

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo das Propriedades Estruturais, Mecânicas e Ópticas de Filmes Elastoméricos

CLEIDILANE DE OLIVEIRA SENA

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Tese de doutorado apresentada
ao Instituto de Física para a
obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (IFUSP)

Prof. Dr. Cristiano Luis Pinto de Oliveira (IFUSP)

Profa. Dra. Liane Márcia Rossi (IQUSP)

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (IFSC-USP)

Profa Dra. Maria Helena Figueiredo Godinho (Universidade Nova de Lisboa)

São Paulo
2011

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

Sena, Cleidilane de Oliveira

Estudo das propriedades estruturais, mecânicas e ópticas de filmes elastoméricos. São Paulo, 2011.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física, Departamento de Física Experimental.

Orientador: Prof Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Elastômeros líquido cristalino; 2. Nanopartículas;
3. Estrutura dos sólidos; 4. Propriedades dos sólidos;
5. Física do estado sólido.

USP/IF/SBI-021/2011

Agradecimentos

Aos meus **pais, Sra. Maria Helena e Sr. Carlos Sena, e irmãos** que apesar de estarem longe sempre estão presentes dando-me apoio, confiança e incentivo.

Ao **Messias Costa** que esteve ao meu lado em todos os momentos de desespero, dificuldade e alegria.

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

À **Profa. Dra. Maria Helena Figueiredo Godinho** pela colaboração e orientação durante o estágio de doutoramento sanduíche realizado na Faculdade de Ciências e Tecnologia e CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa.

Ao **Prof. Dr. Pedro Sebastião** por ensinar-me a manipular o equipamento e obter os resultados experimentais no espectrômetro de RMN Convensional e de Campo Cíclico Rápido, do laboratório de RMN do Grupo de Cristais Líquidos e Polímeros do Centro de Física da Matéria Condensada da Universidade de Lisboa.

Ao **Prof. Dr. Marcílio Alvez** do Grupo de Mecânica dos Sólidos e Impacto em Estruturas da Poli-USP por disponibilizar o equipamento de ensaios universal para as medidas de tensão-extensão.

À **Profa. Dra. Márcia Fantini** e ao técnico **Antônio Carlos** por disponibilizar e auxiliar no uso do NanoSatar para as medidas de difração de raios X.

Ao **Prof. Dr. Cristiano Oliveira** pelas discussões e sugestões.

Ao amigo **Jeconias Guimarães** por ensinar-me a usar o software GaussView para desenho das moléculas e ter feito a otimização das mesmas utilizando o programa Gaussian.

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), INCT-FCx, FAPESP e Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL) pelo apoio financeiro.

Índice

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 1.1 | Elastômeros de PU/PBDO | 5 |
| 1.2 | Elastômeros Derivados de Celulose | 9 |
| 1.3 | Ferrofluidos | 13 |
| 1.4 | Ferrogéis | 14 |
| 1.5 | Objetivos | 15 |
| 2 | Introdução à Ressonância Magnética Nuclear e Modelos Teóricos | 17 |
| 2.1 | Introdução à Ressonância Magnética Nuclear | 17 |
| 2.2 | Modelos Teóricos para Polímeros | 20 |
| 2.2.1 | Dinâmica de Rouse ($M_W < M_C$) | 20 |
| 2.2.2 | Dinâmica de polímeros entrelaçados ($M_W > M_C$) | 21 |
| 3 | Birrefringência Óptica | 24 |
| 3.1 | Materiais Birrefringentes | 24 |
| 3.2 | Elementos Ópticos | 26 |
| 4 | Técnicas Experimentais | 31 |
| 4.1 | Difração de Raios X | 31 |
| 4.2 | Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 35 |
| 4.2.1 | Ressonância Magnética Nuclear Convencional | 35 |
| 4.2.2 | Ressonância Magnética Nuclear de Campo Cíclico Rápido | 38 |
| 4.3 | Ensaio de Tensão x Deformação | 41 |
| 4.4 | Absorção Óptica | 42 |
| 4.5 | Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) | 43 |
| 4.6 | Microscopia de Força Atômica (AFM) e Magnética (MFM) | 44 |
| 4.7 | Birrefringência Óptica | 46 |
| 5 | Parte Experimental: Materiais Usados | 48 |
| 5.1 | Elastômeros de PU/PBDO | 48 |
| 5.1.1 | Síntese do Elastômero de PU/PBDO | 49 |
| 5.1.2 | Dopagem com Ferrofluido | 50 |
| 5.1.3 | Exposição à Radiação UV | 52 |
| 5.1.4 | Preparação das Amostras de PU/PBDO | 52 |
| 5.2 | Elastômero de Celulose | 54 |
| 5.2.1 | Síntese do Elastômero de Celulose (HDI/APC) | 54 |
| 5.2.2 | Preparação dos Filmes Celulósicos | 56 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6 | Resultados Experimentais e Discussão | 57 |
| 6.1 | Filmes de PU/PBDO | 57 |
| 6.1.1 | Difração de Raios X | 57 |
| 6.1.2 | Espectroscopia de RMN Convencional e de Campo Cíclico Rápido . . | 61 |
| 6.1.3 | Ensaio Mecânico | 66 |
| 6.1.4 | Microscopia óptica, AFM e MFM | 69 |
| 6.2 | Filmes celulósicos | 74 |
| 6.2.1 | Difração de raios X | 74 |
| 6.2.2 | Ensaio Mecânico | 91 |
| 6.2.3 | Birrefringência Óptica | 93 |
| 6.2.4 | Micoscopia Óptica | 96 |
| 7 | Conclusões e Perspectivas | 105 |
| | Apêndice | 115 |
| A | Matriz de Efeito Óptico | 115 |
| B | Cálculo do número e distância entre os grãos magnéticos | 117 |
| C | Figuras e Tabelas Adicionais | 119 |
| D | Trabalhos Publicados e Submetidos | 122 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Representação esquemática de cadeias de polímeros líquido cristalinos com grupos mesogênicos. | 4 |
| 1.2 | (a) Estrutura molecular do poliuretano (PU) e polibutadienodiol (PBDO).(b) Esquema da estrutura molecular do elastômero após a síntese. x e y representam o número de monômeros que constituem as cadeias de segmentos flexíveis do PU e do PBDO. | 6 |
| 1.3 | Representação esquemática da estrutura molecular da celulose, onde são visíveis as ligações de hidrogênio intermoleculares (H-inter) e intramoleculares (H-intra). | 10 |
| 2.1 | Esquema do modelo de Rouse para a dinâmica das cadeias poliméricas. A conta representa os segmentos das cadeias que são conectadas por molas de massa desprezível. | 21 |
| 2.2 | Esquema de uma cadeia de polímero (linha preta) entrelaçado por uma matriz de cadeias vizinhas (linhas cinzas). | 22 |
| 2.3 | Esquema da dispersão de T_1 (escala dilogarítmica) para a dinâmica molecular de polímeros entrelaçados de acordo com a equação 2.6 e o platô previsto para intervalos de tempo (τ_t) cuja frequência é inferior a 10^2 Hz [52]. | 23 |
| 4.1 | Planos cristalográficos. | 31 |
| 4.2 | Geometria da câmara de Laue de transmissão. | 34 |
| 4.3 | Esquema do procedimento para obtenção do tempo de relaxação spin-rede T_1 num espectrômetro convencional. | 36 |
| 4.4 | Esquema do aparato experimental do espectrômetro de RMN convencional. | 37 |
| 4.5 | Esquema do aparato experimental do espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido. | 38 |
| 4.6 | Esquema do procedimento para obtenção do tempo de relaxação spin-rede T_1 num espectrômetro de campo cíclico rápido. B_{0P} representa o campo de polarização, B_{0E} o campo de evolução, B_1 é a amplitude do impulso de rádio frequência ν em ressonância com a frequência de Larmor ($\nu = \gamma B_{0P}/2\pi$), M é a magnetização macroscópica e FID representa a evolução do sinal de precessão livre detectado. | 40 |
| 4.7 | Curva de calibração da absorção de grãos magnéticos em função de suas respectivas concentrações numa solução de ferrofluido em tolueno. | 43 |
| 4.8 | Esquema do arranjo experimental usado na medida da birrefringência óptica. | 47 |
| 5.1 | Estrutura molecular do poliuretano (PU), x = 34 ($M_W=6000$ g/mol); e polibutadienodiol (PBDO), y = 50. x e y representam o número de monômeros que constituem cada cadeia polimérica. | 49 |

| | | |
|-----|---|----|
| 5.2 | Esquema do processo de preparação dos filmes sólidos. | 50 |
| 5.3 | Estrutura esquematizada do elastômero após a síntese. | 50 |
| 5.4 | Esquema da orientação dos momentos magnéticos das nanopartículas na matriz elastomérica. A seta amarela indica a direção de orientação do cisalhamento (C) e as setas pretas indicam a direção do campo magnético (B). a) orientação dos grãos magnéticos na mesma direção do cisalhamento e b) orientação dos grãos magnéticos na direção perpendicular ao plano da superfície maior da amostra e ao cisalhamento. | 51 |
| 5.5 | Esquema da orientação dos filmes de elastômeros de 60/40 para os ensaios de tensão \times deformação. A seta amarela indica a direção do cisalhamento em relação a deformação. (a) e (b) representam filmes sem grãos magnéticos, (c) e (d) filmes com grãos magnéticos desorientados, (e) e (f) filmes com grãos magnéticos orientados na direção paralela ao cisalhamento e (g) e (h) filmes com grãos magnéticos orientados na direção perpendicular ao cisalhamento. | 53 |
| 5.6 | Estrutura molecular da APC antes e depois da reação com o agente reticulante (HDI). | 55 |
| 6.1 | Padrão de difração da amostra F0 em seu estado relaxado (antes da aplicação do estiramento). O pico característico é identificado como pico 1. | 58 |
| 6.2 | Gráficos da intensidade difratada da amostra F0 em seu estado relaxado (antes da aplicação do estiramento). (a) em função de q , ao longo do eixo y ; (b) em função do ângulo azimutal φ | 59 |
| 6.3 | a) Padrão de difração da amostra dopada (F2) com $c_{FF} \leq 0,08\%$ vol na condição relaxada (antes da aplicação do estiramento). Os picos característicos são identificados como pico 1, 2 e 3. b) Gráfico da intensidade difratada em função de q , ao longo do eixo y | 60 |
| 6.4 | Tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência ν_L para um <i>bulk</i> de 60PU/40PBDO a temperatura de 25, 55 e 85 °C. Dados obtidos com o espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido. As linhas contínuas mostram ajustes feitos com o modelo de Rouse. | 61 |
| 6.5 | Tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência ν_L para um <i>bulk</i> e um filme (F0) de elastômero de 60PU/40PBDO à temperatura de 85 °C. Para frequências de 10 kHz a 4 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido e para frequências de 4 MHz a 100 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro convencional. | 62 |
| 6.6 | Tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência de Larmor ν_L para filmes de elastômeros de 60PU/40PBDO não dopado (F0) e dopado com $c_{FF} = 0,013\%$ vol (F1). As linhas sólida e pontilhada são os ajustes feitos com a teoria renormalizada de Rouse, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 6.1. Para frequências de 10 kHz a 4 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido e para frequências de 4 MHz a 100 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro convencional. | 64 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.7 | Tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência ν_L para amostras de 60PU/40PBDO com grãos magnéticos desorientados e orientados na direção perpendicular ao cisalhamento. Para frequências de 10 kHz a 4 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido e para frequências de 4 MHz a 100 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro convencional. | 65 |
| 6.8 | Tensão (σ) em função da deformação ($\Delta L/L_0$) paralela à direção do cisalhamento da amostra não dopada (F0) e dopada (F2) com $c_{FF} = 0,08$ % vol. | 68 |
| 6.9 | Imagens de microscopia óptica, observadas entre polarizadores paralelos, da textura dos filmes expostos à luz UV, estirados com $\Delta L/L_0 = 0,43$ e depois relaxados. Estiramento paralelo à direção de cisalhamento. Estrias perpendiculares à direção de cisalhamento. (a) Filme não dopado (F0) inicia a relaxação; (b) depois de 75 min; (c) depois de 19 h e 30 min. (d) Filme dopado (F1) com $c_{FF}=0,013$ %vol inicia a relaxação; (e) depois de 75 min. | 69 |
| 6.10 | Imagens de microscopia óptica do filme a) não dopado (F0) e b) dopado (F2 - $c_{FF}=0,08$ %vol) após extração em tolueno. | 71 |
| 6.11 | Imagens de AFM e MFM das diferentes amostras elastoméricas. Cada par a-b, c-d, e-f representa a imagem de AFM-MFM da mesma região da amostra. Amostra F0: Figuras (a) e (b); amostra F1 ($c_{FF}=0,013$ %vol), preparada sem aplicação de campo magnético: Figuras (c) e (d); amostra F1, preparada com aplicação de campo magnético (\vec{H}) paralelo à direção do cisalhamento (C): Figuras (e) e (f). As linhas na Figura (f) são apenas para indicar a direção de alinhamento dos agregados. | 72 |
| 6.12 | Imagens de (a) AFM e (b) MFM da amostra F2 ($c_{FF}=0,08$ %vol), preparada sem aplicação de campo magnético. A letra C indica a direção de cisalhamento. | 73 |
| 6.13 | Padrões de difração do filme celulósico com diferentes valores de deformação e relaxação. A tensão sobre o filme foi aplicada na mesma direção de orientação média do diretor nemático(seta preta). A seta vermelha indica a direção de cisalhamento aplicado à amostra no momento de sua preparação e a seta azul indica o início da relaxação. (a) difratograma da amostra em seu estado inicialmente relaxado (antes da aplicação de qualquer tensão); (b) e (c) difratogramas da amostra após os estiramentos de $\Delta L_y/L_{y0} = 0,29$ e $0,4$; (d) e (e) difratogramas após a retirada da tensão sobre o filme. | 75 |
| 6.14 | (a) Padrão de difração da amostra em seu estado inicialmente relaxado. (b) intensidade difratada em função de q ao longo do eixo x e (c) intensidade difratada em função de q ao longo do eixo y. | 76 |
| 6.15 | Estrutura química de duas moléculas de APC quando o filme está no estado inicialmente relaxado. Os núcleos de glucose estão pintados em azul os quais apresentam uma distância média de $11,3 \text{ \AA}$ e as bolinhas amarelas indicam a distância média de $4,3 \text{ \AA}$ que se propaga entre os últimos átomos de carbono da glucose e ao longo das cadeias laterais. | 77 |
| 6.16 | (a) Padrão de difração da amostra de celulose no estado de máximo estiramento aplicado ao filme, intensidade difratada em função de q , (b) ao longo do eixo x e (c) ao longo do eixo y. | 78 |
| 6.17 | Distância característica em função de $\Delta L/L_0$ da amostra de celulose ao longo dos eixo x ou y. (a) Pico 1, (b) Pico 2 e (c) Pico 3. Direção de estiramento paralelo à direção de cisalhamento. | 79 |

| | | |
|------|---|----|
| 6.18 | (a)Difratograma da amostra no estado de máximo estiramento mostrando a rede tipo hexagonal.(b) Intensidade difratada em função do ângulo azimutal correspondente ao anel desenhado no difratogramada da Figura (a). | 80 |
| 6.19 | Esquema proposto da estrutura do filme celulósico após o máximo estiramento.(a) representação das duas ordens orientacional (11,3 Å e 4,3 Å) ao longo do eixo x, (b) representação da fase esmética ao longo do eixo y e (c) representação da rede tipo hexagonal. | 81 |
| 6.20 | Parâmetro de ordem orientacionl em função do estiramento do pico 1 (a) e pico 2 (b). | 82 |
| 6.21 | Gráfico do parâmetro de ordem orientacional em função do tempo e da deformação de relaxação.(a) pico 1 e (b) pico 2. | 83 |
| 6.22 | Padrões de difração do filme celulósico com diferentes valores de deformação e relaxação. A tensão sobre o filme foi aplicada na direção perpendicular à direção inicial de orientação do diretor nemático (seta preta). A seta vermelha indica a direção de cisalhamento aplicado a amostra no momento de sua preparação e a seta azul indica o início da relaxação. (a) difratograma da amostra no estado inicialmente relaxado, de (b) a (f) difratogramas dos consecutivos estiramentos aplicados ao filme, de (e1) a (e2) difratogramas da amostra durante o processo de relaxação, após o estiramento de $\Delta L_x/L_{x0} = 4$, e de (f1) a (f3) difratogramas da amostra durante o processo de relaxação, após o estiramento de $\Delta L_x/L_{x0} = 7$ | 85 |
| 6.23 | (a) Difratograma e (b) intensidade difratada em função do ângulo azimutal do pico 2 (anel desenhado), para $\Delta L_x/L_{x0} = 7$ | 86 |
| 6.24 | Esquema proposto para a estrutura molecular do filme após o máximo estiramento ($\Delta L_x/L_{x0} = 7$). | 87 |
| 6.25 | Intensidade difratada em função do ângulo azimutal(φ) do filme cellulose estirado na direção perpendicular à direção do cisalhamento.(a) pico 1 e (b) pico 2. | 88 |
| 6.26 | Gráfico do parâmetro de ordem orientacional em função da deformação.(a) pico 1 e (b) pico 2. O símbolo \square representa a mudança de direção da orientação média do diretor nemático. | 88 |
| 6.27 | Gráficos do parâmetro de ordem orientacional em função do tempo e da deformação de relaxação, após $\Delta L_x/L_{x0} = 4$.(a) e (b) pico 1 e (c) e (d) pico 2. | 89 |
| 6.28 | Gráfico do parâmetro de ordem orientacional da pico 1 em função do (a) tempo de relaxação, após $\Delta L_x/L_{x0} = 7$, e (b) da deformação de relaxação. | 90 |
| 6.29 | (a) Tensão (σ) em função da deformação ($\Delta L/L_0$) nas direções paralela e perpendicular à direção do cisalhamento. (b) Detalhe da figura (a). | 91 |
| 6.30 | (a) Gráfico do módulo da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$. (b) Módulo da diferença entre γ e γ_0 em função de $\Delta L/L_0$, onde γ é o ângulo formado entre o eixo óptico da amostra e o eixo x e γ_0 é o valor de γ para a máxima deformação aplicada ao filme. Amostra estirada na direção paralela à direção do cisalhamento. | 93 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.31 | (a) Gráfico do módulo da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$. (b) Módulo da diferença entre γ e γ_0 em função de $\Delta L/L_0$, onde γ é o ângulo formado entre o eixo óptico da amostra e o eixo x e γ_0 é o valor de γ para a máxima deformação aplicada ao filme. Amostra estirada na direção perpendicular à direção do cisalhamento. | 94 |
| 6.32 | Gráfico do módulo da birrefringência em função do tempo (a) e deformação (b) de relaxação, após estiramento na direção perpendicular à direção do cisalhamento. | 95 |
| 6.33 | Imagens de microscopia óptica obtidas com polarizadores cruzados do filme quando estirado (dupla seta) na mesma direção do cisalhamento (C). (a) filme estirado até $\Delta L/L_0 = 0,4$ e depois relaxado - direção de estiramento paralela à direção do eixo óptico do analisador. (b) filme estirado até $\Delta L/L_0 = 0,5$ - direção de estiramento à 45° em relação à direção do eixo óptico do analisador. | 96 |
| 6.34 | Imagens de microscopia óptica obtida com polarizadores cruzados. Filme estirado (dupla seta) na direção perpendicular à direção do cisalhamento (C) até $\Delta L/L_0 = 7$ e depois relaxado. Direção de estiramento à 45° (a) e paralela (b) em relação à direção do eixo óptico do analisador. | 98 |
| 6.35 | Imagens do filme após sucessivos estiramento, de 6 em 6 min, perpendiculares à direção de cisalhamento e sua relaxação após a retirada da tensão sobre o filme. t representa o tempo de relaxação da amostra. Amostra com comprimento inicial de 2 mm, largura de 5 mm e $21 \mu\text{m}$ de espessura. | 99 |
| 6.36 | Comprimento de onda do (a) padrão ao longo do eixo x e das (b) estrias ao longo do eixo y, e (c) número de estrias (do segundo padrão ao longo do eixo x) em função do comprimento da amostra após sucessivos estiramentos de 6 em 6 min. Amostra com comprimento inicial de 2 mm, largura de 5 mm e $21 \mu\text{m}$ de espessura. | 100 |
| 6.37 | Imagens de quando o filme atingiu 8 mm de comprimento após um tempo de relaxação de $t_{R2} = 93,84$ h (última fotografia da Figura 6.35). (a) imagens de microscopia óptica com polarizadores cruzados e (b) fotografias obtidas sem utilização de polarizadores. Direção de cisalhamento ao longo do eixo y. | 101 |
| 6.38 | Imagens do filme celulósico após sucessivos estiramentos, de 6 em 6 min, perpendiculares à direção de cisalhamento e sua relaxação após a retirada da tensão sobre o filme. t representa o tempo de relaxação da amostra. Amostra com comprimento inicial de 2 mm, largura de 3,2 mm e $21 \mu\text{m}$ de espessura. | 102 |
| 6.39 | Imagens do filme celulósico após sucessivos estiramento, de 6 em 6 min, perpendiculares à direção de cisalhamento e sua relaxação após a retirada da tensão sobre o filme. t representa o tempo de relaxação da amostra. Amostra com comprimento inicial de 2 mm, largura de 7 mm e $21 \mu\text{m}$ de espessura. | 103 |
| 6.40 | Comprimento de onda do (a) padrão ao longo do eixo x e das (b) estrias ao longo do eixo y, e (c) número de estrias em função da largura da amostra após sua relaxação de 16 mm para 8 mm de comprimento. Amostra com comprimento inicial de 2 mm e espessura de $21 \mu\text{m}$. Direção de cisalhamento perpendicular à direção de estiramento. | 104 |
| A.1 | Sistema de eixos ortogonais do laboratório (O) e do meio material (O'). | 115 |
| B.1 | Ilustração de um solução contendo partículas magnéticas. | 118 |

| | | |
|-----|---|-----|
| C.1 | a) Espalhamento de baixo ângulo da amostra de 60PU/40PBDO não dopada e dopada com $c_{FF} = 0,08\%vol$, ambas na condição relaxada (antes da aplicação do estiramento). b) detalhe da figura a). | 120 |
| C.2 | Intensidade difratada em função do ângulo azimutal(φ) do filme celulósico estirado na direção paralela à direção do cisalhamento. (a) pico 1 e (b) pico 2. | 120 |
| C.3 | Distância característica do pico 1 e pico 2 em função de $\Delta L/L_0$ do filme celulósico estirado na direção perpendicular à direção do cisalhamento. . . . | 121 |
| C.4 | Espalhamento de baixo ângulo do filme celulósico na condição relaxada (antes da aplicação do estiramento). | 121 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|-----|
| 1.1 | Parâmetros de rede para os diferentes tipos de celulose [20, 24]. | 11 |
| 3.1 | 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). | 27 |
| 3.2 | Regra para a determinação do ângulo (γ) entre o eixo óptico de uma amostra e o eixo x. | 30 |
| 6.1 | Parâmetros de ajustes dos expoentes da Lei de Potência e as respectivas frequências de transições para amostras de 60PU/40PBDO em <i>bulk</i> , filme não dopado (F0) e dopado com grãos magnéticos (F1) desorientados e orientados na direção perpendicular ao cisalhamento. Medidas obtidas à 85 °C. | 63 |
| 6.2 | Módulos de Young E , deformação e tensão de ruptura e tenacidade obtidos à temperatura ambiente para as diferentes amostras de 60PU/40PBDO. c_{FF} é a concentração de partículas magnéticas incorporadas na matriz elastomérica em porcentagem volumétrica. A geometria dos diferentes ensaios é definida por: C e μ , que representam a direção do cisalhamento e orientação média do momento magnético das nanopartículas; os símbolos \parallel e \perp estão relacionados ao estiramento da amostra na direção paralela ou perpendicular à direção do cisalhamento. | 67 |
| 6.3 | Dados estatísticos dos agregados de partículas magnéticas observados na Figura 6.11f - amostra F1, preparada com aplicação do campo magnético paralelo à direção de cisalhamento; e na Figura 6.12b - amostra F2, preparada sem aplicação de campo magnético. | 74 |
| 6.4 | Módulos de Young E , tensão de escoamento, deformação e tensão de ruptura e tenacidade obtidos à temperatura ambiente. Os símbolos \parallel e \perp estão relacionados ao estiramento da amostra na direção paralela ou perpendicular à direção do cisalhamento. | 92 |
| C.1 | Distância característica (d), comprimento de correlação (D) e parâmetro de ordem orientacional (OP) dos picos de difração das amostras elastoméricas de 60PU/40PBDO não dopadas e dopadas com ferrofluido em função do estiramento $\Delta L/L_0$. O subscrito ($_1$) refere-se aos parâmetros do pico 1. | 119 |

