de grãos, que mesmo na presença

de um estiramento não se orientam ou são isométricos.

Figura 4.26: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para direção de *casting* paralela ao estiramento e para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido. O tempo igual a zero corresponde as amostras infladas por 10 min em tolueno. a) amostra 80/20 e b) amostra 60/40.

4.7 Comparação entre as amostras dopadas em função da deformação($\Delta L/L_0$) fixa.

Nesta seção vamos analisar o comportamento da birrefringência em função do tempo de inflação em tolueno e ferrofluido, para três valores fixos da deformação ($\Delta L/L_0$), com direções de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento. Os valores da birrefringência para o tempo de inflação em tolueno e ferrofluido igual a zero correspondem às amostras com 10 min de inflação apenas em tolueno.

Para $\Delta L/L_0 = 0,014$ e direção de *casting* paralela ao estiramento (Figuras 4.28 a) e b)), vemos que a birrefringência das amostras com concentração relativa de $[PU]/[PBDO] = 40/60$ dopadas com ferrofluido não muda de forma significativa em relação a amostra não dopada ($t=0$). Para a amostra 50/50, vemos uma tendência de crescimento em relação a amostra não dopada em torno de 40 min. Para as amostras 60/40 e 80/20, ambas apresentaram uma pequena tendência de crescimento da birrefringência em relação as não dopadas em torno de

Figura 4.27: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para direção de *casting* perpendicular ao estiramento e para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido. O tempo igual a zero corresponde as amostras infladas por 10 min em tolueno. a) amostra com 60/40 e b) amostra com 80/20.

10 min. Porém, a amostra 60/40 apresenta uma birrefringência praticamente constante até 30 min e depois um decréscimo. Já a 80/20 mantém a birrefringência praticamente constante para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido.

Para estiramentos perpendiculares ao *casting* (Figuras 4.28 c) e d)), as amostras 40/60 e 50/50, em geral, apresentaram valores da birrefringência abaixo aos das amostras não dopadas. A birrefringência da amostra 60/40 apresentou um crescimento a partir de 10 min, mantendo-se constante para tempos de inflação maiores. A amostra 80/20 apresentou valores da birrefringência praticamente constantes para todos os tempos de inflação.

O comportamento da birrefringência em função do tempo de inflação das amostras em tolueno e ferrofluido para $\Delta L/L_0 = 0,028$ é similar ao visto para $\Delta L/L_0 = 0,014$, para ambas as direções de *casting* e tempo de inflação fixo (Figuras B.6 a), b), c) e d)).

Para $\Delta L/L_0 = 0,042$, o comportamento da birrefringência em função do tempo de inflação das amostras em tolueno e ferrofluido também é similar ao analisado para $\Delta L/L_0 = 0,014$. Na amostra 50/50, entretanto, com direção de *casting* paralela ao estiramento, vemos uma tendência de crescimento em relação a amostra não dopada em torno de 20 min (Figuras B.7 a), b), c) e d)) .

Esperaríamos que o comportamento da birrefringência induzida em função do tempo

Figura 4.28: Gráficos da birrefringência em função do tempo de inflação em tolueno e ferro-fluido para $\Delta L/L_0 = 0,014$. a) amostras 40/60 e 50/50 com direção de *casting* paralela ao estiramento, b) amostras 60/40 e 80/20 com direção de *casting* paralela ao estiramento, c) amostras 40/60 e 50/50 com direção de *casting* perpendicular ao estiramento e d) amostras 60/40 e 80/20 com direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

de inflação das amostras em tolueno e ferrofluido para $\Delta L/L_0$ fixos fosse semelhante ao observado nos gráficos de suas absorções ópticas em função do tempo de inflação (Figuras 3.1 a), b), c) e d)), porém o que se observa são pequenas variações.

Analisando a birrefringência em função da concentração de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,014$, 0,028 e 0,042, e para 20, 30 e 40 min de inflação em tolueno e ferrofluido (que correspondem aos tempos onde ocorreram os picos de absorção dessas amostras Figuras 3.1 a), b), c) e d)), observamos que as amostras [PU] = 50 e 60 são as que apresentam maior birrefringência em ambas as direções de *casting* (Figuras 4.29 a) e b), B.8 a) e b), B.9 a) e b)). Este comportamento também foi observado para os outros tempos de inflação em tolueno e ferrofluido (Figuras 4.30 a) e b), B.10 a) e b), B.11 a) e b)).

Figura 4.29: Gráficos da birrefringência em função de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,014$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Com base nessas informações podemos dizer que para qualquer tempo de inflação em tolueno e ferrofluido as amostras [PU] = 50 e 60 são as que apresentam maior birrefringência.