Resumo

Este trabalho visa o estudo de elastômeros de uretano/uréia (PU/PBDO) e elastômeros de acetoxipropilcelulose (APC). No caso dos elastômeros de PU/PBDO, sintetizamos filmes com e sem a presença de grãos magnéticos orientados ou não na matriz elastomérica. Após o processo de síntese, algumas amostras de PU/PBDO com e sem as nanopartículas foram expostas à radiação ultravioleta por algumas horas. Diferentes técnicas foram utilizadas na análise estrutural e comportamento óptico e mecânico destes filmes, tais como, a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) convencional e de campo cíclico rápido, difração de raios X, ensaios de tensão \times deformação, birrefringência óptica e microscopias óptica, de força atômica e de força magnética. Os resultados de RMN mostraram que a presença das nanopartículas na estrutura dos filmes de PU/PBDO enfraquece a dependência de T_1 com a frequência de Larmor na região de interações inter-segmentos da curva de dispersão. Os módulos de Young das amostras de PU/PBDO não dopadas são maiores que os obtidos para as diferentes situações de amostras dopadas. O filme de APC é mais resistente e flexível que os diferentes filmes de PU/PBDO. Os resultados de raios X mostraram que ambos os filmes são compostos por uma rede reticulada e que o cisalhamento aplicado durante a síntese do filme, assim como, diferentes estiramentos aplicados em determinada direção da amostra, podem induzir uma certa orientação das moléculas em sua direção. Padrões de escala μm são observados em amostras de PU/PBDO, com e sem as nanopartículas magnéticas, quando suas superfícies são irradiadas com luz UV e depois aplicado um estiramento em qualquer direção da amostra. Isso indica que as ligações cruzadas induzidas pela luz UV ocorrem na presença das nanopartículas. Nas amostras de APC, o próprio cisalhamento aplicado ao filme, durante sua preparação, produz um padrão de escala μm em sua superfície. Além deste padrão de escala micrométrica, há formação de padrões de escala macroscópica que aparecem somente durante ou após o estiramento do filme ao longo da direção perpendicular ao cisalhamento.

Abstract

This work aims the study of the urethane/urea (PU/PBDO) elastomerers and acetoxypropylcellulose (APC) elastomers. In the case of PU/PBDO elastomers, we synthesized films with and without the presence of oriented or not magnetic grains in the elastomeric matrix. After the synthesis process, some PU/PBDO samples with and without the nanoparticles were exposed to ultraviolet radiation for several hours. Different techniques were used in the structural analysis and mechanical and optical behavior of these films, such as, the technique of conventional and fast field cycling nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray diffraction, stress \times strain tests, optical birefringence and optical, atomic force and magnetic force microscopy. The NMR results showed that the presence of nanoparticles in the PU/PBDO film structure weakens the T_1 dependence with the Larmor frequency in the region of inter-segment interactions of the dispersion curve. Young modules of the PU/PBDO undoped samples are larger than those obtained for the different situations of the doped samples. APC film is more resistant and flexible then different PU/PBDO films. The X-rays results showed that both films are composed of a cross-linked network and that the casting applied during the film synthesis, as different stretches applied in a given direction in the sample can induce a certain orientation of the molecules in their direction. Patterns of the μm are observed in PU/PBDO samples, with and without the magnetic nanoparticles, when their surfaces are irradiated with UV light and then applied a stretch in any direction of the sample. This indicates that cross-links induced by UV light occur in the nanoparticles presence. In APC samples, the actual casting applied to the film during its preparation, produces a pattern of μm scale on its surface. Besides this micron-scale pattern, there is formation of macroscopic patterns that appear only during or after film stretching along the direction perpendicular to the casting.

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho iremos apresentar resultados inéditos da caracterização estrutural, óptica e mecânica de alguns materiais poliméricos, tais como filmes elastoméricos de poli(uretano/uréia)(PU/PBDO) não dopados e dopados com partículas magnéticas e filmes elastoméricos derivados de celulose (APC). Para compreendermos do que estes materiais são constituídos vamos primeiramente partir do conceito de polímero para entendermos o que são elastômeros. Nas seções seguintes faremos uma revisão bibliográfica dos elastômeros de PU/PBDO e de celulose, e depois falaremos de ferrofluido e ferrogéis.

Os polímeros podem ser inorgânicos ou orgânicos, naturais ou sintéticos. Um exemplo de polímero inorgânico é a sílica gel. A borracha da seringueira, polissacarídeos, proteínas e os ácidos nucleicos, DNA e RNA constituem exemplos de macromoléculas naturais orgânicas. Dentre os polissacarídeos, os mais conhecidos são o amido e a celulose. A albumina, queratina e o colágeno são alguns exemplos de proteínas. Os polímeros sintéticos orgânicos podem ser formados por hidrocarbonetos insaturados, derivados do petróleo, como o etileno e o propileno.

A estrutura molecular de um polímero é formada por unidades repetitivas chamadas de monômeros, que se ligam covalentemente para formarem longas cadeias de elevada massa molecular [1]. Essa cadeia pode conter mais de dez mil monômeros. O tamanho da cadeia e sua distribuição podem variar dependendo das condições de preparação do polímero. Quando os polímeros são formados por uma única unidade de repetição são chamados de homopolímeros (como é o exemplo do polietileno). Os polímeros que são sintetizados com mais do que uma espécie de monômero são chamados de heteropolímeros ou copolímeros (como

é o exemplo do poli(uretano/uréia) [1]. A elevada massa molecular dos polímeros faz com que estes adquiram inúmeras conformações, o que leva ao emaranhamento entre eles. Esse emaranhamento não é um processo estático e permanente, e sim dinâmico, já que as cadeias estão em contínuo movimento. A intensidade e a duração desses emaranhados determinará o tempo de relaxação do material após a aplicação de uma tensão ou deformação, já que as cadeias sempre tentarão voltar ao seu estado de equilíbrio, ou seja, adquirir conformações de cadeias aleatórias [2].

Existem várias possibilidades de classificar os polímeros de acordo com o tipo do seu processo de polimerização. No que se refere à estrutura, pode ser linear ou ramificada em duas ou três dimensões (redes poliméricas com ligações cruzadas). Baseado nas suas propriedades mecânicas são classificados como termoplásticos, borrachas (elastômeros) ou termorrígidos [1]. Os termoplásticos são macios e fluidos sob ação do calor. Os elastômeros são redes poliméricas de baixo grau de ligações cruzadas que recuperam rapidamente a sua forma e dimensões iniciais, após cessar a aplicação de uma determinada tensão. Os termorrígidos tem uma alta densidade de ligações cruzadas, por isso são normalmente rígidos e se quebram ou decompõem sob condições de altas temperaturas.

No processo de polimerização podemos ter várias categorias de copolímeros, cada uma delas caracterizada pela forma particular do arranjo das unidades repetitivas ao longo da cadeia polimérica: copolímeros ramificados, copolímeros em blocos, copolímeros alternados e copolímeros aleatórios [3,4]. Os copolímeros em blocos são polímeros nos quais as unidades repetitivas existem unicamente em longas sequências (ou blocos) do mesmo tipo. Os segmentos que apresentam flexibilidade formam a fase amorfa e chamam-se segmentos flexíveis; os segmentos que apresentam rigidez chamam-se segmentos rígidos e são aqueles que formam a fase cristalina.

As moléculas ramificadas e as redes poliméricas podem também ser obtidas através da reticulação de cadeias lineares. Existem várias formas de promover a reticulação: por meio de reagentes de reticulação quimicamente ativos (que estabelecem ligações covalentes entre as cadeias); ou pela ionização de um sistema polimérico estimulado (como é o caso da estimulação pela radiação) [1,5]. O exemplo mais comum de reticulação e que tem aplicação em larga escala é a vulcanização da borracha (que é o processo que transforma a borracha natural viscosa numa rede polimérica altamente elástica).

Além dessas variedades, os polímeros também podem formar fases líquido cristalinas através da combinação de propriedades específicas dos polímeros com as propriedades específicas das fases líquido cristalinas, o que traz inúmeras perspectivas de aplicação que não seriam possíveis com os materiais cristalinos ou amorfos convencionais.

Os polímeros líquido cristalinos são constituídos por uma sequência de monômeros repetidos, formando uma cadeia longa, na qual são inseridos grupos mesogênicos. O grupo mesogênico é uma unidade rígida formada por moléculas que apresentam forma anisométrica (alongada ou achatada) que conferem ao material propriedades líquido cristalinas [5]. A conversão de polímeros líquido cristalinos em uma rede tridimensional (com ligações cruzadas) origina os elastômeros líquido cristalinos (ELCs). O grau de ligações cruzadas determina o quanto a rede é elástica ou rígida. Logo, os grupos mesogênicos conferem ao polímero seu caráter líquido cristalino, enquanto a rede polimérica de baixa reticulação garante a elasticidade do material. Assim, os ELCs têm a capacidade de combinar a elasticidade da borracha com propriedades líquido cristalinas [6]. 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, análogo ao efeito orientacional em cristais líquidos por campos elétricos e magnéticos. O ordenamento dos grupos mesogênicos no ELC continua possível mesmo em uma rede com baixa reticulação [7].

Os tipos mais comuns de polímeros líquido cristalinos são os ditos "unidimensionais" e os elastômeros líquido cristalinos (polímeros reticulados). Os polímeros unidimensionais possuem grupos mesogênicos introduzidos na própria cadeia principal garantindo propriedades mecânicas interessantes, como por exemplo, fibras longas com alta resistência mecânica [3]. O grupo mesogênico também pode ser ligado à cadeia principal por um espaçador, formando um grupo lateral. A orientação dos grupos mesogênicos nesse tipo de polímero também pode ser feita através da aplicação de uma tensão mecânica, resultando na obtenção de um domínio com orientação macroscópica [3]. Também podemos inserir as unidades mesogênicas tanto na cadeia principal quanto ligá-las lateralmente à cadeia principal. Desta forma, existem três famílias de polímeros líquido cristalinos (PLCs): PLCs de cadeia principal, PLCs de cadeia lateral e PLCs mistos, como mostrados na Figura 1.1. Os polímeros que podem formar organização líquida cristalina em solução são chamados de liotrópicos, enquanto que, aqueles que apresentam comportamento líquido cristalino por variação da temperatura são

chamados de termotrópicos [3, 5].

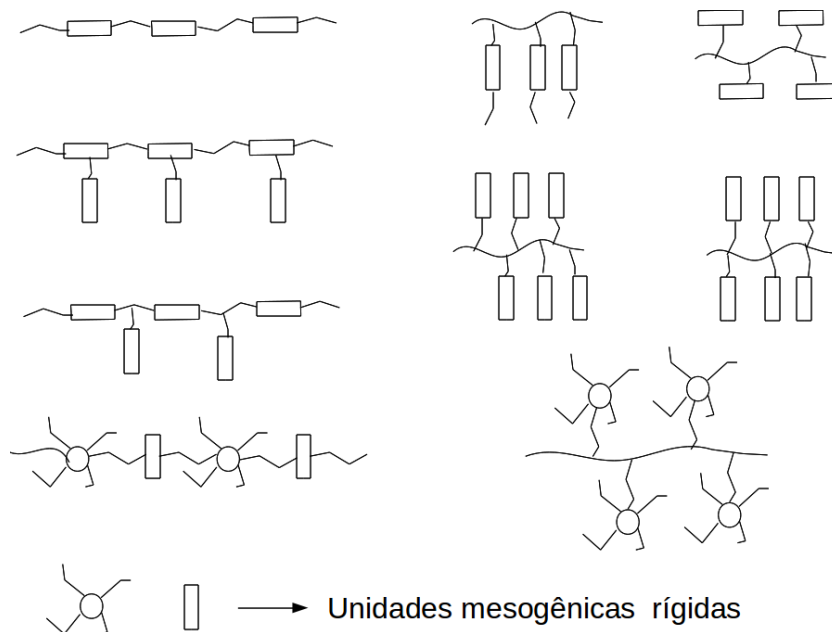


Figura 1.1: Representação esquemática de cadeias de polímeros líquido cristalinos com grupos mesogênicos.

Vimos que existem muitas maneiras de combinar os grupos mesogênicos na cadeia polimérica, assim como os tipos de polímeros líquido cristalinos para preparar os ELCs, 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, temos uma fase isotrópica. Quando eles apresentam ordem orientacional em relação à rede, a fase é nemática. Quando além da orientação, há ordem posicional em camadas, a fase é esmética. Além destas, existe a fase colestérica que ocorre quando há uma superposição contínua de planos nos quais há uma ordem do tipo nemática, com os constituintes básicos orientados segundo uma determinada direção preferencial. Essa direção vai se modificando continuamente de um plano nemático para o seguinte, formando uma estrutura helicoidal [4, 5].

1.1 Elastômeros de PU/PBDO

Materiais que apresentam nano e microestruturas têm despertado grande atenção para a confecção de novos equipamentos mecânicos, ópticos e eletrônicos em nanoescala para mostradores [8]. Elastômeros de PU/PBDO, baseados em óxido de polipropileno e polibutadienodiol, são materiais que também apresentam algumas dessas aplicações [9].

Os elastômeros quando constituídos de segmentos rígidos e flexíveis, podem apresentar micro-segregação de fases, resultando na formação de micro-domínios. Em 1999, Zhao e Pinho [10] propuseram a síntese de um elastômero, uretano/uréia (PU/PBDO), composto de dois segmentos flexíveis, óxido de polipropileno e polibutadienodiol, e dois segmentos rígidos, formados por grupos uretano e uréia (Figuras 1.2 a e b). 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 mecânico-ópticas.

A variação da proporção dos dois monômeros de partida nos filmes de PU/PBDO mostrou uma evidência de que, no nível macroscópico, podem-se produzir filmes claros mais ou menos transparentes. Tal observação é uma indicação da existência de uma separação microfásica (nos filmes menos transparentes) e uma melhoria do grau de mistura (filmes mais transparentes). A caracterização destes filmes por espectroscopia de infravermelho (IV) e por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) [10] mostrou que o tipo e a quantidade relativa dos dois segmentos (flexíveis e rígidos) introduzem diferentes tipos de ligações e diferentes graus de segregação. Apesar dos espectros de IV serem bastantes complexos, M.N. de Pinho e C.-T. Zhao [10, 11] propuseram que o aumento do conteúdo de PBDO enfraquece as ligações por pontes de hidrogênio entre os grupos uretano/uréia, aumentando a mobilidade das cadeias e favorecendo a sua miscibilidade com o óxido de polipropileno provenientes do PU. A introdução do PBDO leva à diminuição do número de ligações uréia presentes nos elastômeros. Por outro lado, formaram-se mais segmentos rígidos entre o óxido de polipropileno e o polibutadieno. Estes segmentos rígidos consistem em dois grupos uretano ligados por um grupo tolueno. Devido ao carácter hidrofílico dos segmentos rígidos, existe uma tendência de segregação por parte do polibutadieno (que é fortemente hidrofóbico) e do polipropileno. Contudo, estes segmentos rígidos são menores que os segmentos rígidos existentes entre os dois segmentos de óxido de polipropileno, de modo que são mais móveis e fortemente influenciados pelos segmentos flexíveis [11].

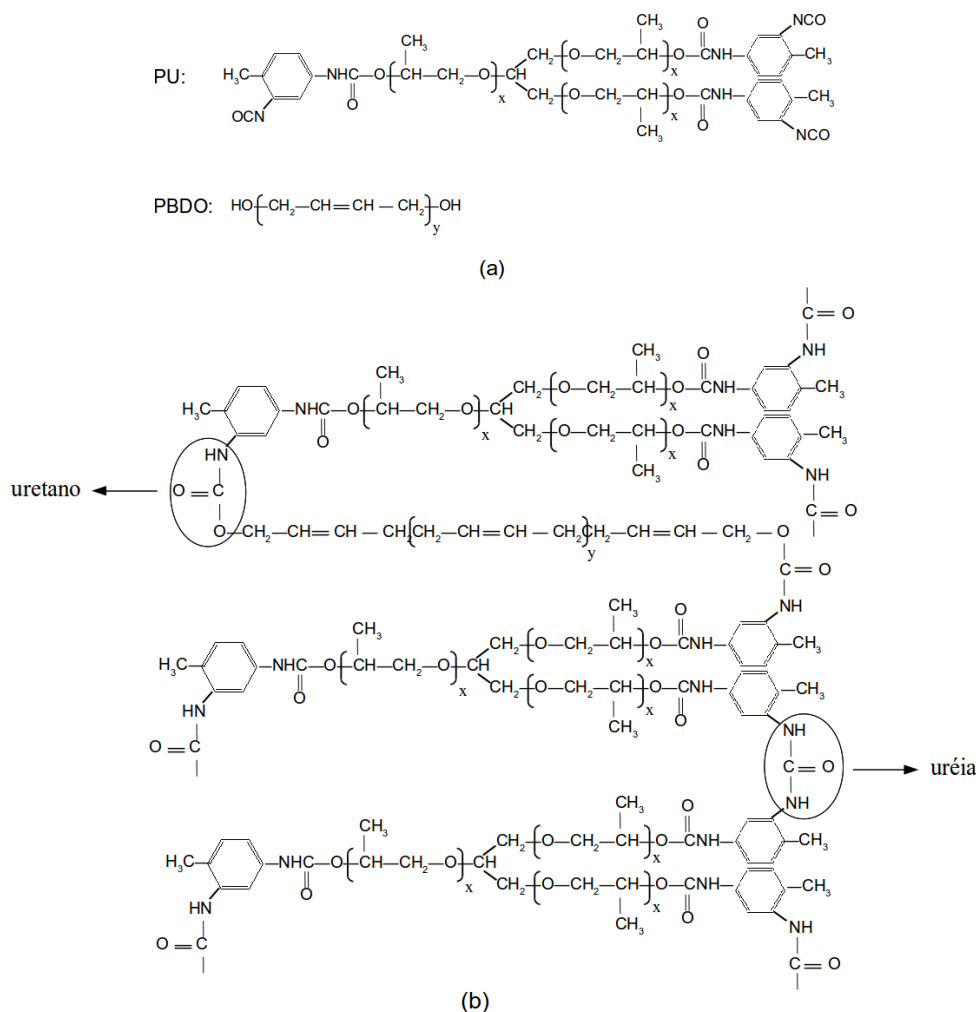


Figura 1.2: (a) Estrutura molecular do poliuretano (PU) e polibutadienodiol (PBDO). (b) Esquema da estrutura molecular do elastômero após a síntese. x e y representam o número de monômeros que constituem as cadeias de segmentos flexíveis do PU e do PBDO.

Os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho permitiram confirmar que as ligações do tipo uréia são inexistentes para o caso dos filmes com excesso de PBDO em relação à razão estequiométrica PU/PBDO (isto é, para filmes com percentagens de PBDO superiores a 60% em massa). Para estes filmes, todos os grupos isocianatos existentes no poliuretano reagem com o PBDO (que está em excesso) para dar origem a ligações uretano. Neste caso, a quantidade de PBDO é tão elevada que dois segmentos de PU não se ligam entre si - através das ligações uréia -, ligando-se sim aos segmentos de PBDO - através de ligações uretano. Além disso, observou-se que, com o aumento da percentagem de PBDO presente nos filmes elastoméricos, há uma tendência que a banda de transmitância referente ao estiramento

da ligação C=O do uretano se desloque para números de ondas superiores e que a ligação de hidrogênio entre os grupos uretano/uréia seja mais fraca. Tais observações podem ser interpretadas como um aumento nos graus de liberdade dos grupos uretano/uréia e da sua mistura com os grupos aromáticos e com o óxido de polipropileno [10, 11]. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [12] também foi usada para investigar a separação de fases dos grupos flexíveis nesses elastômeros.

M.H. Godinho e colaboradores [13] mostraram que os segmentos de uretano/uréia dos filmes elastoméricos podem exibir, sob condições apropriadas, um efeito mecânico-óptico quando exposto à luz solar por vários meses, ou à luz UV em um ambiente controlado por vários dias. Este efeito consiste no desenvolvimento de dois efeitos ópticos caracterizados pela presença de duas modulações com diferentes amplitudes e diferentes direções do vetor de onda. Estas modulações (estrias de escala micrométrica) surgem na superfície do material que foi inicialmente exposto à radiação UV, as quais são facilmente observáveis por meio de microscopia óptica e microscopia de força atômica (AFM). Antes de se aplicar qualquer tensão mecânica aos filmes elastoméricos de PU/PBDO sem (Estado I), e com (Estado II) exposição ao UV, ambas as superfícies dos filmes são lisas, não apresentando qualquer rugosidade. No entanto, quando o filme que sofreu exposição à luz UV é esticado em qualquer direção (e se torna transparente), desenvolve uma birrefringência muito pequena, com o aparecimento de estrias paralelas em relação à direção da tensão mecânica aplicada, e com uma amplitude pequena. Assim que a tensão é removida, na região elástica, o elastômero volta de imediato às suas dimensões iniciais desenvolvendo estrias com o vetor de onda paralelo à direção de aplicação da tensão. O espalhamento da luz é mais eficiente e o filme fica com um aspecto translúcido (Estado III). Estas estrias são constituídas por linhas finas e longas, paralelas e equidistantes umas das outras, e perpendiculares à direção da tensão mecânica aplicada [14].

Quando se aplica uma nova tensão, perpendicular à primeira, a textura em estrias se transforma num padrão tipo xadrez (Estado IV). Estas texturas aparecem unicamente na superfície que foi exposta à radiação UV (considerada como superfície superior); enquanto que a superfície inferior permanece lisa. Em ambos os estados III e IV, pode-se reverter o estado da superfície para o Estado II (estado inicial sem estrias), por aquecimento das amostras, em temperaturas iguais ou superiores a cerca de 60 °C, retomando as características

mecânico-ópticas descritas, assim que se torna a aplicar uma nova tensão. Desta forma, existe uma situação de equilíbrio e de reversibilidade entre estes três estados [15].

Além disso, a topografia da superfície do elastômero do estado translúcido, após remoção da tensão de estiramento, pode ser nano e micro ajustável através da aplicação/remoção de uma tensão mecânica externa uniaxial ao longo de diferentes direções [16], ou por variação da proporção dos segmentos de polipropileno e polibutadieno presentes nos elastômeros e reveladas em tolueno, a partir do Estado II [9].

Estes filmes reagem de forma distinta à sua extração em tolueno, tendo em conta o tipo de tensão mecânica que lhe foi aplicada. Na fase inicial, e após irradiação com luz UV, apresenta três estados reversíveis entre si (estados II, III e IV), por aplicação de tensões mecânicas e/ ou por aumento de temperatura. Depois de extraídas em tolueno, isto é, após um fluxo contínuo de tolueno na amostra e depois secagem, as amostras permanecem com a sua superfície inalterada ao longo do tempo e qualquer que seja o tratamento posterior não é possível reverter. Tal constatação indica que os filmes elastoméricos de PU/PBDO apresentam um efeito de memória, respondendo de forma diferente, de acordo com os tratamentos que lhe foram impostos inicialmente.

As superfícies expostas ao UV e posteriormente extraídas em tolueno, a partir das 23 horas de exposição, apresentam texturas corrugadas (estrias), apesar das estrias serem macroscopicamente visível apenas para tempos de exposição superiores a 27 horas [17]. A medida que aumenta o tempo de exposição dos filmes à radiação UV, as superfícies superiores dos filmes apresentam um aumento da densidade das estruturas observadas, bem como um aumento da altura pico-vale característica.

O comportamento das estrias (texturas) é similar para os filmes feitos com diferentes PUs de diferentes massas moleculares, havendo apenas a salientar o fato da largura das estrias aumentar à medida que a massa molecular do pré-polímero de poliuretano aumenta.

As diferentes superfícies anisotrópicas obtidas ao longo destes estudos abrem novas perspectivas de aplicação dos filmes elastoméricos PU/PBDO, por exemplo em litografia [18]. Esta é uma nova forma de impressão de uma imagem 3-D em filmes elastoméricos transparentes, que é induzida no filme a partir da radiação UV. A imagem impressa apresenta um comportamento dinâmico, podendo ser vista, apagada ou permanecer visível por vários meses na superfície do elastômero. Além disso, a imagem pode ser impressa e permanecer

invisível por longo tempo até ser revelada pela aplicação de uma tensão mecânica ou pela imersão da amostra (e posterior secagem) no solvente apropriado.

O estudo das propriedades mecânicas destes filmes [13,15] permitiu observar que, mesmo antes de qualquer tratamento (filmes no Estado I), os filmes são anisotrópicos nas suas propriedades mecânicas. Para todos os filmes PU/PBDO (no Estado I) sintetizados e analisados os valores dos módulos de Young medidos na direção de preparação dos filmes são maiores que na direção transversal. A exposição dos filmes à radiação UV (filmes no Estado II) torna o material mais rígido, verificando-se ainda a anisotropia das propriedades mecânicas.

Durante o estudo dos filmes cujas superfícies foram expostas à radiação UV não foi realizada, até o presente, nenhuma observação de microscopia óptica, AFM ou microscopia de força magnética (MFM) da textura deste material quando nanopartículas magnéticas são introduzidas na matriz elastomérica. Além disso, nenhuma caracterização estrutural antes, durante e após a aplicação de uma tensão mecânica na mesma direção ou perpendicular à direção de cisalhamento foi realizada com filmes sem e com a presença de nanopartículas, sejam magnéticas ou não. Outro aspecto interessante que ainda não foi descrito na literatura é o da orientação de partículas magnéticas com um campo externo aplicado durante ou após o processo de síntese do filme. Ensaio de tensão versus deformação, importantes para a caracterização mecânica dos filmes, foram realizados apenas com amostras sem (não, e expostas à radiação UV) e com partículas magnéticas não orientadas. A investigação da dinâmica molecular via ressonância magnética nuclear foi realizada apenas com amostras elastoméricas de 40% em massa de PU (de massa molecular igual a 3200 g/mol) para 60% em massa de PBDO [19]. Através desse estudo, viu-se que a dinâmica molecular deste filme é governado pela dinâmica de polímeros entrelaçados, constituída de interações inter e intramoleculares. Até o momento nenhum estudo da dinâmica molecular foi realizado variando as concentrações e massas moleculares de PU/PBDO e também quando partículas, sejam magnéticas ou não, são introduzidas na matriz elastomérica.

1.2 Elastômeros Derivados de Celulose

A celulose é um polímero em cadeia cujo monômero é formado por dois núcleos de glucose ligados um ao outro por eliminação de uma molécula de água. É um composto orgânico

pertencente ao grupo dos polissacarídeos, tendo a fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$. Apresenta uma grande densidade de grupos hidroxila (3 grupos OH por unidade glucosídica). Forma uma cadeia linear através de ligações β ($1 \rightarrow 4$) entre os monômeros de glucose. A repetição do monômero poderá ir desde as centenas até dezenas de milhares [1]. Os grupos OH formam ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares responsáveis pela rigidez da cadeia e cristalinidade da celulose. As ligações intramoleculares ocorrem entre grupos hidroxila da mesma molécula, enquanto as intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, como representado na figura 1.3. O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra vegetal. Quimicamente são as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos monômeros de glucose, que constituem a forte interação existente entre as moléculas de celulose que, por sua vez, originam as fibras de celulose.

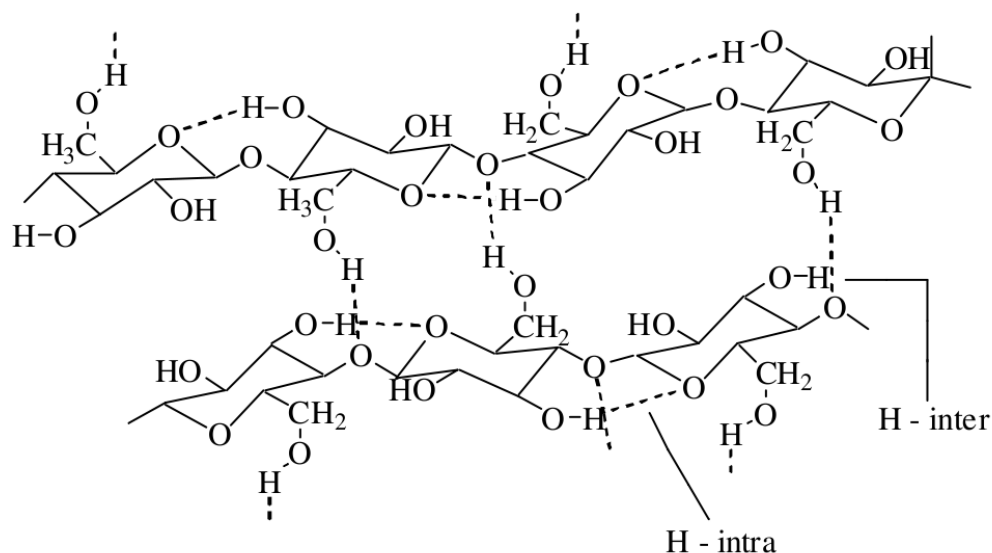


Figura 1.3: Representação esquemática da estrutura molecular da celulose, onde são visíveis as ligações de hidrogênio intermoleculares (H-inter) e intramoleculares (H-intra).

Existem dois tipos de celulose de origem vegetal, a tipo I e II, cuja diferença está na geometria da célula cristalina. A celulose do tipo I (celulose virgem existente nas espécies vegetais e em algumas espécies animais) é constituída por cadeias de glucose dispostas paralelamente, a estrutura é meta-estável e por isso é termodinamicamente instável. A celulose I é produzida pela natureza e é convertida na tipo II através de sua dissolução em solventes

polares, seguida de recristalização, que não pode ser mais convertida na forma I [20]. A celulose do tipo II é mais estável termodinamicamente apresentando uma estrutura em que as cadeias de glucose estão dispostas anti-paralelamente. Estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) mostraram que a celulose I é composta por uma mistura de duas formas cristalinas de celulose designadas por celulose $I\alpha$ e celulose $I\beta$ [21,22].

Exemplos de famílias de celulose ricas em $I\alpha$ são a celulose bacteriana ou de Valonia (alga), e em $I\beta$ a celulose de algodão ou da madeira [21]. A celulose obtida a partir dos tunicados (animais marinhos encontrados nos mares Japoneses e Mediterrâneo) é predominantemente constituída da fase $I\beta$ [23]. Estudos feitos com a Valonia mostraram que a fase $I\beta$ apresenta uma célula elementar monoclinica constituída por duas cadeias de celulose (quatro glucoses) e a fase $I\alpha$ é constituída por uma rede triclinica que possui apenas uma cadeia de celulose em sua célula unitária [24]. A fase triclinica é meta-estável e por isso, dependendo de certas condições, pode converter-se na forma monoclinica. Estudos feitos com fibras de *rayon* (seda) composta de celulose tipo II revelaram que sua estrutura também é constituída por uma célula elementar monoclinica que possui apenas duas cadeias de celulose em sua célula unitária [20]. Os parâmetros de rede dos respectivos exemplos de celulose são mostrados na Tabela 1.1, em que o parâmetro c representa o eixo da cadeia. É importante lembrar que podem existir variações nos valores destes parâmetros dependendo da composição de preparação da celulose II.

Tabela 1.1: Parâmetros de rede para os diferentes tipos de celulose [20,24].

| Tipo de Celulose | Célula elementar | Parâmetro de rede | | | | | |
|------------------|------------------|-------------------|----------|----------|-------------|-------------|---------------|
| | | a (nm) | b (nm) | c (nm) | α | β | γ |
| $I\alpha$ | triclinica | 0,674 | 0,593 | 1,036 | 117° | 113° | 81° |
| $I\beta$ | monoclinica | 0,801 | 0,817 | 1,036 | - | - | $97,3^\circ$ |
| II | monoclinica | 0,801 | 0,904 | 1,036 | - | - | $117,1^\circ$ |

A cadeia principal da celulose pode formar um polímero líquido cristalino termotrópico, a qual é sintetizada e estudada desde 1981 [25]. Dos ésteres derivados de celulose, como a hidroxipropilcelulose (HPC) e a acetoxipropilcelulose (APC), podemos sintetizar polímeros termotrópicos e liotrópicos na fase colestérica a temperatura ambiente e alguns aspectos do seu comportamento tem sido estudados ao longo dos anos [26,27]. Estes derivados de

celulose líquido cristalino colestéricos, quando submetidos a condições específicas de cisalhamento, podem exibir um desenrolamento da hélice e conseqüentemente uma transição da fase colestérica para nemática [27].

A natureza das soluções precursoras influencia fortemente as propriedades mecânicas de filmes, cuja base é APC, preparados sob condições específicas de cisalhamento. Soluções líquido cristalinas dão origem a propriedades mecânicas anisotrópicas. Os filmes são frágeis quando esticados paralelamente à direção de cisalhamento e dúcteis quando esticados perpendicularmente a ele. Há uma tendência natural dos segmentos rígidos nestas soluções poliméricas se auto-alinharem em domínios com ordem local que produzem, sob cisalhamento, um monodomínio macroscópico [28,29]. Após o término do cisalhamento, as cadeias poliméricas orientadas relaxam parcialmente. O relaxamento das cadeias poliméricas é um efeito coletivo devido ao fato de que a alta concentração e alinhamento das cadeias rígidas não permite que as cadeias poliméricas relaxem individualmente. Este processo resulta na formação de estrias que são frequentemente observados, após o cisalhamento, através de microscopia óptica de luz polarizada e AFM. A característica morfológica deste padrão é influenciada pela composição da solução precursora, a taxa de evaporação do solvente, a espessura do filme, frequência e duração do cisalhamento [29,30].

Até o momento análises de imagens de difração de raios X mostraram que a estrutura de filmes cuja base é APC ou HPC apresentam apenas um pico de difração e a distância característica entre suas cadeias principais é de $\sim 11,3 \text{ \AA}$ [28,31,32]. Além disso, através da análise do comportamento do parâmetro de ordem orientacional, M.H. Godinho e colaboradores [28] mostraram que o cisalhamento imposto ao filme de APC no momento de sua preparação, assim como, diferentes tensões de deformação aplicadas na mesma direção ou perpendicular à direção do cisalhamento, realmente induz uma orientação média das moléculas na mesma direção da tensão. Porém, um estudo completo do comportamento estrutural antes, durante e após a retirada da tensão sobre o filme não foi realizado. Nestas mesmas condições, a análise do comportamento das medidas de birrefringência óptica também é importante para investigar o processo de orientação das moléculas. Este estudo ainda não foi realizado. Outro estudo muito interessante que ainda não foi feito é a variação do grau de reticulação da amostra durante sua síntese para verificar qual sua importância na formação estrutural do filme, o que pode também provocar mudanças mecânicas e ópticas. Também não foi feito

nenhum estudo quando nanopartículas magnéticas, orientadas ou não, são introduzidas na matriz elastomérica. Ainda não sabemos que efeitos a radiação UV pode causar na superfície destes filmes. A análise da dinâmica molecular via RMN é outro estudo que ainda não foi realizado.

Os materiais compósitos feitos a partir de um cristal líquido nemático e polímeros com matriz de base celulósica dão origem à sistemas relevantes para aplicações eletro-ópticos (sensores) [33]. Micro-gotas dispersas em uma matriz elastomérica anisotrópica, preparada com APC, podem ser manipuladas por tensões mecânicas e, com isso, servir como sensores de deformação local [34]. Além disso, um curativo biocompatível para substituir, de forma temporária, a pele humana e um material para revestir coletes à prova de balas são dois novos produtos que em breve estarão no mercado [35].

1.3 Ferrofluidos

Ferrofluidos [36] são suspensões coloidais de grãos magnéticos da ordem de 10 nm dispersos em um fluido de transporte (água, óleo, solventes orgânicos) [37]. 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. O ferrofluido possui a fluidez de uma solução homogênea, alta susceptibilidade magnética e é opticamente isotrópico na ausência de campos magnéticos externos.

Birrefringência óptica pode ser induzida nesses materiais através da aplicação de campos magnéticos externos e campos de superfície [38,39]. A aplicação de um campo magnético externo induz uma anisotropia (birrefringência) no fluido, a qual ocorre devido à orientação dos momentos magnéticos dos grãos na direção do campo. Quando o campo é removido, os momentos magnéticos dos grãos voltam à configuração aleatória. Como os grãos são monodomínios e suficientemente pequenos, eles são superparamagnéticos [36]. A magnetização do ferrofluido responde imediatamente às mudanças na direção do campo magnético aplicado e 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. Assim, podemos precisamente posicionar e controlar os momentos magnéticos dos grãos com a aplicação de um campo magnético externo.

Dependendo de como a obtenção do ferrofluido é feita, podemos classificá-lo em dois tipos: os surfactados (SFF) e os iônicos (IFF) [36,37]. Neste trabalho usamos os SFF que são obtidos com grãos de magnetita (Fe_3O_4) ou maguemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$), envolvidos por uma camada de moléculas anfifílicas (como o ácido oleico, aerosol AOT) chamada de surfactante. As moléculas anfifílicas apresentam em sua estrutura molecular uma parte polar e outra apolar que impedem a agregação desses grãos. O balanço entre a repulsão estérica e as interações atrativas de Van der Waals é responsável pela estabilidade coloidal do sistema. No caso dos IFF, os grãos são carregados eletricamente, não possuindo o revestimento de surfactante. A repulsão eletrostática impede a agregação dos grãos.

1.4 Ferrogéis

Outro material que tem recebido considerável atenção são os chamados ferrogéis [40,41], que são elastômeros nos quais partículas magnéticas são incorporadas [42]. A confecção desses materiais pode ser feita de diferentes maneiras, misturando a solução polimérica e o sol magnético e produzindo-se, em seguida, a polimerização ou incorporando as partículas magnéticas durante ou após o processo de ligações cruzadas. A introdução das partículas magnéticas na matriz elastomérica também pode ser feita através da inflação do elastômero com um solvente apropriado onde as partículas magnéticas estejam e, em seguida, evaporar o solvente [43].

Devido a introdução das partículas magnéticas na matriz elastomérica, esse material é superparamagnético e apresenta uma grande resposta elástica quando submetido a um campo magnético.

Os ferrogéis quando feitos na ausência de campos externos são isotrópicos [44,45]. A anisotropia [45] nesses materiais pode ser induzida através da preparação do ferrogel na presença de um campo magnético uniforme, o qual orienta os momentos magnéticos dos grãos em sua direção [46]. Aplicando um campo magnético inhomogêneo podemos induzir alongação, contração e curvatura do material elástico [47]. Outra forma de induzir anisotropia é através da aplicação de uma tensão mecânica (estiramento) [43,48]. Temos como exemplo, os elastômeros de PU/PBDO puros e dopados com ferrofluido (ferrogel isotrópico) os quais, quando submetidos a um estiramento, apresentam uma diferença de fase óptica. Esta difer-

ença de fase gera uma birrefringência óptica que tem comportamento linear em função da deformação e do aumento da concentração de ferrofluido [43, 48].

Até o momento, nenhum estudo foi realizado com os elastômeros de PU/PBDO quando as partículas magnéticas são orientadas dentro da matriz elastomérica através da aplicação de um campo magnético externo. Feita a orientação das nanopartículas, podemos estudar seu comportamento óptico e mecânico através de medidas de microscopia óptica, AFM ou MFM, de birrefringência óptica para verificar se a birrefringência ainda vai apresentar comportamento linear em função da deformação e ensaios de tensão versus deformação para verificar se a orientação das nanopartículas torna o filme menos ou mais flexível e/ou resistente. Também não foi realizada nenhuma medida de RMN para estudar o comportamento das interações inter e intra-moleculares que podem ser afetadas pelas nanopartículas quando orientadas ou não dentro da matriz elastomérica. Outro estudo interessante que pode ser feito com os polímeros de PU e PBDO, é a confecção de ferrogéis esféricos e elipsoidais e provocar deformações com a presença de um campo magnético externo.

1.5 Objetivos

Este trabalho visa o estudo de elastômeros não líquido cristalinos de uretano/uréia (PU/PBDO) e elastômeros líquido cristalinos de acetoxipropilcelulose (APC). Serão investigadas as principais diferenças entre eles, em particular suas propriedades mecânicas, ópticas e estruturais. No caso dos elastômeros não líquido cristalinos de PU/PBDO, utilizamos a concentração relativa em massa de PU e PBDO igual a 60/40 e massa molecular de PU igual a 6000 g/mol, sem e com grãos magnéticos incorporados na matriz elastomérica. Utilizamos a concentração relativa em massa de PU e PBDO igual a 60/40 pois para esta concentração temos garantia de que ocorreram ligações uretano entre os segmentos de PU e PBDO e ligações uréia entre dois segmentos de PU durante a síntese do filme de elastômero [12]. Será aplicado um campo magnético homogêneo durante o processo de síntese de algumas amostras dopadas com o intuito de orientar os momentos magnéticos das nanopartículas na direção paralela ou perpendicular à direção de cisalhamento do filme de elastômero. Investigaremos quais alterações as nanopartículas podem causar no comportamento das estrias observados na textura destes filmes quando expostos à radiação ultravioleta (UV). As superfícies de

algumas amostras com e sem as nanopartículas serão irradiadas com luz UV e observaremos suas texturas antes, durante e após a aplicação de uma tensão mecânica. O papel dos grãos magnéticos na matriz elastomérica e seus efeitos nas propriedades físicas desse material serão investigados através da análise do tempo de relaxação spin-rede (T_1), obtido com a técnica de ressonância magnética nuclear convencional e de campo cíclico rápido. As propriedades mecânicas serão obtidas através de ensaios de tensão \times deformação. Utilizaremos a técnica de difração de raios X para fazer as análises estruturais, de microscopia óptica, de força atômica e de força magnética para fazer as análises das texturas dos diferentes filmes.

Para os elastômeros líquido cristalinos de acetoxipropilcelulose (APC) seu comportamento estrutural e óptico antes, durante e após sofrer diferentes estiramentos será investigado através da técnica de difração de raios X, birrefringência e microscopia óptica, e suas propriedades mecânicas serão obtidas através de ensaios de tensão \times deformação. Este filme, assim como o filme estudado na referência [28], possuem como principal componente a APC. Porém, durante sua síntese, foi utilizada uma quantidade menor de agente reticulante (1,6 - hexametileno diisocianato) que proporcionará mudanças significativas na estrutura da matriz elastomérica as quais não foram investigadas anteriormente [28].

Esta tese está organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 é feita uma introdução à ressonância magnética nuclear e aos modelos teóricos que descrevem a dinâmica molecular de polímeros.

No capítulo 3 é feita uma introdução à técnica da birrefringência óptica.

No capítulo 4 estão descritas as diferentes técnicas experimentais para caracterização dos materiais em estudo tais como difração de raios X, ressonância magnética convencional e de campo cíclico rápido, ensaios de tensão \times deformação, absorção óptica, microscopia óptica de luz polarizada, microscopia de força atômica e magnética e por fim birrefringência óptica.