Figura 4.30: Gráficos da birrefringência em função de $[PU]$ para $\Delta L/L_0 = 0,014$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido fixos. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada mostrou que as amostras puras depois de infladas com tolueno e secas não apresentam diferenças em sua textura. Porém, um mesmo filme pode apresentar regiões com texturas e colorações diferentes. Também concluímos que o processo de dopagem dos filmes após a sua síntese é mais eficiente devido a sua homogeneidade.

As imagens obtidas no MFA revelaram que a amostra de elastômero inflada com tolueno e depois seca apresenta sua superfície mais lisa (textura mais homogênea) do que a pura, já que as rugosidades em sua superfície são menores que as da amostra pura. Além disso, verificamos que na escala de dimensões investigadas, os filmes são isotrópicos. A imagem obtida no MFM da amostra dopada com ferrofluido, revelou a presença de regiões com valores de campo magnético superiores à média e uma não homogeneidade na distribuição espacial dessas regiões. A textura desta mesma amostra, obtida no MFA, mostrou que as rugosidades em sua superfície são mais altas que as da amostra pura e as da amostra com tolueno.

As imagens obtidas no microscópio confocal com amostras de elastômeros pura, após inflação com tolueno e dopada com ferrofluido revelaram-se autofluorescentes e bem homogêneas, não se observando a presença de grandes aglomerados de grãos magnéticos. Devido a isso, concluímos que a autofluorescência pode estar intrinsecamente relacionada ao PU devido às ligações duplas em sua cadeia molecular. Além disso, a presença do átomo de nitrogênio também pode contribuir para este fenômeno.

O comportamento da absorção óptica em função da concentração de [PU], para amostras puras e para as com 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min de inflação em tolueno e depois secas,

apresentou-se aproximadamente constante até $[PU] = 60$ e depois apresentou uma tendência de crescimento com o aumento de $[PU]$. Essa tendência de crescimento da absorção em função de $[PU]$ pode estar relacionada a grande quantidade de ligações duplas presente na molécula de PU, que podem estar absorvendo ou fluorecendo em outro comprimento de onda. Com isso, o tempo de inflação dos filmes em tolueno não altera de forma significativa os seus respectivos coeficientes de absorção.

O comportamento da absorção óptica dos grãos magnéticos (α) nas amostras de elastômeros dopadas em função do tempo de inflação em tolueno e ferrofluido apresenta um crescimento até um certo tempo e depois um decréscimo até atingir o nível de saturação. Além disso, o tempo para que as amostras incorporem a maior quantidade de grãos magnéticos aumenta com a concentração de $[PU]$. A quantidade de grãos magnéticos na matriz elastomérica não aumenta depois que a amostra atinge o nível de saturação.

Esses elastômeros apresentam uma birrefringência com comportamento linear em função de $\Delta L/L_0$ para as diferentes proporções de PU e PBDO, independente da direção de *casting* ser paralela ou perpendicular ao estiramento. Isto ocorre devido a uma anisotropia estrutural e mecânica. As quais foram evidenciadas pelos experimentos mecânicos e ópticos sobre tensão. Vimos que os módulos de Young de amostras dopadas, em ambas as configurações de estiramento, são menores que os das amostras puras. Indicando que os grãos de ferrofluido atuam como impurezas enfraquecendo a matriz elastomérica. Tanto as amostras puras como as dopadas são mais resistentes quando estiradas na direção paralela. Além disso, o coeficiente de deformação óptica apresenta um comportamento linear com a concentração de ferrofluido. Mostrando que quanto maior a quantidade de grãos magnéticos na matriz elastomérica maior é a diferença de fase e conseqüentemente a birrefringência induzida por um estiramento.

Também observamos que para amostras puras e com tolueno a birrefringência é maior para $[PU] = 60$, para ambas direções de *casting*. Para as amostras dopadas, o máximo valor de Δn ocorre entre $[PU] = 50$ e 60 . Esse comportamento também foi observado através dos gráficos dos coeficientes angulares de Δn versus $\Delta L/L_0$ em função da concentração de $[PU]$ para as duas direções de estiramento em relação à direção do *casting*.

Os valores da birrefringência induzida pelo estiramento em amostras infladas com tolueno e depois secas, para as direções de *casting* paralela e perpendicular ao estiramento,

são um pouco maiores do que os obtidos com as amostras puras, excetuando-se em algumas concentrações de [PU]. Os grãos de ferrofluido provocam um aumento da birrefringência induzida nas amostras $[PU] = 80$, com direção de *casting* paralela ao estiramento, e $[PU] = 60$, com direção de *casting* perpendicular, quando comparadas com as amostras com tolueno. O fato dos grãos não alterarem de forma significativa a birrefringência das outras amostras dopadas provavelmente se deve à forma de aglomerados isométricos que, mesmo na presença de um estiramento, não se orientam.

Com base nos resultados da absorção óptica em função do tempo de inflação, da birrefringência em função da deformação e da birrefringência em função da concentração de [PU] para $\Delta L/L_0 = 0,014, 0,028$ e $0,042$, e fixados todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido, concluímos que as amostras $[PU] = 50$ e 60 são as que apresentam maior birrefringência em ambas as configurações de estiramento.

5.1 Perspectivas

Pretendemos alinhar os grãos magnéticos durante o processo de dopagem dos filmes na presença de um campo magnético homogêneo e fazer estudos estruturais através da microscopia de força atômica, magnética e eletrônica, e estudos de birrefringência induzida por estiramento.

Além disso, pretendemos determinar o coeficiente termo-óptico, utilizando o modelo de lente térmica, e o índice de refração não-linear, utilizando o modelo de Sheik-Bahae, através da técnica de varredura z . Essa técnica também é útil para caracterizarmos os elastômeros com diferentes concentrações relativas de PU e PBDO.

Bibliografia

- [1] M. Warner and E. M. Terentjev, *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- [2] M. Zrínyi, L. Barsi and A. Büki, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 8750-8756.
- [3] S. Bohlius, H.R. Brand and H. Pleiner, *Phys. Rev. E*, **2004**, *70*, 061411(1-10).
- [4] C.T. Zhao e M.N. de Pinho, *Polymer*, **1999**, *40*, 6089-6097.
- [5] C. Park, J. Yoon, E.L. Thomas, *Polymer*, **2003**, *44*, 6725-6760.
- [6] M.H. Godinho, A.C. Trindade, J.L. Figueirinhas, D. Vidal, L. V. Melo, P. Brogueira, *Synthetic Metals*, **2004**, *147*, 209-213.
- [7] D.P. Queiroz, M.N. de Pinho, C. Dias, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4195-4200.
- [8] Denise P. Queiroz, Maria C. Gonçalves, M. N. de Pinho, *J. Applied Polymer Science*, **2007**, *103*, 315-320.
- [9] M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, C.-T. Zhao e M.N. de Pinho, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7675-7678.
- [10] M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, C-T. Zhao, M.N. de Pinho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2001**, *365*, 447-457.
- [11] M.H. Godinho, L.V. Mello, P. Brogueira, *Mat. Sci. Eng. C*, **2003**, *23*, 919-922.
- [12] A.C. Trindade, M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, *Polymer*, **2004**, *45*, 5551-5555.
- [13] S.M. Clarke, E.M. terentjev, I. Kundler, H. Finkelmann, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4862-4872.
- [14] A.C. Trindade, M.H. Godinho, M. Simões, J.L. Figueirinhas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2004**, *412*, 1703-1711.
- [15] E.M. Terentjev, *J. Phys. Condens. Matter*, **1999**, *11*, R239-R257.
- [16] M. Tammer, J. Li, A. Komp, H. Finkelmann, F. Kremer, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 709-714.
- [17] S. Elston, R. Sambles, *The Optics of Thermotropic Liquid Crystals*, Taylor Francis, Londres, Bristol, **1998**.