No capítulo 5 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 6 são apresentados os resultados obtidos e discussões.

No capítulo 7 encontram-se as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Introdução à Ressonância Magnética Nuclear e Modelos Teóricos

2.1 Introdução à Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é um fenômeno que pode ser observado em isótopos com spin total $I \neq 0$. Isso só não ocorre para isótopos com número par de prótons e nêutrons, como o ^{12}C e o ^{16}O .

Se um núcleo é submetido a um forte campo de indução magnética (\vec{B}_0), o seu momento magnético, $\vec{\mu}$, tende a se alinhar com o campo \vec{B}_0 , o que é acompanhado de mudanças energéticas. O $\vec{\mu}$ não se coloca totalmente paralelo ao \vec{B}_0 , mas sofre um movimento de precessão. Esta precessão, chamada de precessão de Larmor, tem uma frequência angular ω_0 e uma frequência ν_0 que estão relacionadas por $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0$. O momento magnético $\vec{\mu}$ está relacionado ao spin nuclear por $\mu = h\gamma I/2\pi$. A energia de interação entre o campo externo, \vec{B}_0 , e o momento magnético é $U = -(h/2\pi)\gamma B_0 m_I$, onde γ é a razão giromagnética constante para cada isótopo, m_I é o número quântico magnético e h é a constante de Planck.

Para átomos como ^1H e ^{13}C que apresentam $I = 1/2$, existem dois números quânticos $1/2$ e $-1/2$, que representam as duas orientações possíveis dos spins desses núcleos na presença de um campo magnético. Para detectar este desdobramento de energia, deve-se aplicar um campo de indução magnética B_1 com frequência ν_0 . Assim, ocorre uma absorção de energia que é o fenômeno de ressonância.

A absorção de energia afeta as populações dos estados de spin e este efeito é compensado

pela relaxação do spin nuclear voltando a seu estado de equilíbrio térmico com o meio que o rodeia, a rede.

O princípio de base da espectroscopia de RMN consiste no estudo da absorção e /ou reemissão seletiva da energia eletromagnética num sistema de spins nucleares previamente excitado [49]. A faixa de frequências utilizadas em RMN estende-se das poucas centenas de hertz (Hz) às centenas de megahertz (MHz).

Do estudo dos observáveis macroscópicos do sistema considerado podemos obter dois tipos de informações conforme se considera a situação estática ou a evolução temporal [49]. Assim, dos espectros de absorção obtêm-se informações sobre a ordem molecular orientacional e estrutura molecular, enquanto que da evolução temporal dos observáveis macroscópicos após a absorção de energia por parte do sistema de spins nucleares, pode-se estudar a dinâmica molecular [49]. Neste trabalho estudamos apenas o segundo caso que usualmente é designado de Relaxação Magnética Nuclear.

Em geral numa amostra é possível encontrar vários sistemas de spins nucleares de utilização possível em estudos de relaxação magnética nuclear: ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{19}F , ^{14}N , entre outros. No entanto os núcleos de hidrogênio e deutério são os mais utilizados.

Numa amostra imersa num campo magnético estático \vec{H}_0 , um sistema de N spins $I > 0$ em equilíbrio distribui-se segundo a lei de Boltzman pelos diferentes níveis de energia com uma magnetização total dada pela lei de Curie [50, 51]

$$\vec{M} = \frac{N\gamma_I^2\hbar^2 I(I+1)\vec{H}_0}{3\kappa_B T_I}, \quad (2.1)$$

em que $\kappa_B T_I$ é a energia térmica associada ao sistema de spins I e $\gamma_I^2\hbar$ é o momento magnético elementar.

Nessa amostra o sistema de spins não se encontra isolado mas sim imerso num outro sistema mais complexo, usualmente designado por rede, e que se supõe conter um grande número de graus de liberdade. Pode desta forma ser considerado como um banho térmico no qual se encontra o sistema de spins a se estudar. Na situação de equilíbrio termodinâmico a temperatura do sistema de spins é igual à temperatura da rede, T , ou seja, igual à temperatura da amostra.

Quanticamente podemos caracterizar estes sistemas em contato térmico escrevendo o seu Hamiltoniano H da seguinte forma

$$H(t) = H_S + H_{SR} + H_R, \quad (2.2)$$

em que H_S , H_{SR} e H_R representam o sistema de spins, a interação spins-rede e a rede.

O sistema de spins, após ter absorvido energia, evolui no tempo de forma a atingir o equilíbrio com o meio que o rodeia. Os processos de distribuição e liberação de energia, designados por processos de relaxação, são caracterizados pelo tempo de relaxação spin-rede (T_1) e tempo de relaxação spin-spin (T_2) [49–51].

O tempo de relaxação T_1 é causado por diferentes tipos de acoplamentos como dipolar e quadrupolar que usualmente não podem ser obtidos individualmente. O acoplamento por interação dipolar pode se dar entre os mesmos ou diferentes isótopos. Se considerarmos a interação dipolar entre dois spins $\frac{1}{2}$, tais como dois prótons ^1H , há duas possíveis contribuições que são as interações intermoleculares e intramolecular. Interações intermoleculares são as que ocorrem entre moléculas enquanto que as interações intramolecular são as que ocorrem em uma mesma molécula. Flutuações dessas interações causam relaxações que incluem movimento de rotação e/ou translação das moléculas. O acoplamento quadrupolar é aquele do núcleo (quadrupolar) que é afetado por mudanças locais do gradiente de campo elétrico devido à reorientação molecular ou vibração da rede. O acoplamento dipolar é dominante na relaxação de prótons enquanto que o acoplamento quadrupolar é dominante em deutérios. Ambos os processos de relaxação nos permitem distinguir contribuições das interações intra- e inter-moleculares de moléculas de mesma espécie. Neste trabalho vamos estudar apenas T_1 de prótons, isto é, as interações dipolares.

Numa experiência de RMN é o comportamento da magnetização macroscópica que nos permite estudar a evolução do sistema de spins para o equilíbrio. A evolução no tempo da magnetização é representada pelas equações de Bloch [49–51]

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times (\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)) - \frac{\vec{M}_\perp}{T_2(B_0, T)} - \frac{[\vec{M}_\parallel - \vec{M}_{\parallel eq}(B_0)]}{T_1(B_0, T)}, \quad (2.3)$$

em que γ é a constante giromagnética do núcleo considerado, \vec{B}_0 é o campo de indução magnética estático designado por campo Zeeman, $\vec{B}_1(t)$ é um campo de indução magnética variável no tempo tal que $B_1 \ll B_0$. \vec{M}_\perp e \vec{M}_\parallel são as componentes da magnetização segundo

as direções perpendicular e paralela a \vec{B}_0 , respectivamente. T_1 e T_2 são os tempos descritos anteriormente para a dada indução magnética B_0 e temperatura da amostra T .

Verifica-se que para o estudo das trocas de energia entre o sistema de spins e a rede interessa conhecer a evolução no tempo da componente $\vec{M}_{\parallel}(t)$, evolução essa caracterizada pelo tempo de relaxação spin-rede T_1 [49–51].

2.2 Modelos Teóricos para Polímeros

No que diz respeito à massa molecular M_W , a dinâmica de polímeros é dividida em dois diferentes grupos [52]. O modelo de Rouse é usado para descrever a dinâmica de cadeias poliméricas quando $M_W < M_C$, onde M_C é a massa molecular crítica que equivale à massa molecular na qual o emaranhamento entre as moléculas começa a exercer um efeito significativo na viscosidade [2, 53, 54]. Isto é, até um valor crítico de M_W a viscosidade (η_0) está relacionada com a massa molecular por $\eta_0 \sim M_W^P$, para $P = 1$. Para o caso em que $M_W > M_C$, P pode variar entre 3,4 e 3,5 e o formalismo renormalizado de Rouse é aplicado.

Em termos da dinâmica do polímero, a menor escala de comprimento utilizada para descrever o movimento é o chamado segmento de Kuhn. O comprimento do segmento de Kuhn b é o comprimento mínimo entre dois pontos de um polímero que são essencialmente não correlacionados.

2.2.1 Dinâmica de Rouse ($M_W < M_C$)

O Modelo de Rouse considera a dinâmica das cadeias em termos de uma série de contas conectadas por molas como mostra a Figura 2.1. As contas representam os segmentos das cadeias conectados por molas com massa desprezível. A cadeia está em um meio viscoso e homogêneo. Este modelo é aplicado para o caso em que $M_W < M_C$ onde os efeitos de entrelaçamento não estão presentes. O tempo de relaxação spin-rede T_1 na frequência de Larmor é dado por [55]:

$$T_1 = -\frac{a}{\tau_S \ln(\omega\tau_S)} \quad (\omega\tau_S \ll 1), \quad (2.4)$$

onde a é uma constante de tempo em s^2 e τ_S é o tempo de reorientação dos segmentos de Kuhn, isto é, a constante de tempo para movimentos locais ocorridos dentro dos segmentos

de Kuhn dado por

$$\tau_S = \frac{b^2 \zeta}{3\pi^2 k_B T}, \quad (2.5)$$

onde ζ é o coeficiente de fricção e $k_B T$ é a energia térmica.

A equação 2.4 reflete diretamente os modos das cadeias de Rouse que podem ser detectados pelo relaxômetro de campo cíclico. Nesse sistema é esperado que os modos das cadeias sejam independentes de M_W e governados pela dispersão do tempo de relaxação T_1 .

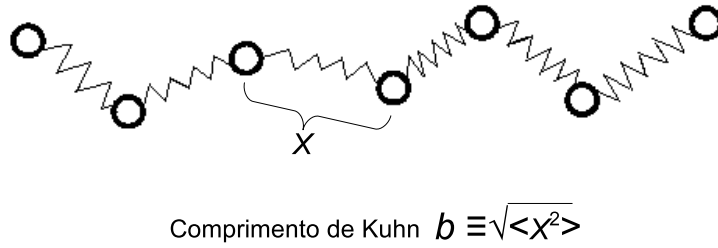


Figura 2.1: Esquema do modelo de Rouse para a dinâmica das cadeias poliméricas. A conta representa os segmentos das cadeias que são conectadas por molas de massa desprezível.

Estudos experimentais da dinâmica de Rouse obtidos a partir de polímero em gel com $M_W < M_C$ foram relatados na literatura [55–57]. Verificou-se que o tempo de reorientação segmentar τ_S encontrado para T_1 , com pequena dependência com a temperatura, está em acordo com a equação 2.4. A massa molecular crítico M_C do polímero em gel é deslocado para valores mais elevados quando adicionamos mais solvente nesses polímeros [52].

2.2.2 Dinâmica de polímeros entrelaçados ($M_W > M_C$)

Polímeros entrelaçados (ou emaranhados) são polímeros para os quais o movimento das cadeias moleculares são limitados por restrições topológicas de cadeias vizinhas como resultado da sua conformação espacial aleatória (Figura 2.2). Este modelo é chamado de formalismo renormalizado de Rouse [52] usado para estudar a dinâmica molecular de várias espécies de polímeros em gel, solução e reticulado no caso em que $\tau > \tau_S$. Para esse sistema também é esperado que os modos das cadeias sejam independentes de M_W e governados pela dispersão do tempo de relaxação T_1 para intervalos de frequência de 10^2 a 10^9 Hz, que podem ser investigados pelo relaxômetro de campo cíclico.

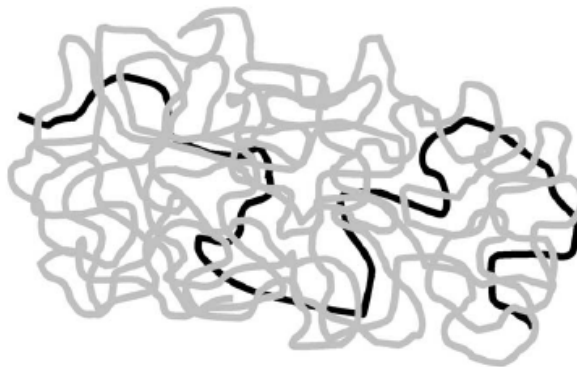


Figura 2.2: Esquema de uma cadeia de polímero (linha preta) entrelaçado por uma matriz de cadeias vizinhas (linhas cinzas).

Neste modelo o tempo de relaxação T_1 , na frequência de Larmor, é descrito pela lei de potência dada por [52, 58]:

$$T_1 \propto \begin{cases} M_W^0 \nu^{0,5} & \text{(região I)} \\ M_W^0 \nu^{0,25} & \text{(região II)} \\ M_W^0 \nu^{0,45} & \text{(região III)}. \end{cases} \quad (2.6)$$

As três dispersões de relaxação de prótons dadas pelas regiões I (movimentos rápidos), II e III (movimentos lentos) aparecem na sequência de alta para baixa frequência ou de baixa para alta temperatura. De fato, a teoria que preve as leis de potência dadas pela equação 2.6 proporciona uma perfeita explicação dos perfis da dispersão obtidos nas regiões I e II, enquanto que a região III é devida às interações dipolares dos inter-segmentos (Figura 2.3).

Por investigação dos perfis das dispersões do tempo de relaxação T_1 de prótons e dêuterons, o papel das diferentes interações dos spins pode ser identificado [52, 59]. Verificou-se que as regiões I, II e III poderão ser distinguidas por experimentos com prótons que foram influenciados por interações dipolar inter e intra-moleculares (ou segmentos). A região III não foi observada em experimentos com deutérios, que identificam interações quadrupolares intra-moleculares.

Interações dipolares inter-segmentos tendem a interagir mais lentamente do que os acoplamentos intra-segmentos. A razão é que as interações dipolares inter-segmentos são de diferentes segmentos ou até mesmo diferentes cadeias e o seu tempo de interação é governado por movimentos Brownianos translacionais de todas as moléculas em distâncias apreciavel-

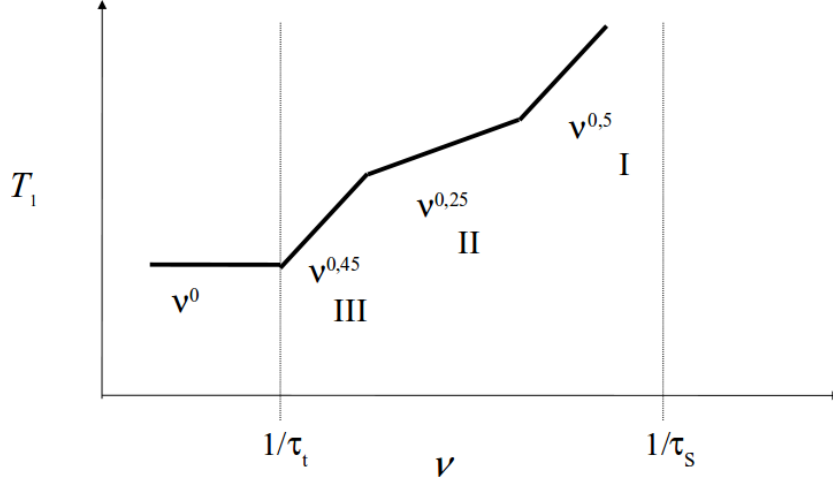


Figura 2.3: Esquema da dispersão de T_1 (escala dilogarítmica) para a dinâmica molecular de polímeros entrelaçados de acordo com a equação 2.6 e o platô previsto para intervalos de tempo (τ_t) cuja frequência é inferior a 10^2 Hz [52].

mente maiores que as dimensões da molécula, enquanto que as interações dipolares intra-segmentos variam como consequência da reorientação dos segmentos e mudança conformacional [52]. Neste caso, a dispersão do tempo de relaxação T_1 devido às interações dipolares inter-segmentos pode ser observada em frequências muito baixas. Por exemplo, ela pode ser observada a partir da região III.

Assim, as regiões I e II (equação 2.6) são dominadas por interações de spin intra-segmentos originadas das interações dipolo-dipolo (^1H) ou acoplamento quadripolar (^2H), enquanto que a região III é dominada pelas interações inter-segmentos que são exclusivamente de natureza dipolar [52, 59].

A previsão teórica para o tempo de relaxação T_1 obtida a partir de interações dipolares é consequentemente composta pela soma das interações inter- e intramolecular como [52]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1inter}} + \frac{1}{T_{1intra}}. \quad (2.7)$$

Capítulo 3

Birrefringência Óptica

3.1 Materiais Birrefringentes

Materiais homogêneos podem ser classificados como isotrópicos ou anisotrópicos. Os materiais isotrópicos possuem as mesmas propriedades ópticas em qualquer direção do espaço. Isto ocorre devido a interação da onda eletromagnética com o meio ser igualmente observada em qualquer região do material, pois a velocidade propagação da onda é a mesma em qualquer direção e, portanto, apresenta somente um índice de refração. Nos materiais anisotrópicos, sua interação com as ondas eletromagnéticas depende da orientação relativa do campo elétrico e dos eixos de simetria do meio. Estes materiais apresentam uma anisotropia nos índices de refração devido a velocidade de propagação da onda, a qual depende da direção de incidência da luz em relação ao eixo óptico, ser diferente em cada direção. Por isso, estes materiais são chamados de birrefringentes.

Materiais cristalinos caracterizam-se pelo arranjo repetitivo de átomos, moléculas e aglomerados de moléculas e, já que não possuem uma simetria isotrópica, as frequências naturais de vibração dos elétrons não são iguais em todas as direções do meio, ou seja, as forças restauradoras que agem sobre os elétrons são distintas para as diferentes direções. Isto significa que, dependendo da direção de incidência da onda eletromagnética, o campo elétrico oscilante faz com que os elétrons do meio vibrem de maneira diferente.

Os cristais podem ser classificados como uniaxiais e biaxiais [61, 62]. Os seus eixos de simetria determinam os eixos ópticos, que não são necessariamente ortogonais. Os cristais uniaxiais apresentam apenas um eixo de simetria de ordem infinita e dois índices de refração

distintos, enquanto que, os biaxiais apresentam dois eixos ópticos e possuem três índices de refração distintos. Exemplos de materiais uniaxiais são a calcita, elastômeros (quando submetidos a um esforço mecânico), alguns cristais líquidos e elastômeros líquido cristalinos.

Um feixe de luz quando incide em um material birrefringente uniaxial separa-se em dois raios plano-polarizados. Estes raios emergentes são denominados de raio ordinário e raio extraordinário, mas apenas o raio ordinário obedece a Lei de Snell. O raio ordinário é representado por uma onda com frente de onda esférica e o extraordinário é representado por uma onda com frente de onda elipsoidal. A velocidade com que estas ondas se propagam é determinada pela orientação do campo elétrico da luz incidente no material. O campo elétrico da onda ordinária é sempre perpendicular ao eixo óptico e propaga-se com velocidade v_{\perp} em todas as direções. Enquanto que, o campo elétrico da onda extraordinária é sempre paralelo ao eixo óptico, e a onda se propaga com uma velocidade v_{\parallel} . Desta forma, os materiais uniaxiais possuem 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 origina 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 (e) e do comprimento de onda (λ):

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

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

O material é chamado uniaxial positivo, quando a velocidade de propagação da onda ordinária é maior que a da extraordinária, $v_{\perp} > v_{\parallel}$, pois a birrefringência $n_e - n_o$ é positiva. Mas, se $v_{\parallel} > v_{\perp}$, o cristal é chamado uniaxial negativo, portanto $n_e - n_o$ é negativo. Somente na direção do eixo óptico, qualquer onda com uma determinada frequência se propaga como se fosse em um meio opticamente isotrópico. Nos materiais biaxiais a birrefringência é medida pela diferença entre o maior e o menor dos índices de refração.

A medida da birrefringência é bastante utilizada na identificação de transições de fase, determinação de temperaturas de transição e, até mesmo, identificação da ordem da transição em cristais líquidos. Em cristais líquidos liotrópicos [63] e elastômeros líquido cristalinos [64], a birrefringência pode ser associada ao parâmetro de ordem [64], o qual está relacionado à distribuição de orientações dos constituintes básicos do material em torno de uma direção

média. Diferentes dos elastômeros líquido cristalinos que possuem grupos mesogênicos ligados à cadeia principal ou pendurados na cadeia lateral [65,66], os elastômeros de PU/PBDO não apresentam grupos mesogênicos e a origem da birrefringência está relacionada ao ordenamento das cadeias dos polímeros. 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.

3.2 Elementos Ópticos

Diferentemente dos polarizadores, que são dispositivos utilizados na obtenção de luz polarizada a partir de luz não polarizada, os retardadores são outra classe de elementos ópticos que servem para alterar o estado de polarização da luz incidente. Os retardadores possuem seus átomos organizados de tal forma que podem introduzir uma diferença de fase na propagação dos feixes extraordinário e ordinário, alterando portanto o estado de propagação da luz. As placas de onda, que podem ser constituídas de quartzo, mica ou polímeros orgânicos, são exemplos desses tipos de dispositivos. Também podemos alterar o estado de propagação da luz num meio material através de influências externas como forças mecânicas, campos elétricos ou magnéticos. Os dispositivos que apresentam estas funções são chamados de moduladores ópticos.

A transformação da onda por estes dispositivos pode ser descrito matematicamente por uma matriz 2 x 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. Quando a onda passa por uma série de elementos ópticos representados pelas matrizes A_1, A_2, \dots, A_n , então

$$E = A_n \dots A_2 A_1 E_0. \tag{3.1}$$

Essas matrizes devem ser aplicadas na sequência correta, pois não comutam. A onda que emerge do primeiro elemento óptico da série é $A_1 E_0$; depois de passar pelo segundo

elemento, transforma-se em $A_2A_1E_0$, e assim sucessivamente. Estamos considerando que os elementos ópticos estão no plano x-y e a onda se propaga ao longo do eixo z incidindo perpendicularmente a eles. A Tabela 3.1 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 [61].