- [18] V.P. Shibaev, L. Lam, *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, Springer-Verlag, New York, EUA, **1994**.
- [19] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1985**.
- [20] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, *J.M. and M. Materials*, **1990**, *85*, 27-32.
- [21] C. Matuo, A. Bourdon, A. Been and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E*, **1997**, *56*, R1310-R1313.
- [22] M. Magalhães, A.M. Figueiredo Neto, A. Bee and A. Bourdon, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 10246-10251.
- [23] A.M. Figueiredo Neto and S.R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystal, Phase Transitions and Structural Properties*, London, New York, Oxford University Press, **2005**.
- [24] V.T. Lebedev, Gy. Torok, L.Cser, A.L. Buyanov, L.G. Revelskaya, D.N. Orlova, A.I. Sibilev, *J.M. and M. Materials*, **1999**, *201*, 136-139.
- [25] M. Zrínyi, L. Barsi and D. Szabó, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 5685-5692.
- [26] T. Mitsumata, K. Ikeda, J.P. Gong, Y. Osada, D. Szabó and M. Zrínyi, *J. App. Phys.*, **1999**, *85*, 8451-8455.
- [27] A.M. Figueiredo Neto, M.H. Godinho, T. Toth-Katona, and P. Palffy-Muhoray, *Braz. J. Phys.*, **2005**, *35*, 184-189.
- [28] S. Bohlius, H. Brand and H. pleiner, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *220*, 97-104.
- [29] S. Bohlius, H. Pleiner and H. R. Brand, *J. Phys.:Condens. Matter*, **2006**, *18*, S261-S2684.
- [30] Z. Varga, G. Filipcsei, M. Zrínyi, *Polymer*, **2006**, *47*, 227-233.
- [31] M. Zrínyi, L. Barsi, A. Büki, *Polymer Gels and Networks*, **1997**, *5*, 415-427.
- [32] C. Sena, M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, P. Palffy-Muhoray and A.M. Figueiredo Neto, *J.M. and M. Materials*, **2006**, *300*, 79-82.
- [33] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Boston;Greenwich, CTU: Butterwoth-Heinemann:Manning, **1992**.
- [34] A.F. Hallimond, *The Polarizing Microscope*, Vickers Instrumentes, 3^a.edition, **1970**.
- [35] S. da Silva, *Microbocais Sônicos de Diamante*, Universidade de São Paulo, **2002**.
- [36] J.R. Lakowicz, *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Vol.1, Plenum Press, New York, **1991**.
- [37] S.V. Canevarolo Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora, **2003**.
- [38] W. J. Moore, *Físico-Química*, 2^o.edition, Ao Livro Técnico S.A, **1968**.

- [39] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 3^a.edition, McGraw-Hill Book Company, **1988**
- [40] M. L. S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Fundação Calouste Gulbenkian, **1983**
- [41] E. Hecht, *Optics*, 3^a.edition, Addison Wesley longman, **1998**.
- [42] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 2^o.edition, Pergamon, **1959**
- [43] H. Hirschmann, P. M. S. Roberts, F. J. Davis, W. Guo, C. D. Hasson, G. R. Mitchell, *Polymer*, **2001**, 42, 7063-7071.
- [44] H. R. Brand, H. Pleiner, P. Martinoty, *Soft Matter*, **2006**, 2, 182-189.
- [45] Y. Ikeda, T. Yonezawa, K. Urayama, S. Kohjiya, *Polymer*, **1997**, 38, 3229-3235.
- [46] Y. Galerne and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 51, 2109-2111.
- [47] Manual do modulador fotoelástico modelo PEM-90D, Hinds Instruments.
- [48] M. Magalhães, Mesofase Liotrópica Bicontínua Esponja: Estrutura no Volume e na Interface com Substrato (Molhagem) , Universidade de São Paulo, **2002**.
- [49] B. B. Postacchini, Birrefringência Induzida por Deformação Uniaxial no Elastômero Copolímero PU/PBDO, Universidade de São Paulo, **2003**.
- [50] Manual do espectrofotômetro modelo Unico UV-2800, United Products Instruments Inc.
- [51] C. Y. Matuo, Estudo do Comportamento de Fluidos Complexos Magnéticos sob a Ação de Campos Magnéticos e de Superfície, Universidade de São Paulo, **1997**.

Apêndice A

Matriz de Efeito Óptico

Considerando uma onda eletromagnética incidindo sobre um meio material birrefringente e dicróico [41, 42] e o sistema de eixos ortogonais do laboratório (O) e o de eixos principais do meio (O') rodado de um ângulo γ em relação ao primeiro (Figura A.1), podemos escrever as componentes do campo elétrico incidente $\vec{E}^o$ no meio da seguinte forma:

$$\begin{cases} E_{x'}^o = E_x^o \cos(\gamma) + E_y^o \sin(\gamma), \\ E_{y'}^o = -E_x^o \sin(\gamma) + E_y^o \cos(\gamma). \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Figura A.1: Sistema de eixos ortogonais do laboratório (O) e do meio material (O').

As componentes do campo elétrico emergente $\vec{E}$ no sistema O', devido às propriedades físicas do meio, tais como birrefringência e dicróismo, podem ser escritas em termos do campo elétrico incidente como:

$$\begin{cases} E_{x'} = t_{\parallel} E_{x'}^o, \\ E_{y'} = t_{\perp} e^{j\psi} E_{y'}^o, \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

onde $t_{\parallel}$ e $t_{\perp}$ são os coeficientes de transmissão do meio nas direções paralela e perpendicular ao plano de polarização da luz, ψ é a defasagem introduzida na componente y' do campo elétrico incidente após atravessar o meio e $j = \sqrt{-1}$.

As componentes do campo elétrico emergente no referencial O também podem ser escritas em relação às do sistema O' da seguinte forma:

$$\begin{cases} E_x = E_{x'} \cos(\gamma) - E_{y'} \sin(\gamma), \\ E_y = E_{x'} \sin(\gamma) + E_{y'} \cos(\gamma). \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Relacionando as equações (A.1), (A.2) e (A.3) obtemos a seguinte relação matricial:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{\parallel} & 0 \\ 0 & t_{\perp} e^{j\psi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & \sin(\gamma) \\ -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^o \\ E_y^o \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

que também pode ser representada por $E = ME^o$, sendo a matriz $M = R(-\gamma)BR(\gamma)$ o efeito óptico causado pelo meio. Para uma amostra birrefringente cuja direção do eixo óptico é desconhecida, mas no plano x-y, podemos escrever sua matriz de efeito óptico como

$$M = \begin{pmatrix} \cos^2(\gamma) + e^{j\psi} \sin^2(\gamma) & (1 - e^{j\psi}) \sin(\gamma) \cos(\gamma) \\ (1 - e^{j\psi}) \sin(\gamma) \cos(\gamma) & \sin^2(\gamma) + e^{j\psi} \cos^2(\gamma) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

onde γ passa a representar a direção de orientação do eixo óptico da amostra. Para um sistema com n-camadas birrefringentes a matriz M se transforma num conjunto de matrizes ($M_n \times M_{n-1} \times \dots \times M_2 \times M_1$), onde cada camada possui valores próprios da direção de orientação do eixo óptico (γ) e da defasagem que ela introduz (ψ) [48, 51]. Então, conhecendo-se a matriz de efeito óptico dos elementos ópticos de um determinado arranjo experimental, pode-se obter as expressões para a intensidade de luz transmitida fazendo-se multiplicações de matrizes.

Apêndice B

Figuras Adicionais

Figura B.1: Gráficos do $|\gamma - \gamma_0|$ de elastômeros de 40/60 em função de $\Delta L/L_0$ para tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura B.2: Gráficos do $|\gamma - \gamma_0|$ de elastômeros de 50/50 em função de $\Delta L/L_0$ para tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura B.3: Gráficos do $|\gamma - \gamma_0|$ de elastômeros de 80/20 em função de $\Delta L/L_0$ para tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura B.4: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para direção de *casting* paralela ao estiramento e para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido. O tempo igual a zero corresponde as amostras infladas por 10 min em tolueno. a) amostra 40/60 e b) amostra 50/50.

Figura B.5: Gráficos da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$, para direção de *casting* perpendicular ao estiramento e para todos os tempos de inflação em tolueno e ferrofluido. O tempo igual a zero corresponde as amostras infladas por 10 min em tolueno. a) amostra 40/60 e b) amostra 50/50.

Figura B.6: Gráficos da birrefringência em função do tempo de inflação em tolueno e ferrofluido para $\Delta L/L_0 = 0,028$. a) amostras 40/60 e 50/50 com direção de *casting* paralela ao estiramento, b) amostras 60/40 e 80/20 com direção de *casting* paralela ao estiramento, c) amostras 40/60 e 50/50 com direção de *casting* perpendicular ao estiramento e d) amostras 60/40 e 80/20 com direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura B.7: Gráficos da birrefringência em função do tempo de inflação em tolueno e ferrofluido para $\Delta L/L_0 = 0,042$. a) amostras 40/60 e 50/50 com direção de *casting* paralela ao estiramento, b) amostras 60/40 e 80/20 com direção de *casting* paralela ao estiramento, c) amostras 40/60 e 50/50 com direção de *casting* perpendicular ao estiramento e d) amostras 60/40 e 80/20 com direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura B.8: Gráficos da birrefringência em função de $[PU]$ para $\Delta L/L_0 = 0,028$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura B.9: Gráficos da birrefringência em função de $[PU]$ para $\Delta L/L_0 = 0,042$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido iguais a 20, 30 e 40 min. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura B.10: Gráficos da birrefringência em função de $[PU]$ para $\Delta L/L_0 = 0,028$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido fixos. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Figura B.11: Gráficos da birrefringência em função de $[PU]$ para $\Delta L/L_0 = 0,042$ e tempos de inflação em tolueno e ferrofluido fixos. a) direção de *casting* paralela ao estiramento e b) direção de *casting* perpendicular ao estiramento.