Tabela 3.1: 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° | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{pmatrix}$ |

A expressão geral da transmitância em função do tempo 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, é dada por [67]:

$$I = \frac{K}{2}[1 - \cos(B)\cos(\delta) + \sin(B)\sin(\delta)], \quad (3.2)$$

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, $B = 0$. Assim, a Eq. 3.2 se reduz a

$$I = \frac{K}{2}[1 - \cos(A_0 \cos \omega t)]. \quad (3.3)$$

Em muitas aplicações, usa-se a Eq. 3.2 desenvolvida em série de Fourier, logo

$$I = K[1 - \cos(B)J_0(A_0) + 2\sin(B)J_1(A_0)\cos(\omega t) + 2\cos(B)J_2(A_0)\cos(2\omega t) + \dots], \quad (3.4)$$

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 DC, são dadas por [67]:

$$\begin{aligned} I_{DC} &= K[1 - \cos(B)J_0(A_0)], \\ I_{1\omega} &= 2K\sin(B)J_1(A_0)\cos(\omega t), \\ I_{2\omega} &= 2K\cos(B)J_2(A_0)\cos(2\omega t). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Note que, $J_0(A_0) \approx 0$ para $A_0 = 2,407$ rad. Podemos utilizar um amplificador *lock-in* para detectar essas harmônicas. Mas, 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_{DC} , então

$$\begin{aligned} R_{1\omega} &= \sqrt{2}\sin(B)J_1(A_0), \\ R_{2\omega} &= \sqrt{2}\cos(B)J_2(A_0), \end{aligned} \quad (3.6)$$

onde $R_{\alpha\omega} = I_{\alpha\omega} / I_{DC}$, $\alpha = 1, 2$. Para $B = 0$, temos apenas

$$R_{2\omega} = \sqrt{2}J_2(A_0). \quad (3.7)$$

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

$$\begin{aligned} I &= K[1 - \cos(B)J_0(A_0) + 2\sin(B)J_1(A_0)\sin(\omega t + \varphi_1) + \\ &\quad 2\cos(B)J_2(A_0)\sin(2\omega t + \varphi_2) + \dots], \end{aligned} \quad (3.8)$$

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 4.8), o qual tem vários elementos ópticos, o campo elétrico que incide no fotodetector é escrito (ver Tabela 3.1) da seguinte forma:

$$E = \frac{E_0}{4} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{pmatrix} M \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + e^{j\delta} & 1 - e^{j\delta} \\ 1 - e^{j\delta} & 1 + e^{j\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

onde M é a matriz de efeito óptico da amostra cuja direção do eixo óptico e diferença de fase, no plano x-y, são desconhecidas. Esta matriz é escrita da seguinte forma (Apêndice A):

$$M = \begin{pmatrix} \cos^2(\gamma) + e^{j\psi} \sin^2(\gamma) & (1 - e^{j\psi}) \sin(\gamma) \cos(\gamma) \\ (1 - e^{j\psi}) \sin(\gamma) \cos(\gamma) & \sin^2(\gamma) + e^{j\psi} \cos^2(\gamma) \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

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 $I = E^* \cdot E$ [68], usando a Eq. 3.9, para $A_0 = 2,047$ rad (ajustado no PEM), $B = 0$ e uma diferença de fase φ_n , para $n = 1, 2, \dots$, temos:

$$I = \left[\frac{E_0^2}{2} - E_0^2 J_1(A_0) \sin(\psi) \cos(2\gamma) \sin(\omega t + \varphi_1) + E_0^2 J_2(A_0) \sin(\psi) \sin(2\gamma) \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots \right], \quad (3.11)$$

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

$$\begin{aligned} I_{DC} &= \frac{E_0^2}{2}, \\ I_{1\omega} &= -E_0^2 J_1(A_0) \sin(\psi) \cos(2\gamma) \sin(\omega t + \varphi_1), \\ I_{2\omega} &= E_0^2 J_2(A_0) \sin(\psi) \sin(2\gamma) \cos(2\omega t + \varphi_2). \end{aligned} \quad (3.12)$$

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:

$$\begin{aligned}
\psi &= \arcsin\left(\frac{R_{2\omega}}{\sqrt{2}J_2(A_0)\sin(2\gamma)}\right), \\
\psi &= \arcsin\left(\frac{R_{1\omega}}{\sqrt{2}J_1(A_0)\cos(2\gamma)}\right), \\
\gamma &= \frac{1}{2}\arctg\left(\frac{J_1(A_0)R_{2\omega}}{J_2(A_0)R_{1\omega}}\right).
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Tabela 3.2: Regra para a determinação do ângulo (γ) entre o eixo óptico de uma amostra e o eixo x.

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

Note que a expressão para γ só fornece valores de ângulos que vão de 0^0 a 45^0 . Então, para obtermos γ devemos considerar os sinais das fases medidas no *lock-in* de acordo com as regras mostradas na Tabela 3.2, em que α é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{2}\arctg\left(\frac{J_1(A_0)R_{2\omega}}{J_2(A_0)R_{1\omega}}\right), \tag{3.14}$$

onde $R_{1\omega}$ e $R_{2\omega}$ são as razões em RMS das intensidades da primeira e segunda harmônicas divididas por I_{DC} . No primeiro quadrante, como as fases são negativas, devemos somar α a 0^0 ; no segundo, a fase da 1ª harmônica é positiva e a da 2ª 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 1ª harmônica é negativa e a da 2ª é positiva, então subtraímos α de 180^0 . Assim, a Tabela 3.2 nos possibilita determinar o quadrante onde se localiza o eixo óptico de qualquer amostra.

Obtendo γ e ψ podemos calcular o valor da birrefringência da amostra a partir da relação $\psi = \frac{2\pi e}{\lambda}\Delta n$, onde e é a espessura da amostra.

Capítulo 4

Técnicas Experimentais

4.1 Difração de Raios X

De maneira geral as propriedades de um sólido cristalino se relacionam com a sua estrutura cristalográfica. A técnica mais comum usada para a determinação destas estruturas (distâncias interplanares e parâmetro de rede) é a difração de raios X. Esta radiação possui um comprimento de onda da ordem de alguns Ângstrons, da mesma ordem do espaçamento entre os átomos de um cristal.

Bragg, em 1913, deu uma explicação simples para a difração de raios X por cristais [69]. Ele imaginou que a radiação era refletida specularmente por planos atômicos (Figura 4.1).

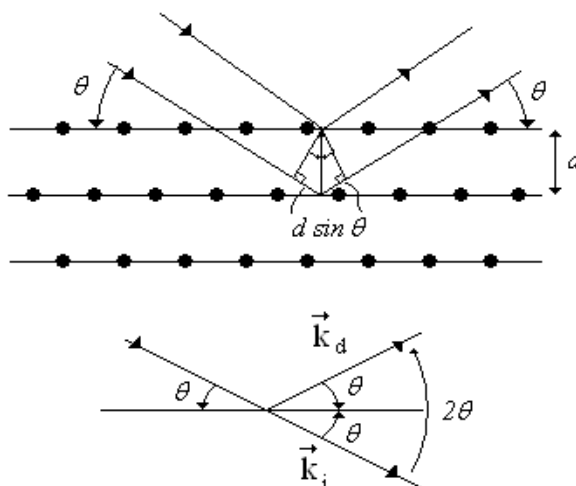


Figura 4.1: Planos cristalográficos.

A condição para que haja uma interferência construtiva entre as ondas da radiação espalhada é dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (4.1)$$

onde 2θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o feixe difratado, d corresponde à distância interplanar do cristal, λ o comprimento de onda da radiação incidente e n é a ordem da difração.

Sabendo que o vetor de esplanhamento \vec{q} e seu módulo são dados por

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\hat{k}_d - \hat{k}_i), \quad (4.2)$$

$$q \equiv \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}, \quad (4.3)$$

podemos escrever a lei de Bragg da seguinte forma

$$q = n\frac{2\pi}{d}. \quad (4.4)$$

Medindo a largura (W) da curva de difração (intensidade difratada em função de 2θ) para uma intensidade que é igual a metade da intensidade máxima podemos estimar o comprimento de correlação (D) através da fórmula de Scherrer [69] dada por:

$$D = nd = \frac{\lambda}{W\cos\theta}, W(rad). \quad (4.5)$$

Além disso, da análise da intensidade difratada em função do ângulo azimutal, no plano $q_x - q_y$ do difratograma (perpendicular à direção de propagação do feixe incidente), podemos calcular o parâmetro de ordem orientacional (PO). Sabemos que a ordem orientacional é quantificada pela função de distribuição orientacional ($f(\beta)$), ao longo do eixo molecular relativo ao diretor, e o parâmetro de ordem orientacional(PO), definido como

$$PO_n = \int_0^{\pi/2} P_n(\cos\beta)f(\beta)d(\cos\beta), \quad (4.6)$$

onde $P_n(x)$ é o polinômio de Legendre de ordem n , β é o ângulo formado entre o eixo maior da molécula e a direção do diretor. Embora o parâmetro de ordem P_2 possa ser determinado por várias técnicas experimentais de ressonância e Raman, o mais importante $f(\beta)$ não pode ser medido diretamente. Uma solução analítica para este integrante foi obtida por Deutsch [70], a qual é escrita da seguinte forma:

$$PO = PO_2 = 1 - N^{-1} \frac{3}{2} \int_0^{\pi/2} I(\varphi) \{ \sin^2 \varphi + (\sin \varphi)(\cos^2 \varphi) \ln[(1 + \sin \varphi)/\cos \varphi] \} d\varphi, \quad (4.7)$$

onde o ângulo zero no limite de integração se refere a posição equatorial no plano x-y do difratograma e a constante de normalização N é definida como

$$N = \int_0^{\pi/2} f(\beta)(\sin \beta) d\beta = \int_0^{\pi/2} I(\varphi) d\varphi. \quad (4.8)$$

Nesta expressão o parâmetro de ordem é obtido a partir da integral sobre a intensidade medida $I(\varphi)$, onde φ é o ângulo azimutal no plano $q_x - q_y$ do difratograma. Este integrando é exatamente a diferença entre o método de Deutsch e os métodos empíricos usuais para calcular PO_n , onde $f(\beta)$ é simplesmente substituído pelo $I(\varphi)$ [71–75]. O método de Deutsch permite uma determinação precisa do $f(\beta)$, o qual é uma solução analítica exata da função $I(\varphi)$, e as quantidades derivadas dele, mesmo quando os dados da intensidade medida contêm erros grandes e / ou são escassos. Além disso, tem a vantagem de ter uma forma fechada da solução analítica e a capacidade de calcular um número de quantidades físicas significativas diretamente da intensidade medida. A partir destas considerações, acreditamos que é mais conveniente usar o método de Deutsch para o cálculo de PO .

Assim, utilizamos esta técnica para a determinação das distâncias características, comprimento de correlação e parâmetro de ordem orientacional da estrutura dos elastômeros de uretano/uréia (PU/PBDO) e dos filmes celulósicos com e sem estiramento. Foram realizadas exposições das amostras aos raios X usando a geometria de Laue por transmissão (Figura 4.2) utilizando o equipamento NanoStar da Bruker Instruments. As amostras são colocadas em uma câmara à vácuo, com um dispositivo que realiza estiramentos micrométricos. O sistema de colimação do feixe de raios X é composto por três *pinholes*. O primeiro (750 μm) é o *pinhole* divergente, o segundo (400 μm) é o de definição do feixe e o terceiro (1000 μm) é o *pinhole* anti-espalhamento, pois não deixa passar o espalhamento da borda do segundo *pinhole*. O colimador e o monocromador do feixe de raios X ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) é orientado perpendicularmente à superfície maior da amostra (eixo z do laboratório). A tensão e a corrente utilizada no gerador do tubo de raios X são de 40 kV e 30 mA, respectivamente. Os difratogramas foram registrados em uma placa fotosensível (*image plate*) e, em seguida, digitalizados e analisados. No caso de medidas de espalhamento a baixos ângulos (SAXS - *Small angle X-ray scattering*), os difratogramas são registrados através de um detector que

transmite os dados diretamente para o computador. A resolução experimental, obtida a partir da largura a meia altura do pico de Bragg de um cristal, é de aproximadamente $0,38 \pm 0,01$ graus (ou $0,027 \text{ \AA}^{-1}$). Este valor foi usado para corrigir a largura medida a meia altura dos picos de difração das amostras através da relação

$$W_R = \sqrt{W_M^2 - W_{RE}^2}, \quad (4.9)$$

onde W_R é a largura a meia altura real, W_M é o valor medido experimentalmente e W_{RE} é a resolução experimental. A temperatura dos experimentos foi fixada em 25°C . O comprimento L_0 é definido como o comprimento da amostra (em forma de filme fino retangular) não esticada e L é o comprimento sob estiramento. A deformação relativa é definido como $\Delta L/L_0$, onde $\Delta L = L - L_0$. No caso dos filmes de PU/PBDO os estiramentos foram realizados no domínio elástico com $\Delta L/L_0 \leq 0,25$. Os filmes celulósicos, após o seu último estiramento, foram relaxados e algumas medidas foram realizadas quando o filme (estendido) atingia determinados valores de deformação, obviamente menores do que o valor da deformação sofrida durante o máximo estiramento aplicado ao filme.

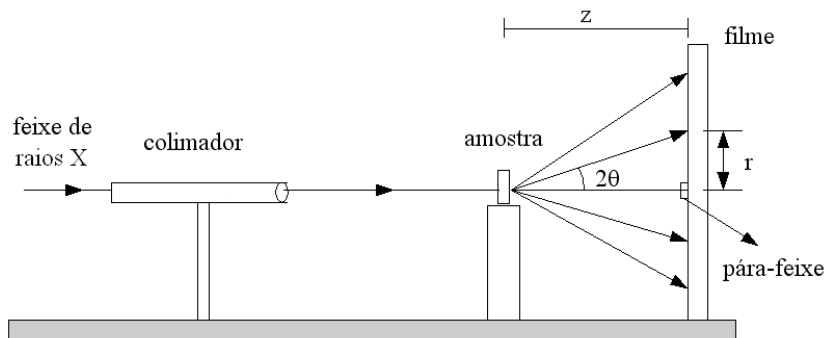


Figura 4.2: Geometria da câmera de Laue de transmissão.

4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Através da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) obtemos informações sobre a microestrutura dos elastômeros. Estas informações podem ser utilizadas para controle de qualidade durante a fabricação dos filmes, para estabelecer correlações de estrutura-propriedades ou para dados sobre o mecanismo de polimerização ou processo de modificação dos polímeros constituintes. Além de ajudar na determinação das sequências em copolímeros e o cálculo das razões de reatividade assim como a determinação de mecanismos de reação, esta técnica permite realizar estudos de polímeros tanto em solução, como em gel ou no estado sólido.

Para o estudo da dinâmica molecular é necessário determinar experimentalmente o tempo de relaxação spin-rede T_1 . Neste trabalho foram efetuadas sistematicamente medidas de T_1 variando a frequência de Larmor, a temperatura da amostra e o ângulo de orientação da amostra no campo magnético.

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear Convencional

Na técnica de RMN convencional o sistema em estudo é submetido a um campo de indução magnética estático \vec{B}_o que faz surgir uma magnetização M_z segundo a direção do campo magnético. Em seguida o sistema é excitado por pulsos de rádio-frequência ω com diferentes durações, nas condições de ressonância com a frequência de Larmor ν_L , segundo a equação:

$$\omega = \omega_L = 2\pi\nu_L = \gamma B_o, \quad (4.10)$$

onde γ é a razão giromagnética do núcleo considerado. Em nossos estudos consideramos a repetição da sequência de pulsos inversão/recuperação, constituída por dois pulsos de frequência apropriada, em que o primeiro tem uma duração duas vezes maior do que o segundo. Estes pulsos são aplicados ao sistema de spins com um intervalo de tempo variável τ entre eles cada vez maior (Figura 4.3). O primeiro pulso (π) tem sobre o sistema de spins o efeito de inverter o sentido da magnetização nuclear M_z paralela ao campo estático. Durante o intervalo de tempo τ a magnetização relaxa para o seu estado inicial e após um

segundo pulso de $\pi/2$, por rotação de 90° da magnetização, coloca-a no plano perpendicular à direção inicial, permitindo a determinação do valor da componente M_z no instante τ . O sinal de decaimento de precessão livre (FID - *Free Induction Decay*) resulta da evolução das componentes M_x e M_y ao longo do tempo até ao seu anulamento, verificando-se que o valor inicial de M_x (ou M_y) coincide com o valor $M_z(\tau)$ [49],

$$M_z = M_{z0}(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}}). \quad (4.11)$$

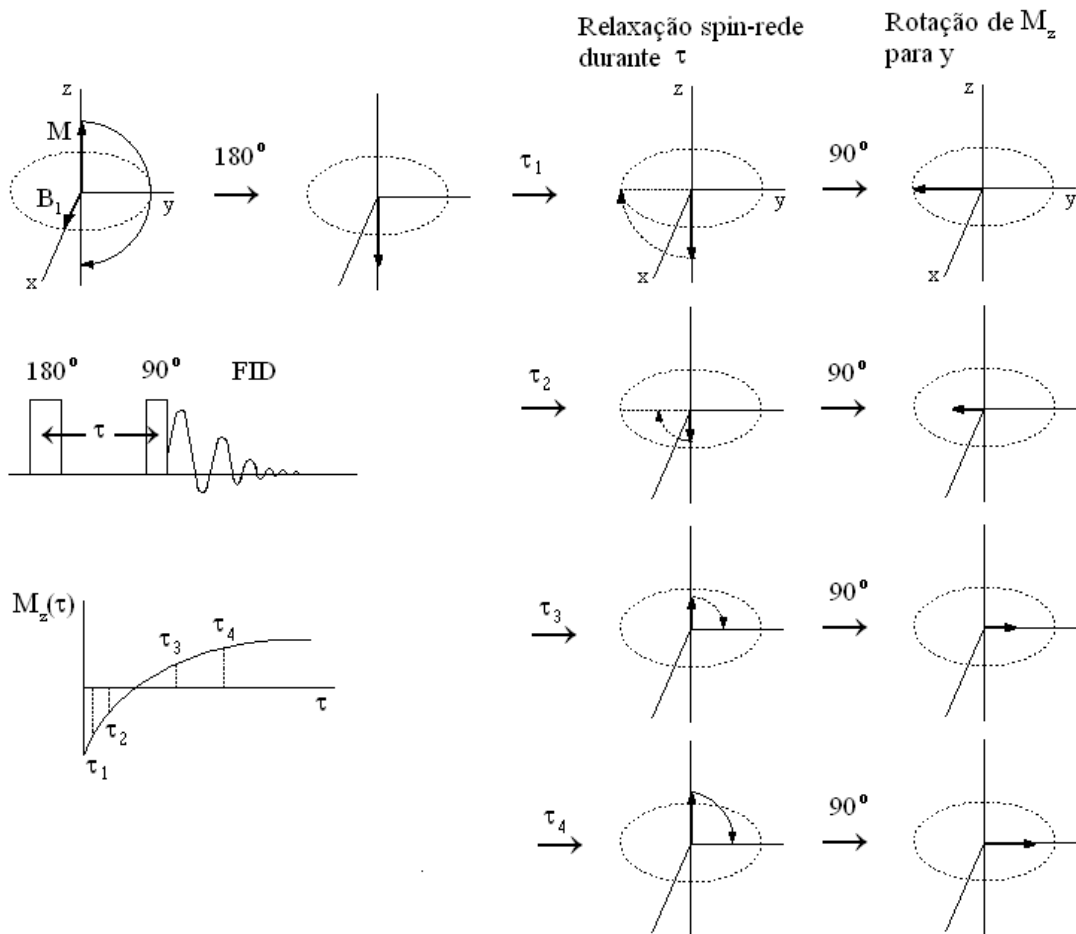


Figura 4.3: Esquema do procedimento para obtenção do tempo de relaxação spin-rede T_1 num espectrômetro convencional.

Fazendo medidas sucessivas, variando o intervalo de tempo τ , obtêm-se a evolução da magnetização longitudinal com o afastamento τ entre pulsos. O tempo de relaxação spin-rede T_1 obtém-se do ajuste da equação 4.11 aos resultados experimentais de $M_z(\tau)$.

A sequência de pulsos de rádio-frequência π e $\pi/2$ de inversão/recuperação é aplicada

sucessivamente variando-se ciclicamente as fases dos pulsos de modo a eliminar a componente contínua do sinal de ressonância.

O equipamento experimental de RMN contém um gerador dos pulsos de rádio-frequência $\vec{B}_1(t)$, fonte de corrente para o campo de indução magnética \vec{B}_0 , magneto, bobina de detecção e irradiação da rádio-frequência, receptor e sistema de aquisição e tratamento do sinal detectado (Figura 4.4).

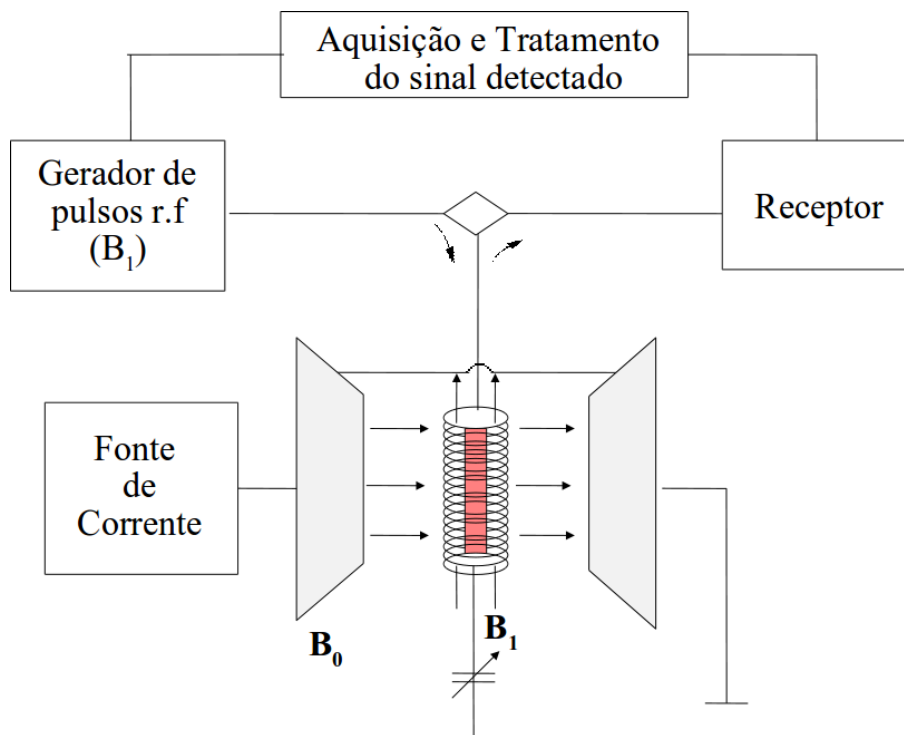


Figura 4.4: Esquema do aparato experimental do espectrômetro de RMN convencional.

Utilizamos o espectrômetro Bruker SXP/4-100 MHz de campo variável (0-2,1 T) do Laboratório de RMN do Grupo de Cristais Líquidos e Polímeros do Centro de Física da Matéria Condensada da Universidade de Lisboa.

4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Campo Cíclico Rápido

Nos espectrômetros convencionais (de altas frequências - 4 MHz a 100 MHz) utiliza-se a técnica de pulsos de inversão-recuperação, enquanto que, nos espectrômetros de campo cíclico (de baixas frequências - 10 kHz a 4 MHz) a técnica utilizada envolve a variação do campo magnético polarizador (comutação entre dois ou mais campos magnéticos) e pulsos de rádio-frequência. O espectrômetro de RMN de Campo Cíclico contém a mesma sequência de equipamentos descrita para o espectrômetro de RMN convencional, mas com campo de polarização e detecção de 0,21 T (correspondente à frequência de Larmor de 8,9 MHz) e a fonte utilizada inclui a possibilidade de comutação entre vários valores de corrente em tempos muito curtos ($\sim 2 - 3 \text{ ms}$), criando assim a possibilidade de submeter as amostras a diferentes campos magnéticos (Figura 4.5). Desta forma, o sistema de spins é sujeito a um campo magnético não estático que comuta entre dois valores pré-definidos em intervalos de tempo de $\sim 2 - 3 \text{ ms}$, submetendo a amostra a campos estáticos de diferentes valores de forma cíclica.

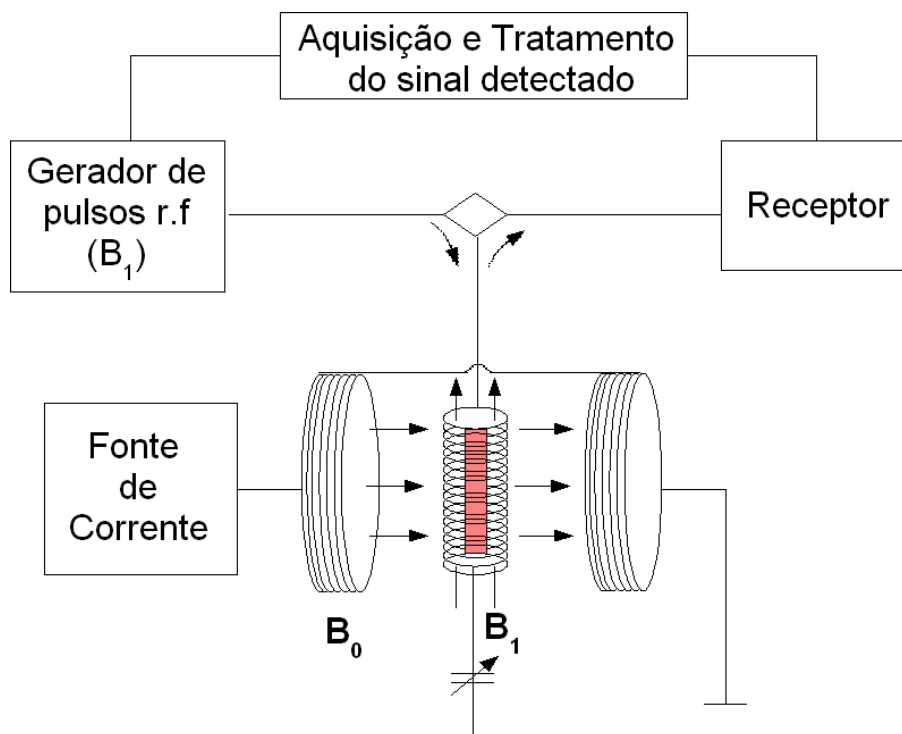


Figura 4.5: Esquema do aparato experimental do espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido.

Numa experiência para obtenção de T_1 , associado a um sistema de spins, o campo magnético aplicado evolui ao longo do tempo de acordo com a Figura 4.6. Inicialmente o sistema é submetido a um campo de polarização estático B_{0P} que induz uma magnetização longitudinal M_{0P} durante um intervalo de tempo t_P . Em seguida é comutado para o campo de evolução $B_{0E} < B_{0P}$ onde se mantém durante um intervalo de tempo t_E . Neste período, a magnetização evolui do valor M_{0P} para $M(t_E)$. Após o intervalo t_E , o campo é novamente comutado para o chamado campo de detecção B_{0D} (em geral $B_{0D} = B_{0P}$) com duração t_D . As transições entre os diferentes campos de indução (B_{0P} para B_{0E} e B_{0E} para B_{0D}), como dito anteriormente, são feitas em tempos da ordem de 2 a 3 ms, designados por t_{off} e t_{on} . Além do campo de indução magnética aplicado, temos que considerar a aplicação do pulso de detecção de rádio-frequência (de $\pi/2$) após a comutação B_{0E} para B_{0D} , nas condições de ressonância ($\nu = \gamma B_{0D}/2\pi$), para que a magnetização rode para o plano perpendicular ao campo magnético, obtendo-se o sinal de precessão livre (FID), cujo valor inicial coincide com $M(t_E)$. O valor de T_1 é obtido por ajustes de uma lei exponencial decrescente aos pares de valores de intensidade dos sinais de FID adquiridos em função da duração do período de evolução t_E , dada por [60]:

$$M_{\parallel} = M_z(t_E + t_{on}) = f_{on}(M_{eq})_P + \Delta M_{zon} - [(M_{eq})_P - (M_{eq})_E](1 - e^{-\frac{t_E}{T_{1E}}}), \quad (4.12)$$

em que f_{on} e ΔM_z são fatores instrumentais constantes para um determinado ciclo de medidas, correspondentes às perdas da magnetização na transição de B_{0E} para B_{0D} e que não constituem problema para a determinação do tempo de relaxação T_{1E} . Estes fatores só são relevantes caso as transições sejam muito rápidas, ou muito lentas, de acordo com as seguintes condições:

$$t_{on} + t_{off} \ll \min T_1(\vec{B}_0), \quad (4.13)$$

$$\frac{|\vec{B}_0 \times d\vec{B}_0/dt|}{B_0^2} \ll \gamma B_0 = \omega_L. \quad (4.14)$$

A condição (4.13) estabelece os limites para t_{on} e t_{off} por comparação com o tempo de relaxação, significando que a situação crítica ocorre quando o tempo de relaxação spin-rede se situa na gama dos milissegundos. Por outro lado, a condição (4.14) estabelece a condição de adiabaticidade das transições assegurando que, mesmo para campos muito baixos, esta se verifica, bastando que para tal não haja variação de orientação do campo de indução

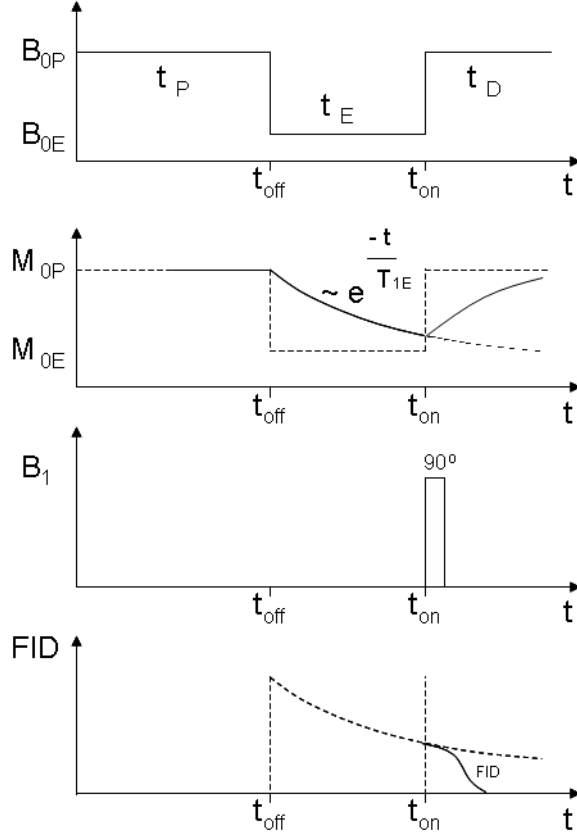


Figura 4.6: Esquema do procedimento para obtenção do tempo de relaxação spin-rede T_1 num espectrômetro de campo cíclico rápido. B_{0P} representa o campo de polarização, B_{0E} o campo de evolução, B_1 é a amplitude do impulso de rádio frequência ν em ressonância com a frequência de Larmor ($\nu = \gamma B_{0P}/2\pi$), M é a magnetização macroscópica e FID representa a evolução do sinal de precessão livre detectado.

B_0 . Note-se, no entanto, que para campos de indução baixos, da ordem dos campos locais associados às interações dipolares entre os spins, o campo de indução que deve ser considerado nas condições (4.13) e (4.14) é um campo efetivo $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{loc}$, significando que estas condições se tornam particularmente restritivas. De fato, para estes baixos campos tem-se em geral que $\min T_1(\vec{B}_{ef}) < \min T_1(\vec{B}_0)$, devido à perda de ordem e pelo fato de necessariamente a orientação de B_{ef} ser diferente da de B_0 , devido ao campo local [60].

Utilizamos o espectrômetro de RMN de Campo Cíclico Rápido de escala de frequência abaixo de 4 MHz construído no Laboratório de RMN do Grupo de Cristais Líquidos e Polímeros do Centro de Física da Matéria Condensada da Universidade de Lisboa.

4.3 Ensaios de Tensão x Deformação

A caracterização das propriedades mecânicas de materiais poliméricos pode ser feita por vários tipos de ensaios [76]. Os mais comuns são os ensaios de materiais na forma estática sob tração. Os seus resultados podem ser registrados através da curva de 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.

A tensão de tração nominal (σ), usualmente chamada de tensão, é calculada através da razão entre a carga ou força de tração (F) e a área inicial da seção transversal do corpo de prova (A_0). A deformação é calculada através da relação $\epsilon = \Delta L/L_0$, 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 de leitura óptica com infravermelho ou fixado no próprio corpo de prova. É comum expressar as propriedades sob tração em termos da área inicial da seção transversal do corpo de prova. Entretanto, no caso dos materiais poliméricos que exibem elevada alongação, ou empescoamento (redução localizada na área da seção transversal), ou ainda, ambos, é recomendado utilizar a área real do corpo de prova, principalmente após o ponto de escoamento (primeiro ponto na curva tensão versus deformação no qual um aumento de deformação ocorre sem aumento de tensão) [76].

O módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) informa o quanto o material é rígido, sendo obtido através da inclinação da curva tensão-deformação a baixas deformações, dentro da região de comportamento elástico (definido como a maior tensão que o material é capaz de suportar sem que haja deformação permanente). A tensão de tração no escoamento é a tensão na qual o material exibe um desvio do limite de elasticidade. As deformações no escoamento e na ruptura definem o poder de escoamento das moléculas do material durante o estiramento. A tenacidade é obtida integrando a área sob a curva tensão-deformação até a ruptura.

As propriedades mecânicas dos elastômeros de PU/PBDO foram investigadas com uma mini-máquina de tração *Rheometric Scientific*, modelo Minimar - *Firmware* 3.1, no laboratório da Faculdade de Ciências e Tecnologia e CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa. As propriedades mecânicas dos filmes celulósicos foram investigadas com uma máquina de ensaios universal modelo 3369 da Instron, disponibilizada no laboratório de Mecânica dos

Sólidos e Impacto em Estruturas na POLI-USP. As amostras investigadas foram cortadas na geometria retangular ($15 \times 5 \text{ mm}^2$), com lado maior paralelo ou perpendicular à direção de orientação do cisalhamento. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e as amostras foram estiradas com velocidade de $2\text{mm}/\text{min}$ (filmes de PU/PBDO) e $20\text{mm}/\text{min}$ (filmes celulósicos) e a força sobre as garras (dispositivo de fixação dos corpos de prova) é registrada através do sinal produzido pela célula de carga. Para cada amostra de elastômeros de PU/PBDO e de celulose foram realizados cerca de cinco ensaios para se ter uma média e desvio padrão dos resultados obtidos.

4.4 Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas com a utilização de um espectrofotômetro (modelo UNICO UV-2800) que contém 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 detetor para receber a luz transmitida e convertê-la em sinal eletrônico, e por fim um *display* digital para informar a absorvância ou transmitância, que é medida em porcentagem.

No espectrofotômetro, o feixe de luz da lâmpada 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, que elimina a segunda ordem produzida pela grade de difração. Após passar pelo porta amostras, o feixe incide num detetor de silício que produz o sinal eletrônico mostrado no *display* digital [77].

As medidas de absorvância são feitas após as amostras serem colocadas em lamínulas, fixadas no porta amostras, perpendicularmente a direção do feixe de luz.

A absorção (α) é calculada dividindo a absorvância pela espessura da amostra. O erro nas medidas de transmitância e absorvância dos elastômeros é de no máximo 5%. Para sabermos a absorção dos grãos magnéticos dentro do elastômero, subtraímos a absorção da amostra dopada da amostra pura, e o erro é calculado através das medidas sucessivas da absorvância para uma mesma amostra.

O objetivo destas medidas é determinar a concentração de grãos magnéticos na matriz elastomérica através da curva de calibração absorção versus concentração de grãos magnéticos em tolueno (Figura 4.7), subtraída a absorção do tolueno.

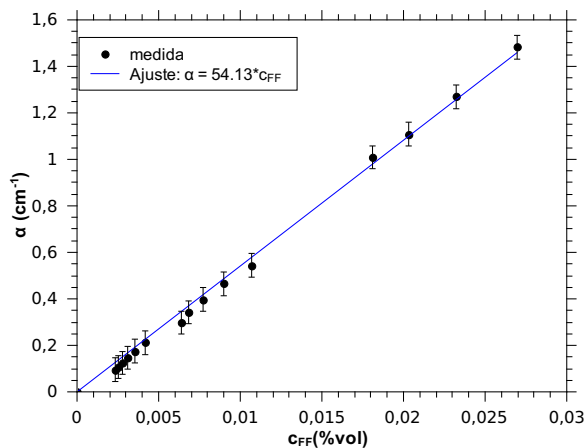


Figura 4.7: Curva de calibração da absorção de grãos magnéticos em função de suas respectivas concentrações numa solução de ferrofluido em tolueno.

4.5 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A microscopia de luz polarizada é um método bastante usado na determinação da birrefringência, morfologia e índice de refração de uma amostra [78, 79]. Também é utilizada para a identificação das diferentes mesofases líquido cristalinas e das temperaturas de transição de fase em cristais líquidos através da variação das texturas [80]. As características de várias texturas são causadas pela existência de diferentes tipos de defeitos que podem ser originados por vários fatores.

O equipamento de microscopia óptica de luz polarizada [78, 79] 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, o plano de polarização da luz pode sofrer alterações em virtude de uma anisotropia óptica do material, revelando uma série de imagens (texturas). Uma câmera fotográfica pode ser acoplado à ocular para registrar as texturas observadas das amostras.

Utilizamos um microscópio óptico de luz polarizada Leica, com objetiva de 32 e 40 vezes de aumento. A análise das diferentes amostras de elastômeros de PU/PBDO foram feitas com polarizadores paralelos, enquanto que, para os filmes celulósicos foram utilizados polarizadores cruzados. Ambas as medidas foram realizadas na geometria de luz transmitida, com temperatura fixada à 25°C.

4.6 Microscopia de Força Atômica (AFM) e Magnética (MFM)

O microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*) 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 μm de altura [81]. 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 (MFM) 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 observações de AFM e MFM foram realizadas simultaneamente, pois foi utilizado o equipamento Nanoscope IIIa SPM multimodo da *Digital Instruments* do Laboratório de Filme Finos do IFUSP. A superfície das amostras foi varrida com o *cantilever* de ponta recoberta por um filme de material magnético permanentemente imantado em modo de contato intermitente (AFM) e de não contato (MFM). Além da captura da imagem 3D da superfície da amostra, sua rugosidade média (R_a) e a correspondente rugosidade média quadrática (R_q) são calculados pelas seguintes expressões:

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |h(x, y)| dx dy, \quad (4.15)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} h^2(x, y) dx dy}, \quad (4.16)$$

onde $h(x, y)$ é a altura da superfície num ponto $\vec{r} = (x, y)$, L_x e L_y são as dimensões varridas ao longo dos eixos x e y .

4.7 Birrefringência Óptica

O arranjo experimental usado na medida da birrefringência óptica é composto por uma sequência de elementos ópticos, como mostra o esquema da Figura 4.8. 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. O feixe laser, com propagação ao longo do eixo z no laboratório, passa sucessivamente através de um polarizador orientado ao longo do eixo y, do PEM com eixo principal orientado a 45^0 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 22^0 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 -45^0 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. Usamos 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 da intensidade DC 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. A direção de estiramento da amostra é colocada a 22^0 para garantirmos que o eixo óptico da amostra não estará em 0^0 ou 45^0 , pois como vimos na seção anterior, γ só fornece valores de ângulos que vão de 0^0 a 45^0 (Eq. 3.13). Obtendo γ podemos usar qualquer uma das equações (Eq. 3.13) para encontrar a diferença de fase (ψ) e, portanto, a birrefringência.

Até o momento, medimos a birrefringência apenas dos filmes de celulose, enquanto que, as medidas com os filmes de PU/PBDO serão realizadas em trabalhos futuros. As medidas feitas com os filmes de celulose foram realizadas, primeiramente, com a amostra em seu estado inicialmente relaxado, em seguida, para os diferentes estiramentos (paralelo ou perpendicular à direção de cisalhamento) e por fim, durante sua relaxação (após a retirada da tensão sobre o filme) quando o filme (estendido) atinja determinados valores de deformação, obviamente

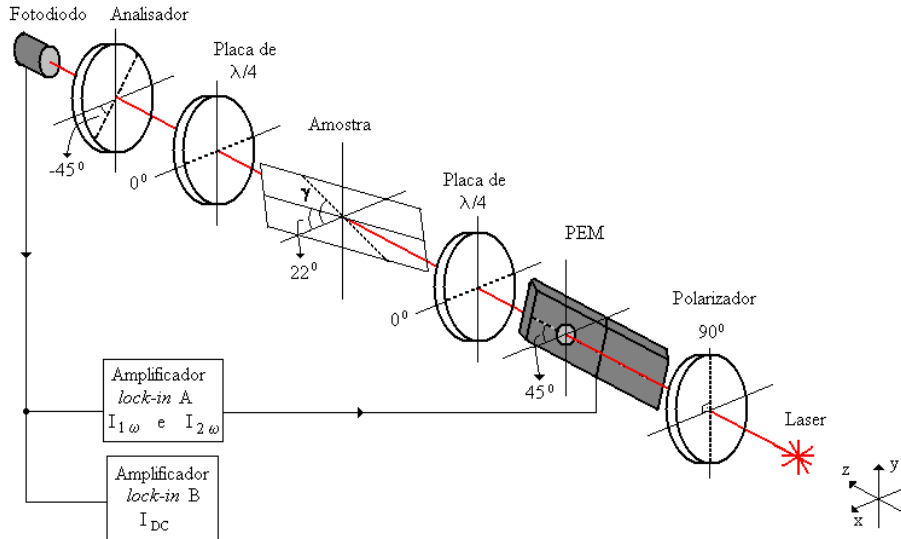


Figura 4.8: Esquema do arranjo experimental usado na medição da birrefringência óptica.

menores do que o valor da deformação sofrida durante o máximo estiramento aplicado ao filme. A determinação da espessura da amostra foi feita considerando que ela tem o volume retangular constante durante o ensaio. Então, foi medida a largura da amostra para cada estiramento e com isso, obtivemos os respectivos valores da espessura com erro da ordem de 10 %. O erro após a relaxação é da ordem de 20 %. Como dito acima, 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 motor adaptado ao porta-amostras produz o estiramento em intervalos de 3 min a uma velocidade constante de 2 mm/s.

Capítulo 5

Parte Experimental: Materiais Usados

5.1 Elastômeros de PU/PBDO

Um dos materiais que investigamos neste trabalho é o filme elastomérico de uretano/uréia (PU/PBDO) [10], preparados por reação do pré-polímero de poliuretano (PU) contendo três grupos funcionais isocianato, baseado em óxido de polipropileno, com massa molecular (M_W) de aproximadamente 6000 g/mol, e o polímero hidroxilado polibutadienodiol (PBDO), com massa molecular de aproximadamente 2800 g/mol e comprimento linear da cadeia de 44 nm. O PBDO é uma mistura de isômeros cis e trans de densidade igual a $0,899\text{g/cm}^3$. Sua temperatura de transição vítrea quando apresenta em maior quantidade isômeros cis é de -108°C e quando contém mais isômeros trans é de -78°C . O PU é formado por três segmentos flexíveis terminados por uma ligação uretano e um isocianato aromático, remanescente do 2,4-tolueno-diisocianato, com densidade igual a $1,09\text{g/cm}^3$. Cada segmento, considerado linear, mede aproximadamente 10 nm (para $M_W = 6000\text{g/mol}$), limitado pelo número x de espaçadores que constroem a cadeia do segmento flexível (Figura 5.1). A concentração em percentagem em massa de PU/PBDO utilizada neste trabalho foi 60/40.

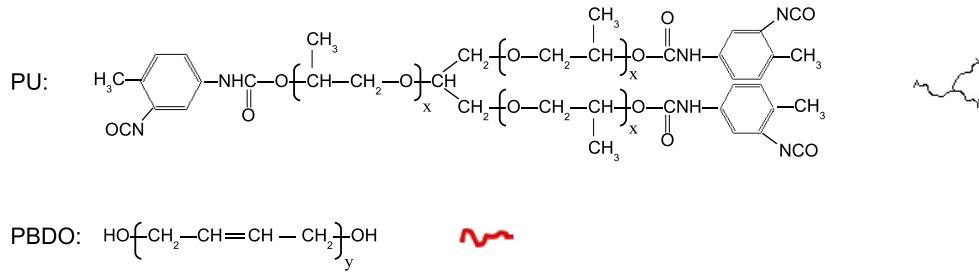


Figura 5.1: Estrutura molecular do poliuretano (PU), $x = 34$ ($M_W=6000$ g/mol); e polibutadienodiol (PBDO), $y = 50$. x e y representam o número de monômeros que constituem cada cadeia polimérica.

5.1.1 Síntese do Elastômero de PU/PBDO

Inicialmente, os pré-polímeros [10] são codissolvidos com tolueno (40 % de sólido) em um balão, com agitação e sob um fluxo de nitrogênio. Depois da solução tornar-se homogênea é adicionado o catalisador, dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), que sob atmosfera de nitrogênio reage durante aproximadamente 30 minutos. O tempo de reação dentro do balão depende das quantidades de pré-polímero adicionadas e o estado de gel não deve ser alcançado. Em seguida, com a ajuda de uma régua calibrada (*Gardner casting knife*) que se desloca com velocidade constante (5 mm/s), a mistura é espalhada sobre um substrato de vidro tratado com silano. O cisalhamento provocado pela régua induz uma ordem orientacional no processo de ligações cruzadas, definindo uma anisotropia mecânica preferencial (Figura 5.2). Assim, as propriedades mecânicas dos elastômeros dependem da direção em que é feito o filme, isto é, da direção do cisalhamento. O filme (no substrato) é colocado em uma estufa à temperatura

de 70 °C durante 3 horas. Depois é retirado e deixado a curar à temperatura ambiente durante aproximadamente 3 dias. Os filmes possuem espessuras entre 100 e 450 μm . Esse elastômero de PU/PBDO também é chamado de elastômero de uretano/uréia devido aos grupos uretano, originados da reação entre o isocianato do PU e a hidroxila do PBDO, e grupos uréia, originados da reação entre os isocianatos do PU (Figura 5.3). Para se obter um bulk de PU/PBDO devemos esperar até a mistura atingir o estado de gel e depois prosseguir com a preparação descrita acima sem aplicar o cisalhamento à solução.