Apêndice C

Artigo Publicado

Stress-induced birefringence in elastomers doped with ferrofluid magnetic particles: Mechanical and optical investigation

C. Sena^a, C. Bailey^b, M.H. Godinho^c, J.L. Figueirinhas^d, P. Palfy-Muhoray^b,
A.M. Figueiredo Neto^{a,*}

^a*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa postal 66318, São Paulo, SP 05315-970, Brazil*

^b*Liquid Crystal Institute, Kent State University, P.O. Box 5190, Kent, OH 44242-0001, USA*

^c*Faculdade de Ciências e Tecnologia e CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, P-2829-516 Caparica, Portugal*

^d*CFMC, Universidade de Lisboa, Avenida Prof. Gama Pinto 2, 1649 003 Lisboa, Portugal*

Available online 16 November 2005

Abstract

Magnetic nanoparticles from magnetic colloidal suspensions were incorporated in the urethane/urea elastomer (PU/PBDO) by adding to the prepolymers solution in toluene diverse amounts of magnetite grains. It is shown that ferrofluid grains can be efficiently incorporated into the elastomer according to this procedure. Mechanical and optical experiments performed show that the elastomer preparation procedure (casting) introduces a structural anisotropy on the optically isotropic sample. This fact is put in evidence by the measurements of the Young's moduli and orientation of the sample's optical axis under stress. The dependence of the phase shift of both the pure and ferrofluid-doped elastomer samples under strain is linear, and the strain-optic coefficient is show to be linear with the ferrofluid concentration.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.41.+e; 83.80.Va; 75.50.Mm; 61.25.Hq

Keywords: Elastomer; Ferrofluid; Magnetic colloid; Birefringence

1. Introduction

Ferrogels are complex soft solids where ferromagnetic small nanoparticles are dispersed in a flexible polymer network [1]. Their remarkable magnetoelastic and magnetostrictive properties allowed their application in sensors and actuators. Even small magnetic fields stimuli give rise to giant elastic responses on these systems. Ferrogels can be formed either by precipitation of the magnetic particles in the polymer material before, during or after the cross-linking process [2], or by mixing the polymer solution and the fully formed magnetic sol together, and subsequently polymerizing. In a previous work [3], magnetic nanoparticles from magnetic colloidal suspensions were incorpo-

rated in the urethane/urea elastomer [4] by swelling fully cross-linked elastomer samples with toluene and a surfacted ferrofluid suspension. It was shown that Fe_3O_4 grains can be efficiently incorporated into the elastomer. The dependence of the strain-induced optical phase shift of both the pure and ferrofluid-doped elastomer samples on strain was found to be linear. The ratio of birefringence to strain of the ferrofluid-doped samples was shown to be greater than that of the pure elastomer samples, indicating that ferrofluid grains (or even small-scale aggregates) are oriented by the strained polymer network.

In this paper, we describe different processes of producing urethane/urea/ferrofluid ferrogels by adding to the prepolymers solution in toluene diverse amounts of surfacted ferrofluid solution. We also discuss the characterization of this material and its response under stress by using mechanical and optical techniques.

*Corresponding author. Tel.: +55 11 30916830; fax: +55 11 30916771.
E-mail address: afigueiredo@if.usp.br (A.M. Figueiredo Neto).

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Two experimental procedures were used to prepare thin films (ca. 150 μm) of cross-linked polypropylene oxide based isocyanate terminated triol prepolymer (PU), molecular weight ~ 3500 , and polybutadiene diol (PBDO), average molecular weight of 2800, containing surfacted ferrofluids (SFF). SFF consist of grains of magnetite (Fe_3O_4) in a mineral oil carrier. For the first procedure the PU and PBDO prepolymers, in a molar ratio of 3:2 (PU:PBDO), were dissolved in toluene (with a solid content of 40 wt%), under nitrogen atmosphere. Different solutions were then prepared by adding to the prepolymers solution in toluene diverse amounts of SFF solution (EMG911, from Ferrotec Corp.), $c = 0.65$ wt % (sample named FF1), 1.96 wt % (FF2) and ~ 6 wt % (FF3). In order to promote the reaction between the end groups of the tri-functional PU isocyanate and the PBDO end groups a drop of the catalyst dibutyltin dilaurate (DBTDL) was added. Following a 30 min period, during which reaction was allowed to proceed, under stirring, the solutions were simultaneously cast and sheared by moving a calibrated Gardner casting knife with a controlled rate, $v = 5$ mm/s, onto a coated glass plate, at room temperature. After curing in an oven at 75 $^\circ\text{C}$ for 3.5 h, the elastomers were exposed to air. The reaction of water from atmospheric moisture with excess of isocyanate groups from PU yields urea linkages. The brown elastomer films were removed from glass substrates, and were studied subsequently as free standing films. Following this procedure, the films were shown to be not homogeneous, with big ferrofluid grain aggregates (≈ 1 μm). A second set of cross-link films samples were obtained by first preparing a mixture of ferrofluid (0.44 g) in toluene (4.48 g) that was allowed to homogenize for some minutes at room temperature under stirring. Thin films of urethane/urea elastomer were subsequently synthesized by adding to this mixture the prepolymers PU and PBDO 3:2. After adding the catalyst the experimental route was the same used in the previous procedure. The films obtained were brown and homogeneous, without the presence of big ferrofluid aggregates.

2.2. Setups

Two optical setups were used. The first one [5] consists in a cw linearly polarized along the y -axis HeNe laser ($\lambda = 632.8$ nm). Its horizontal beam direction defines the z -axis of the laboratory frame. The laser beam passes successively through a photo-elastic modulator (PEM), whose principal axes are oriented at 45 $^\circ$ of the x -axis, a quarter-wave plate oriented along the x -axis, the sample, a second quarter-wave plate oriented along the x -axis and finally an analyzer oriented at -45° of the x -axis. The sample is characterized by the angle γ , which indicates the

orientation of its optical axis with respect to the x -axis. The output intensity is detected by a photodiode. An oscillating phase shift δ ($\delta = a_0 \cos \omega t$, a_0 being a constant and $\omega/2\pi = 50$ kHz) is generated between the principal axes of the PEM whose faces have an anti-reflecting coating to avoid spurious multiple reflections. The output signal I from the detector is separated into its DC and AC components by a signal conditioner. The AC signal is then analyzed by two lock-in amplifiers and which give the first and second harmonics amplitudes, $I_{1\omega}$ and $I_{2\omega}$, of the AC signal. The ratios $R_{1\omega}$ and $R_{2\omega}$ of the two AC signals by the DC signal I_{DC} are calculated by each lock-in amplifier. Eq. (1) is used to obtain γ :

$$\gamma = -\frac{1}{2} \arctan \frac{R_{2\omega} J_1(a_0)}{R_{1\omega} J_2(a_0)}, \quad (1)$$

where $J_i(a_0)$ is the Bessel function of i th order calculated at $a_0 = 2.407$ where $J_0(a_0) \sim 0$. In the second optical setup, used to measure the optical phase shift ψ of the sample, a He:Ne laser beam passes through a pair of crossed polarizers with the sample placed between them. The polarizers were rotated together at a constant rate, and the sample was held still. Intensity measurements as a function of time provide information about the samples absorption/scattering and birefringence. In order to correctly normalize the experimental data three independent experiments were performed; empty (no sample), a polarizer as the sample, and the ferrogels. The empty experiment gives information about the background noise and the effects of scattering and absorption of the optics involved. The polarizer sample experiment provides information about the total initial intensity incident to the samples. The ferrogel experiments act as an absorbing phase retarder whose absorption and birefringence change as a function of strain. The strain was induced on the sample by using an actuating stepper motor whose step size is 0.001" or 0.00254 cm per step. LabView[®] was used to control the experiment and data acquisition. While the crossed polarizers are spinning at a constant rate, LabView[®] controls the photodiode measurements and the sample stretching. Measurements were obtained by repeating several runs over a specific time length, for example 5 runs of 700 s. For the ferrogels, however, each run was followed by stretching the samples by 0.00254 cm and the total stretch length was recorded. The typical sample dimensions used are: $L_0 = 6.8 \times 5 \text{ mm} \times d = 150 \mu\text{m}$.

The mechanical properties of the elastomer films were investigated with a *home made extensometer* based on a load sensor model XFTC300 from GS Sensors. Rectangular samples (typically, $10 \times 5 \text{ mm}^2$) of the cast films were cut along and perpendicular to the casting shear direction. Samples were stretched at a constant rate of 2 mm/min along their largest dimension and the force on the clamps was recorded through the signal produced by the load cell.

All the measurements were performed at $\sim 24^\circ\text{C}$.

Table 1
Mechanical parameters obtained with the undoped (FF0) and doped (FF3) samples

Sample	Orientation	Young's modulus (Mpa)	Strain at break	Stress at break (Mpa)	Thoughness (Mpa)
FF0	Parallel	1.80	4.34	1.69	5.02
	Perpendicular	1.59	1.46	1.02	0.93
FF3	Parallel	1.52	4.70	1.46	4.69
	Perpendicular	1.27	2.55	1.11	1.89

3. Results and discussion

The mechanical essays performed with the undoped (named FF0) and ferrofluid doped (FF3) samples, along the direction perpendicular and parallel to the casting direction, gave the results shown in Table 1.