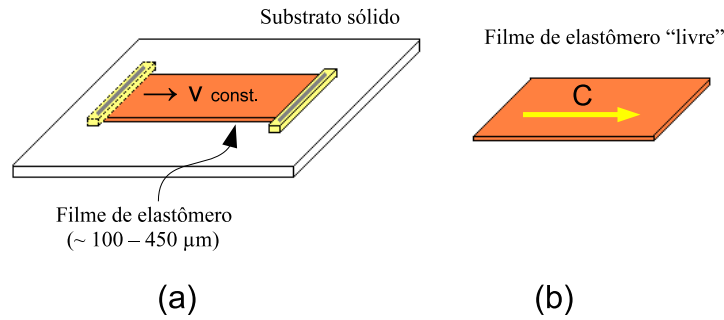


Figura 5.2: Esquema do processo de preparação dos filmes sólidos.

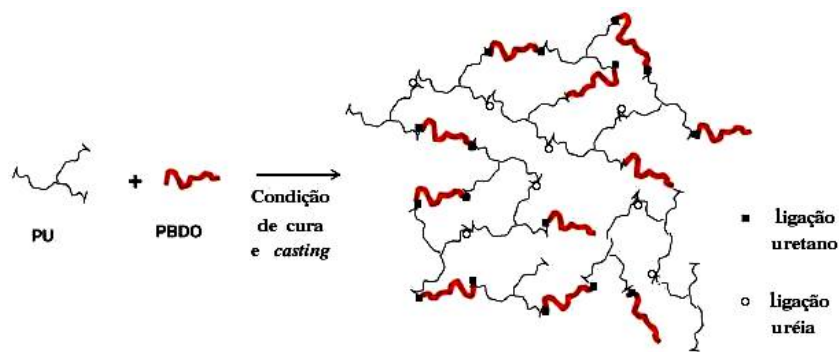


Figura 5.3: Estrutura esquematizada do elastômero após a síntese.

5.1.2 Dopagem com Ferrofluido

A dopagem com ferrofluido pode ser feita durante ou após o processo de síntese do elastômero [43, 48]. Porém, neste trabalho vamos discutir apenas o processo de dopagem durante a síntese do elastômero. Inicialmente é preparada uma mistura de ferrofluido em tolueno (concentração de ferrofluido $c_{FT} = 0,024$ e $0,101\%$ em volume) que fica alguns minutos à temperatura ambiente para homogeneizar. Depois, esta solução é adicionada aos pré-polímeros PU e PBDO (com 40 % de sólidos) com concentração relativa igual a 60/40 ($M_{wPU} = 6000g/mol$). Em seguida é acrescentado o catalisador, com o qual reage durante 30 min. Após a mistura ser submetida ao cisalhamento através da régua calibrada e passar pela fase de cura, a $70\text{ }^{\circ}C$ por 3 horas, o elastômero é exposto ao ar e deixado a curar por mais 3 dias. Com esse processo o elastômero fica com coloração marrom devido aos grãos magnéticos. O ferrofluido surfactado utilizado é da *Ferrotec Corp.*, série EMG 911, constituído de grãos magnéticos (Fe_3O_4 , revestidos com surfactante aniônico) com diâmetro

da ordem de 10 nm dispersos em isoparafina sintética. Com as concentrações de ferrofluido em tolueno c_{FT} iguais a 0,024 e 0,101 % em volume, temos que as respectivas concentrações de grãos magnéticos c_{FF} nos filmes de elastômeros são 0,013 e 0,080 % em volume, para absorções ópticas iguais a $0,72 \pm 0,04$ e $4,34 \pm 0,17 \text{ cm}^{-1}$. Obtivemos c_{FF} através da curva de calibração (Figura 4.7) mostrada no capítulo anterior. Para tais concentrações temos $2,56 \times 10^{14}$ e $1,53 \times 10^{15}$ grãos por cm^3 com distância entre os grãos da ordem de 200 nm e 110 nm (ver Apêndice B).

A orientação dos grãos magnéticos na matriz elastomérica foi feita através de uma bobina de Helmholtz construída para produzir um campo magnético da ordem de 100 Gauss. Após o cisalhamento, o filme é posto por 3h ao campo magnético e retirado do substrato após uma semana. Como estas amostras não passaram pela fase de cura dentro da estufa (70°C) por 3 horas, também fizemos filmes com e sem nanopartículas (momentos magnéticos desorientados) sem esta etapa para conferir qualquer alteração que pudesse ocorrer durante a fase de cura. A temperatura neste caso apenas influencia na cinética das reações de reticulação e as amostras só foram estudadas depois da reação de reticulação estar completa.

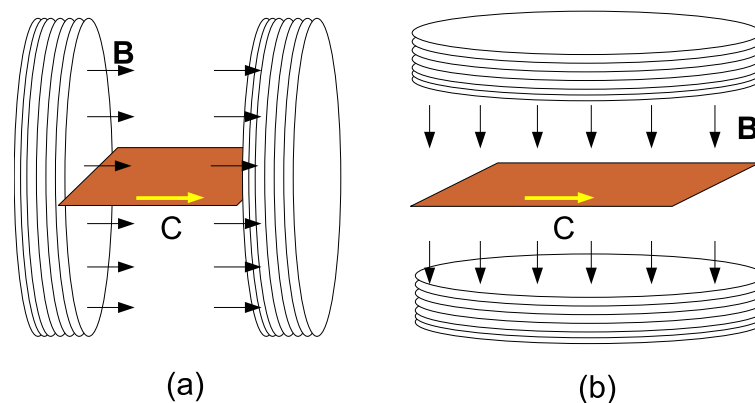


Figura 5.4: Esquema da orientação dos momentos magnéticos das nanopartículas na matriz elastomérica. A seta amarela indica a direção de orientação do cisalhamento (C) e as setas pretas indicam a direção do campo magnético (B). a) orientação dos grãos magnéticos na mesma direção do cisalhamento e b) orientação dos grãos magnéticos na direção perpendicular ao plano da superfície maior da amostra e ao cisalhamento.

A Figura 5.4 mostra o esquema dos filmes cujos grãos magnéticos foram orientados na direção paralela ($c_{FF} = 0,013$ e $0,08$ % em volume - Figura 5.4 (a)) e perpendicular ($c_{FF} =$

0,013 % em volume - Figura 5.4 (b)) ao cisalhamento.

5.1.3 Exposição à Radiação UV

Após a remoção do substrato, os diferentes filmes elastoméricos de PU/PBDO (sem e com partículas magnéticas não orientadas) foram sujeitos a dois diferentes tratamentos: exposição à radiação UV e extração em tolueno. No primeiro tratamento, uma das superfícies livres dos filmes foi exposta à radiação ultravioleta (UV), com comprimento de onda de 254 nm, por 3 dias. Este tipo de tratamento provoca o envelhecimento (fotodegradação) dos polímeros, que modifica a sua estrutura, as suas propriedades mecânicas, óptica, químicas e/ou térmicas. Os efeitos da degradação polimérica provocam modificações estruturais e conformacionais, como quebras de ligações e de cadeias moleculares, formação de radicais, os quais envolvem processos de oxidação e reações adicionais de reticulação entre as cadeias. No segundo tratamento, foi realizada a extração dos filmes em tolueno (o solvente usado durante a síntese), através de um extrator de Soxhlet, por 36h e depois o filme foi seco num forno a temperatura de 70-80°C por 72h. Este processo foi realizado após o primeiro tratamento.

O extrator de Soxhlet é constituído de um condensador, corneta e balão. A amostra é colocada dentro da corneta e o solvente dentro do balão. O solvente é aquecido e entra em ebulição, evaporando-se. O vapor entra na corneta, que está entre o balão e o condensador, e condensa ao encontrar a fonte fria. Após passar através da amostra, o solvente é reencaminhado para o balão (reservatório de solvente), efetuando um processo cíclico.

5.1.4 Preparação das Amostras de PU/PBDO

Para as medidas de difração de raios X, as amostras de elastômeros de PU/PBDO puras e dopadas com nanopartículas magnéticas (sem orientação dos seus momentos magnéticos) foram cortadas de forma retangular ($10 \times 5 \text{ mm}^2$ de área útil) com lado maior paralelo à direção do cisalhamento e expostas à radiação X por 1 ou 2h, para z (distâncias entre a amostra e *image plate*) iguais a 50 e 60 mm, nas condições relaxada e com diferentes estiramentos na direção paralela ao cisalhamento.

As amostras de elastômeros utilizadas nos ensaios de RMN foram cortadas de forma retangular ($45 \times 5 \text{ mm}^2$ de área útil), com lado maior paralelo ou perpendicular à direção

de orientação do cisalhamento. Desta forma, fizemos vários ensaios com a direção de cisalhamento da amostra posicionada paralela ou perpendicular ao campo magnético externo, com o objetivo de observar alguma alteração no comportamento do tempo de relaxação spin-rede da amostra. A temperatura da amostra foi controlada em $\pm 0,5^\circ\text{C}$. A magnetização (observada através da amplitude do sinal FID) mostrou a evolução de apenas uma exponencial em função do tempo, sugerindo que T_1 tem um estabilidade uniforme na amostra. O erro experimental na medida da relaxação spin-rede é menor que 10%.

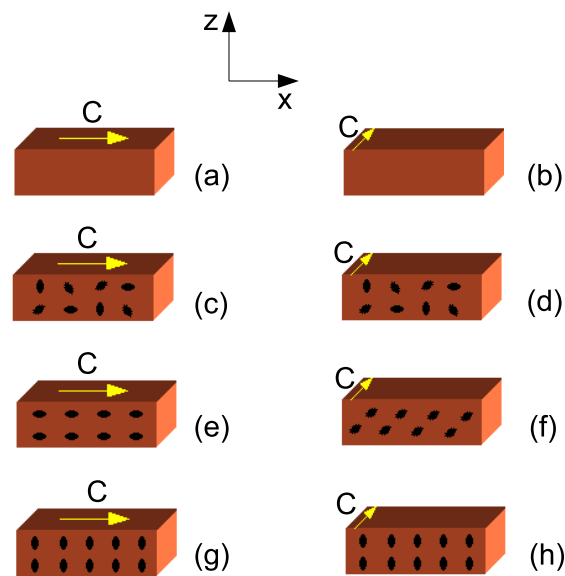


Figura 5.5: Esquema da orientação dos filmes de elastômeros de 60/40 para os ensaios de tensão \times deformação. A seta amarela indica a direção do cisalhamento em relação a deformação. (a) e (b) representam filmes sem grãos magnéticos, (c) e (d) filmes com grãos magnéticos desorientados, (e) e (f) filmes com grãos magnéticos orientados na direção paralela ao cisalhamento e (g) e (h) filmes com grãos magnéticos orientados na direção perpendicular ao cisalhamento.

Para os ensaios de tensão \times deformação, as amostras de PU/PBDO investigadas foram cortadas de forma retangular ($10 \times 5 \text{ mm}^2$ de área útil), com lado maior paralelo ou perpendicular à direção do cisalhamento. A Figura 5.5 mostra um esquema das amostras estudadas, onde a seta amarela indica a direção de orientação do cisalhamento em relação ao lado maior do retângulo (direção da deformação - eixo x). Figuras 5.5 (a) e (b) representam filmes sem grãos magnéticos, Figuras 5.5 (c) e (d) filmes com grãos magnéticos desorientados, Figura

5.5 (e) e (f) filmes com grãos magnéticos orientados na direção paralela ao cisalhamento e Figuras 5.5 (g) e (h) filmes com grãos magnéticos orientados na direção perpendicular ao cisalhamento.

As fotografias da superfície dos filmes irradiados com luz UV foram obtidas via microscopia óptica com polarizadores paralelos. As amostras também foram cortadas de forma retangular ($10 \times 5 \text{ mm}^2$ de área útil) com lado maior paralelo à direção do cisalhamento. Os filmes foram estirados com $\Delta L/L_0 = 0,43$ e depois relaxados. O seu comportamento foi observado em função do tempo de relaxação. As amostras que foram expostas à luz UV e depois extraídas em tolueno, mas não submetidas a qualquer esforço mecânico, também foram analisadas.

As medidas de AFM-MFM foram realizadas apenas para verificar se há formação de grandes agregados de partículas magnéticas nos filmes dopados.

5.2 Elastômero de Celulose

5.2.1 Síntese do Elastômero de Celulose (HDI/APC)

Outro material de interesse para este trabalho são os filmes derivados de celulose. O processo de síntese do filme celulósico (0,5 % HDI/ 70% APC) foi realizado de acordo com as referências [28, 82–84]. Na obtenção da acetoxipropilcelulose (APC), foi feita primeiro a acetilação do hidroxipropilcelulose (HPC), com $M_W = 100.000 \text{ g/mol}$, que consiste na adição de anidrido acético à solução de HPC. Para iniciar a esterificação (reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água), ácido acético foi adicionado à solução. A reação química prosseguiu por uma semana, sob agitação. A obtenção do polímero foi feita primeiro por precipitação em água, depois purificação pela dissolução em acetona e em seguida reprecipitação em água. O produto final, a APC, foi seca numa estufa à 60° , a vácuo. Uma solução liotrópica foi obtida através da mistura, à temperatura ambiente, da APC com dimetilacetamida (DMAc). A solução ficou reagindo por algumas semanas até atingir a homogeneização. Sob atmosfera de nitrogênio, utilizamos 1,6 - hexametileno diisocianato (HDI) para efetuar as ligações cruzadas na APC. A Figura 5.6 mostra o esquema da estrutura molecular de APC antes e depois da reação com o agente reticulante (HDI).

Para preparar os filmes de elastômero, a solução viscosa de APC foi espalhada em uma placa de teflon, a velocidade constante (5 mm/s), utilizando uma régua calibrada (*Gardner casting knife*). Processo semelhante ao mostrado na Figura 5.2. A preparação do filme a partir da solução viscosa, a qual apresenta fase líquida cristalina colestérica, permite que a amostra final, após o cisalhamento, sofra uma transição da fase colestérica para a fase nemática [28,82–84]. A orientação induzida na fase líquida cristalina é preservada no filme, após a evaporação do solvente, devido a elevada viscosidade do polímero à temperatura ambiente e das ligações cruzadas. Para garantir a finalização das ligações cruzadas, os filmes foram armazenados em temperatura ambiente por cerca de duas semanas. As espessuras dos filmes após a secagem variam de 20 a 30 μm .

Estas amostras foram sintetizadas na Faculdade de Ciências e Tecnologia e CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa.

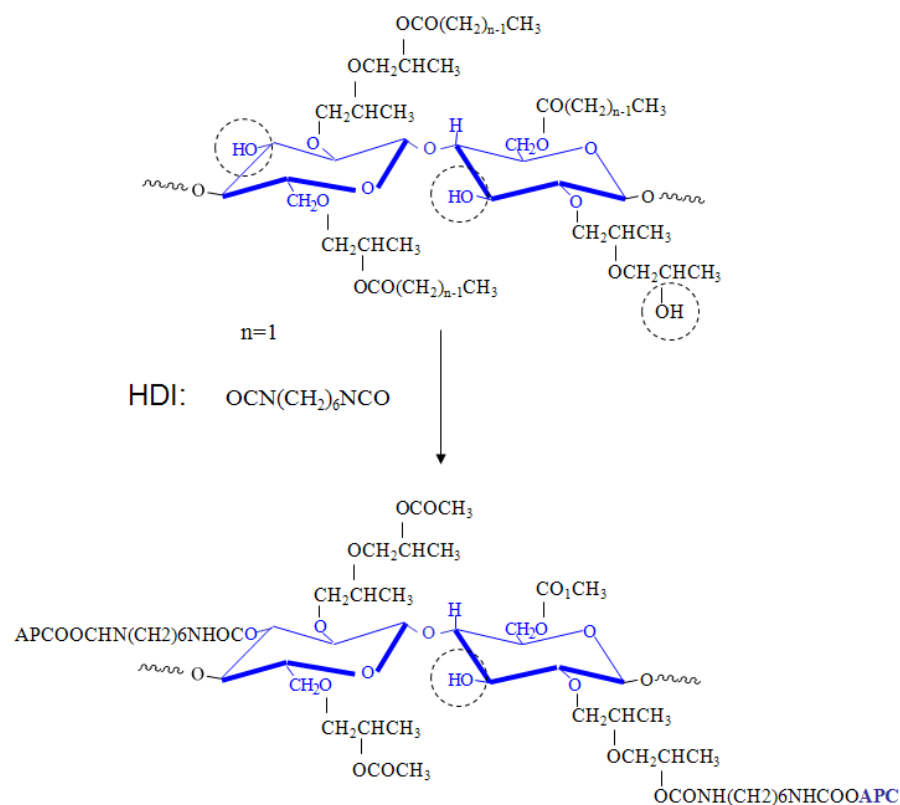


Figura 5.6: Estrutura molecular da APC antes e depois da reação com o agente reticulante (HDI).

5.2.2 Preparação dos Filmes Celulósicos

Para todas as medidas experimentais (difração de raios X, ensaios de tensão, birrefringência e microscopia óptica) realizadas com estes filmes, as amostras foram cortadas em forma retangular com lado maior paralelo ou perpendicular à direção do cisalhamento. As pontas são fixadas para não escorregarem no momento em que são estiradas.

Para as medidas de difração de raios X, as amostras foram expostas à radiação X por 3h, para z (distâncias entre a amostra e *image plate*) iguais a 51,5 e 57 mm, nas condições inicialmente relaxada, com diferentes estiramentos na direção paralela ou perpendicular ao cisalhamento, e depois de relaxada.

No caso dos ensaios de tensão, as amostras foram estiradas até sua ruptura. Para cada configuração, estiramento paralelo ou perpendicular à direção do cisalhamento, foram realizados cinco ensaios para se ter uma estatística dos dados experimentais.

Nas experiências de birrefringência e microscopia óptica, as medidas também foram realizadas primeiramente com a amostra em seu estado inicialmente relaxado, em seguida, para os diferentes estiramentos e por fim, durante sua relaxação (após a retirada da tensão sobre o filme). As fotografias da superfície dos filmes foram obtidas com e sem utilização do microscópio óptico com polarizadores cruzados.

Capítulo 6

Resultados Experimentais e Discussão

6.1 Filmes de PU/PBDO

Nesta seção analisaremos os resultados obtidos com as amostras de elastômeros de 60-PU/40PBDO com $M_{wPU} = 6000$ g/mol sem e com aplicação de estiramento na direção paralela ou perpendicular à direção do cisalhamento. Vamos denominar as amostras com concentrações de grãos magnéticos iguais a 0; 0,013 e 0,08 em % volume de F0, F1 e F2.

6.1.1 Difração de Raios X

O padrão de difração da amostra F0 apresenta apenas um largo pico de difração que está quase isotropicamente disposto em torno do eixo z , como mostra a Figura 6.1. Este resultado é consistente com a figura de uma matriz elastomérica quase isotropia, formada pelas moléculas de PU e PBDO. Esse pico será chamado de pico 1. A Figura 6.2a mostra a intensidade difratada em função de q , ao longo da direção y . A distância característica associada ao pico 1 é $d_{1x} = 4,63 \pm 0,08 \text{ \AA}$ e $d_{1y} = 4,59 \pm 0,08 \text{ \AA}$, independente do estiramento (Apêndice C - Tabela C.1). O comprimento de correlação ($D_{1i, i=x,y}$) foi obtido da largura na meia altura da intensidade difratada de acordo com a fórmula de Scherrer (eq. 4.5). Observamos que $D_1 \sim 11 \text{ \AA}$ para $\Delta L/L_0 = 0$, permanecendo constante com o estiramento. O comprimento de correlação obtido revela que a ordem típica na matriz elastomérica se estende lateralmente para aproximadamente 3 (D_1/d_1) espalhadores.

A intensidade difratada (I) ao longo dos eixos x e y são levemente diferentes com $I_{1y}/I_{1x} \sim 1,1$ para $\Delta L/L_0 = 0$. A análise da intensidade difratada em função do ângulo azimutal (ân-

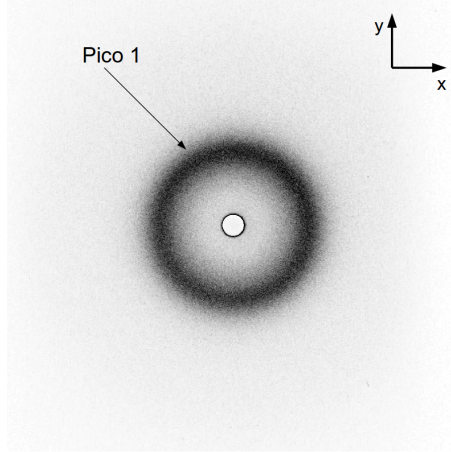


Figura 6.1: Padrão de difração da amostra F0 em seu estado relaxado (antes da aplicação do estiramento). O pico característico é identificado como pico 1.

gulo φ , medido no plano xy , iniciando no eixo x no sentido anti-horário) corrobora a conclusão de que o pico é mais intenso ao longo do eixo y (Figura 6.2b). O parâmetro de ordem orientacional (PO) foi obtido de acordo com a fórmula desenvolvida por Deutsch (eq. 4.7) que utiliza a intensidade difratada em função de φ . O parâmetro de ordem orientacional da amostra F0, sem aplicação de nenhum estiramento, calculado foi 0,16. Essa anisotropia observada no filme deve-se ao cisalhamento imposto a ele durante sua confecção, que também é responsável pela anisotropia óptica previamente observada em filmes elastoméricos não estirados [43]. O estiramento com $\Delta L/L_0 = 0,25$ impôs um crescimento do parâmetro de ordem para PO=0,25. Este resultado concorda parcialmente com os de elastômeros líquido cristalinos (LCE) onde ambas as ordens orientacional e posicional aumentam com o crescimento do estiramento. No presente caso, somente o parâmetro de ordem aumenta com o estiramento. A estrutura da matriz elastomérica sob estiramento, nesta escala de comprimento, é particularmente interessante. Sabemos que algumas propriedades macroscópicas (ex: a birrefringência) deste tipo de material muda quando o elastômero é estirado [43]. Porém, a distância característica associada ao pico 1 e seu comprimento de correlação é praticamente independente da condição de estiramento, mas o parâmetro de ordem orientacional aumenta com o crescimento de $\Delta L/L_0$. Em outras palavras, o volume de correlação com dimensão típica de $(D_1)^3 \sim 1500\text{\AA}^3$ permanece do mesmo tamanho quando a amostra é estirada. A distância média entre as moléculas também permanece igual, mas a ordem orientacional molecular

dentro do volume de correlação cresce com o estiramento. Além disso, o estiramento parece progressivamente orientar o volume de correlação com seus eixos de simetria paralelos à direção de estiramento, dando origem a uma birrefringência macroscópica proporcional a $\Delta L/L_0$, como experimentalmente verificado [48].