These results clearly show that both samples present anisotropic mechanical properties, probably due to the method of preparation of the film (casting). Moreover, the Young's moduli of the doped sample (FF3) in both orientational configurations are smaller than those from the undoped sample (FF0). Ferrofluid grains may act like impurities in the elastomeric matrix, weakening its structure. This anisotropy, however, is not put in evidence in the optical experiments without the strain, since samples are optically isotropic.

Fig. 1 presents the optical phase shift ψ as a function of the strain $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$ of samples FF0, FF1 and FF2, where L is the sample length under strain. For pure and ferrofluid doped samples, the induced phase shift (and, consequently, the birefringence Δn) is proportional to the strain and hence to the stress (σ), as expected from the stress-optic law [6]. So, $\Delta n = C \times \sigma = C^* \times \varepsilon = \lambda \psi / (2\pi d)$, where C (C^*) is the stress (strain)-optic coefficient. These results clearly demonstrate the influence of the presence of magnetic grains in the elastomeric matrix, which increases the stress-induced optical phase shift if compared to the values obtained with undoped samples. Fig. 2 shows the linear dependence of C^* with the ferrofluid concentration in the samples. As discussed in Ref. [3], this stress-induced optical phase shift originates in the mechanical orientation of anisometric grains, and small-scale aggregates of grains. In this picture, the long axes of grains and aggregates tend to orient towards the direction of elongation of the elastomer. A puzzling result is shown in Fig. 3 where we plot $\Delta\gamma/\gamma^* = (\gamma - \gamma_0)/\gamma^*$ versus ε , in the range $0.09 < \varepsilon < 0.2$, where γ_0 and γ^* are the angular orientation of the stretching direction with respect to the x -axis, and $\gamma^* = \gamma$ at $\varepsilon \sim 0.09$, respectively. This result indicates that, in the beginning of the stretching process, the orientation of the sample optical axis differs from that of the stretching direction. In both samples investigated (FF0 and FF3), the angle γ tends to γ_0 for increasing values of ε . This difference between γ and γ_0 could be due to the sample preparation method since the casting introduces a structural anisotropy, already put in evidence in the mechanical essays (see Table 1). At moment, our results do not allow to clearly

Fig. 1. Plot of phase shift ψ versus strain for the ferrogel samples with different ferrofluid concentrations: FF0 (●), FF1 (○), FF2 (△). Solid lines are linear fits.

Fig. 2. Plot of C^* versus the ferrofluid concentration (c , by weight %) of the ferrogel samples. Solid line is a linear fit.

correlate the direction of the sample optical axis in the beginning of the stretching process with the direction of casting. For a given ε , undoped sample presents a smaller $\Delta\gamma$ when compared to the doped sample. This result indicates that the magnetic grains present in the elastomeric matrix increases the resistance of the structure to the alignment of the optical axis parallel to the stretching direction.

Fig. 3. Plot of $(\Delta\gamma/\gamma^*)$ versus the strain. Dashed line is a guide for the eyes. FF0 (●), FF3 (○) samples.

4. Conclusions

In summary, we show that the preparation method of ferrogels introduces a structural anisotropy in the sample,

put in evidence by the mechanical and optical essays under stress. The strain-optic coefficient is linear with the ferrofluid concentration.

Acknowledgements

FAPESP, CNPq, and US NSF financial support.

References

- [1] M. Zrínyi, L. Barsi, A. Büki, J. Chem Phys. 104 (1996) 8750.
- [2] J.E. Mark, Br. Polym. J. 17 (1985) 144.
- [3] A.M. Figueiredo Neto, M.H. Godinho, T.T. Katona, P. Pálffy-Muhoray, Braz. J. Phys. 35 (2005) 184.
- [4] C.T. Zhao, M.N. de Pinho, Polymer 40 (1999) 6089; M.H. Godinho, A.C. Trindade, J.L. Figueirinhas, D. Vidal, L.V. Melo, P. Brogueira, Synth. Metals 147 (2004) 209.
- [5] M. Magalhães, A.M. Figueiredo Neto, A. Bee, A. Bourdon, J. Chem. Phys. 113 (2000) 10246.
- [6] M. Doi, Introduction to Polymer Physics, Clarendon Press, Oxford, 1996.