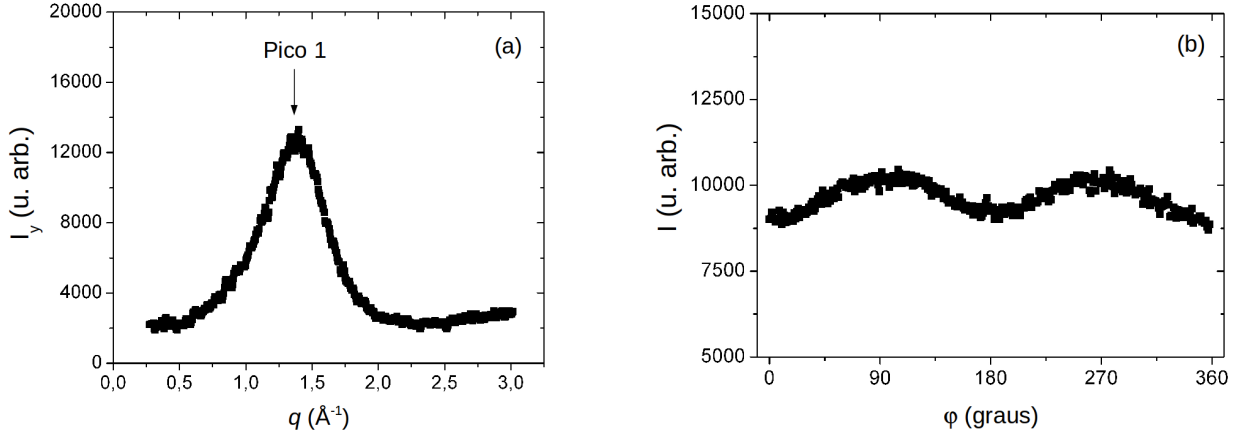


Figura 6.2: Gráficos da intensidade difratada da amostra F0 em seu estado relaxado (antes da aplicação do estiramento). (a) em função de q , ao longo do eixo y ; (b) em função do ângulo azimutal φ .

No caso das amostras dopadas com ferrofluido (F1 e F2 - $c_{FF} \leq 0,08\%vol$) três picos de difração foram observados na Figura 6.3a, um pico largo (pico 1) devido a matriz elastomérica e os outros dois (chamados de pico 2 e pico 3) são associados as partículas de ferrofluido presentes na matriz elastomérica. Eles correspondem aos planos de difração [220] e [311] da estrutura espinélio das partículas de Fe_3O_4 [85], com parâmetro de rede de $8,379 \text{ \AA}$. Os valores de d_{1y} , D_{1y} e d_{1x} , D_{1x} permanecem, dentro do erro experimental, comparáveis aos da amostra F0, praticamente independente de $\Delta L/L_0$ e da quantidade de nanopartículas (Tabela C.1 - Apêndice C). A transmitância do pico 1 também é mais intensa ao longo da direção do eixo y : $I_{1y}/I_{1x} \sim 1,10$ para $\Delta L/L_0 = 0$. Da análise da intensidade difratada em função do ângulo azimutal obtemos os valores dos parâmetros de ordem orientacional usando a equação 4.7. Os valores de PO obtidos com ambas as amostras dopadas foram da ordem de 0,22, e praticamente independente do estiramento. Esta diferença observada em relação ao valor do PO do elastômero não dopado é pequena, mas claramente maior do que a incerteza experimental.

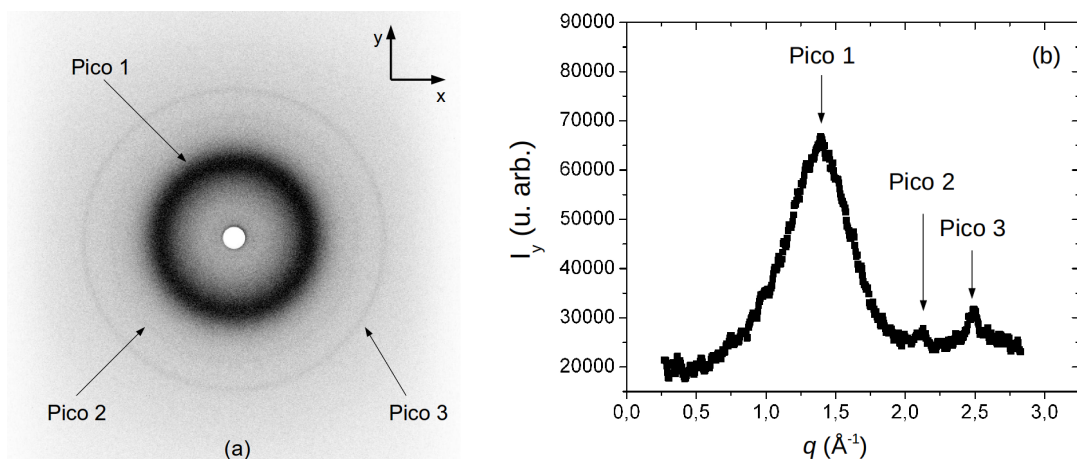


Figura 6.3: a) Padrão de difração da amostra dopada (F2) com $c_{FF} \leq 0,08\%$ vol na condição relaxada (antes da aplicação do estiramento). Os picos característicos são identificados como pico 1, 2 e 3. b) Gráfico da intensidade difratada em função de q , ao longo do eixo y .

O fato de não observamos nenhuma modificação significativa nos valores de d_{1y} , D_{1y} e d_{1x} , D_{1x} da amostra F2, em relação a amostra F0, indica que a estrutura elastomérica é praticamente inalterada dentro da escala de 1,46 a 19 \AA (ou ligeiramente modificada mas não detectada pelo nosso método de difração experimental) pela presença das partículas magnéticas. No entanto, o parâmetro de ordem orientacional, mesmo na condição não estirada, é alto (aproximadamente 35 %) quando comparado com a amostra não dopada. Este resultado pode explicar o fato de medirmos [43] um alto valor de birrefringência óptica em elastômeros dopados com nanopartículas quando comparado com amostras não dopadas, mesmo com $\Delta L/L_0 = 0$.

O intenso anel visível em baixos ângulos (em torno do buraco no centro da imagem) na Figura 6.1 é devido ao espalhamento de pequenos ângulos (SAXS) produzidos por grandes comprimentos de correlação presente na amostra. Além disso, esta dispersão não é mais visível na amostra dopada com ferrofluido. Estes comprimentos de correlação podem ser devidos a uma modulação eletrônica da estrutura em larga escala, que é perdida após a introdução das nanopartículas na matriz elastomérica. Realizamos medidas de SAXS com ambas as amostras para mostrar que há espalhamento de pequenos ângulos, mas um estudo detalhado deve ser feito futuramente (Apêndice C - Figura C.1).

6.1.2 Espectroscopia de RMN Convencional e de Campo Cíclico Rápido

Analisando o comportamento do tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência de Larmor ν_L do *bulk* de 60PU/40PBDO, nas temperaturas de 25, 55 e 85 °C, vimos que a dispersão de T_1 aumenta com a temperatura, porém sua forma permanece constante (Figura 6.4). Com base nesses resultados, todas as outras medidas de RMN realizadas com os filmes de 60PU/40PBDO foram obtidas à 85 °C, pois quanto maior o valor de T_1 mais precisa é a sua obtenção, visto que, não há muita interferência do ruído nos dados experimentais.

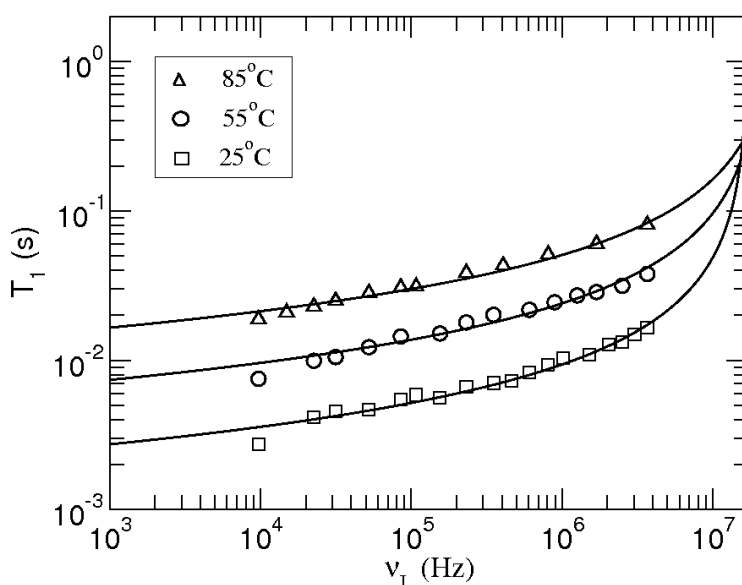


Figura 6.4: Tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência ν_L para um *bulk* de 60PU/40PBDO a temperatura de 25, 55 e 85 °C. Dados obtidos com o espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido. As linhas contínuas mostram ajustes feitos com o modelo de Rouse.

Comparando a curva de T_1 em função de ν_L para o *bulk* e a amostra F0 (filme de elastômero de 60PU/40PNDO), à temperatura de 85 °C, observamos uma pequena diferença à baixa frequência (Figura 6.5). Além disso, vimos que a lei de potências da teoria renormalizada de Rouse é útil para descrever a dinâmica molecular de ambas as amostras. No caso da amostra F0, observamos que as duas regiões ($\nu_L \gtrsim 10^7$ Hz - região I; $2,5 \times 10^4 \text{ Hz} \lesssim$

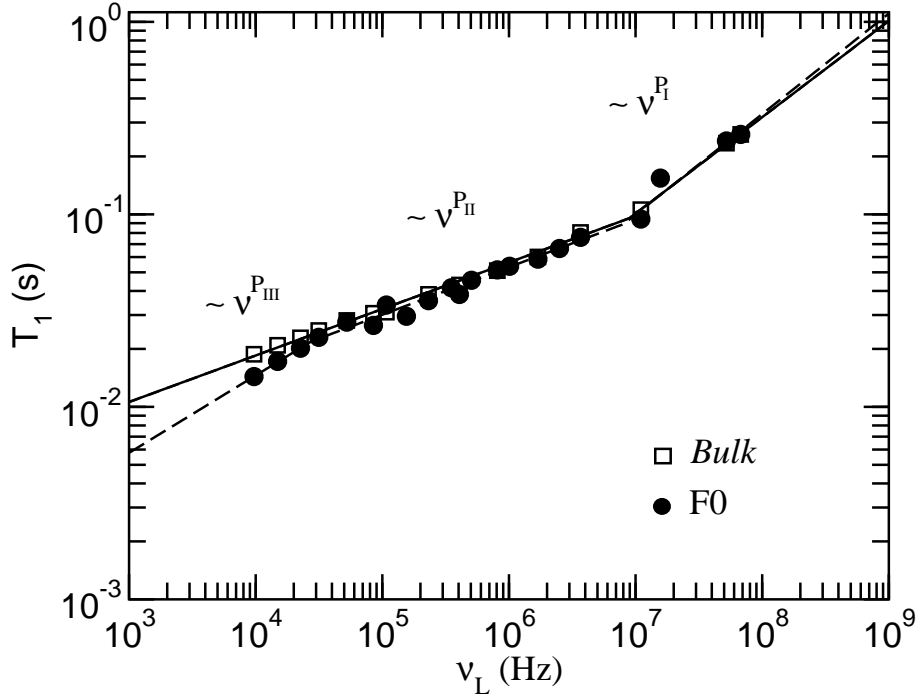


Figura 6.5: Tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência ν_L para um *bulk* e um filme (F0) de elastômero de 60PU/40PBDO à temperatura de 85 °C. Para frequências de 10 kHz a 4 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido e para frequências de 4 MHz a 100 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro convencional.

$\nu_L \lesssim 10^7$ Hz - região II) referentes às interações dipolares de intra-segmentos e a região ($\nu_L \lesssim 10^7$ - região III) correspondente à interação inter-segmento são bem ajustadas, enquanto que no *bulk*, apenas as regiões I e II foram observadas. Os expoentes da lei de potência e a frequência de transição entre as regiões I-II e II-III foram determinados através dos ajustes dos dados experimentais e estão listados na Tabela 6.1. Os expoentes encontrados na literatura [19, 52, 56–59] para polímeros reticulados e em gel, na faixa de frequência apropriada, fornecem valores iguais a $P_I = 0,5$ para a região I; $P_{II} = 0,25$ para a região II; e P_{III} de 0,4 a 0,5 para a região III. Com base nestas informações, vemos que, os valores dos expoentes obtidos para a amostra F0 estão em acordo com os valores encontrados para outros sistemas poliméricos [19, 52, 56–59]. Já o *bulk*, apesar de fornecer expoentes em acordo com as regiões I e II, não apresenta a região III. Além disso, vemos que, P_I e P_{II} são maiores para a amostra F0, enquanto que, a frequência de transição da região I para a II é maior

para o *bulk*.

Tabela 6.1: Parâmetros de ajustes dos expoentes da Lei de Potência e as respectivas frequências de transições para amostras de 60PU/40PBDO em *bulk*, filme não dopado (F0) e dopado com grãos magnéticos (F1) desorientados e orientados na direção perpendicular ao cisalhamento. Medidas obtidas à 85 °C.

| Amostra | P_I | P_{II} | P_{III} | f_{I-II} (10^5 Hz) | f_{II-III} (10^4 Hz) |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------|------------------------------|
| <i>Bulk</i> | $0,50 \pm 0,02$ | $0,24 \pm 0,01$ | — | 89 ± 17 | — |
| F0 | $0,52 \pm 0,01$ | $0,25 \pm 0,01$ | $0,40 \pm 0,17$ | $85,00 \pm 0,01$ | $2,80 \pm 0,01$ |
| F1 | $0,45 \pm 0,02$ | $0,30 \pm 0,03$ | $0,10 \pm 0,03$ | 18 ± 9 | 11 ± 1 |
| F1 _{H⊥C} | $0,51 \pm 0,01$ | $0,29 \pm 0,01$ | $0,14 \pm 0,02$ | 52 ± 10 | 10 ± 6 |

A amostra dopada com ferrofluido (F1 - $c_{FF} = 0,013\%$ vol) apresentou sistematicamente menor valor de T_1 que a amostra não dopada (F0) na região de frequência de 10^2 Hz a 10^7 Hz (Figura 6.6). A mesma medida experimental feita com os grãos magnéticos orientados na matriz elastomérica (por aplicação do campo magnético perpendicular ao plano do filme durante sua síntese) apresentou resultado semelhante ao do filme com as partículas não orientadas (Figura 6.7). Isso indica que a orientação dos grãos magnéticos não é relevante de modo a provocar alguma alteração no comportamento de T_1 . No caso do filme dopado F1, os valores dos expoentes ajustados para P_I e P_{II} ainda estão dentro da faixa usualmente associada com as contribuições do relaxamento de intra-segmento, embora P_I seja um pouco menor que o obtido para a amostra F0. No domínio da baixa frequência, o expoente P_{III} é bastante diferente do valor obtido para a amostra F0. De acordo com o modelo renormalizado de Rouse para polímeros, o relaxamento observado em baixas frequências é geralmente associada às contribuições de relaxamento inter-segmentos. Portanto, a presença das nanopartículas no elastômero parece influenciar fortemente a contribuição da relaxação associada a essas interações. Estes resultados indicam que a presença das partículas afeta o ordenamento local da rede elastomérica em sua vizinhança. Como os valores de P_I e P_{II} são bastante semelhantes em filmes não dopados e dopados ($c_{FF} = 0,013\%$ vol), pode-se concluir que as contribuições do relaxamento intra-segmento são menos afetadas por essas mudanças de ordem local.

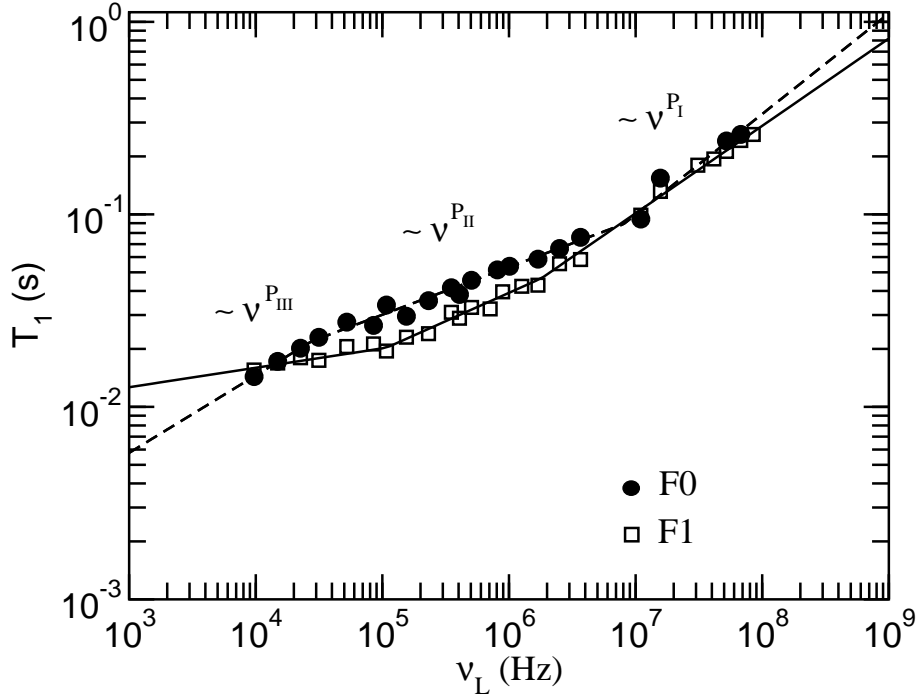


Figura 6.6: Tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência de Larmor ν_L para filmes de elastômeros de 60PU/40PBDO não dopado (F0) e dopado com $c_{FF} = 0,013\%$ vol (F1). As linhas sólida e pontilhada são os ajustes feitos com a teoria renormalizada de Rouse, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 6.1. Para frequências de 10 kHz a 4 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido e para frequências de 4 MHz a 100 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro convencional.

Em altas concentrações de nanopartículas magnéticas a curva de dispersão não pôde ser obtida em nosso aparato experimental. A $c_{FF} = 0,08\%$ vol (amostra F2), sistema de maior concentração de nanopartículas magnéticas dispersas no filme de elastômero, reduz fortemente a homogeneidade do campo magnético em medidas de volume, encurtando assim o sinal de FID detectado. Alguns valores de T_1 da amostra F2 foram medidos em altas frequências (entre 31 MHz e 85 MHz), nas temperaturas de 25 °C e 85 °C . Os valores de T_1 obtidos em ambas as temperaturas foram semelhantes (dentro de nossa incerteza experimental) com os obtidos para a amostra F1. Isso indica que as contribuições de relaxamento intra-segmento são semelhantes em ambas as concentrações de nanopartículas. É de se esperar mudanças mais importantes no relaxamento na faixa de baixa frequência (acoplamento inter-segmento). Um aumento da ordem induzida pelo maior número de partículas é detec-

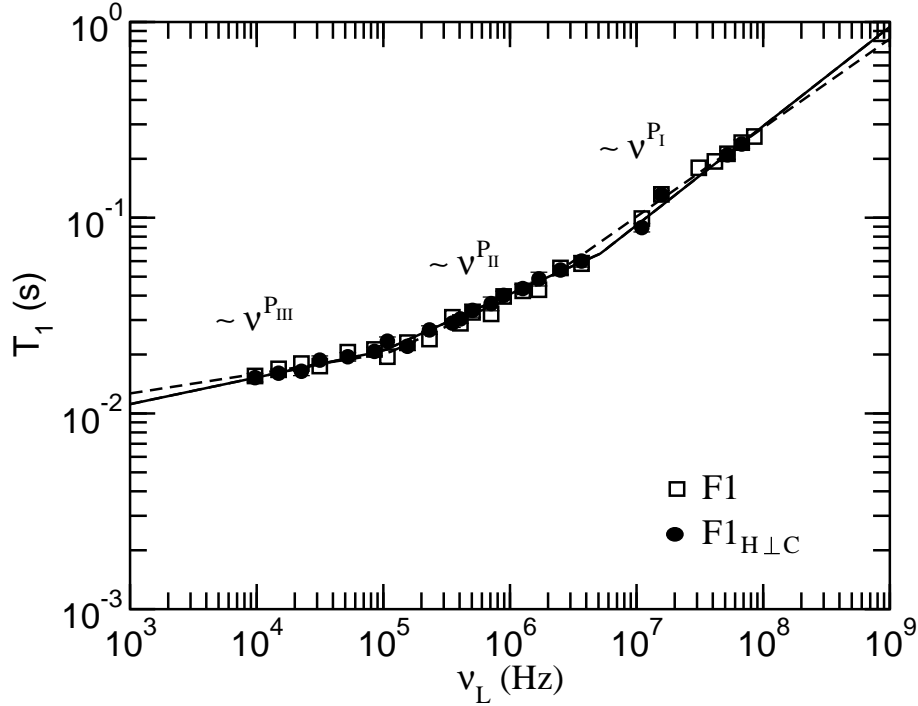


Figura 6.7: Tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da frequência ν_L para amostras de 60PU/40PBDO com grãos magnéticos desorientados e orientados na direção perpendicular ao cisalhamento. Para frequências de 10 kHz a 4 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido e para frequências de 4 MHz a 100 MHz os dados foram obtidos com o espectrômetro convencional.

tada por difração de raios X. No entanto, as medições em frequências mais baixas não foram possíveis devido as limitações técnicas do espectrômetro de RMN de campo cíclico rápido utilizado.

Todos os resultados mostrados até agora foram obtidos com a direção de cisalhamento perpendicular ao campo magnético externo. Obtivemos T_1 versus ν_L na condição em que a direção de cisalhamento foi posta paralela ao campo magnético externo e obtivemos resultados semelhantes à condição perpendicular. Isto indica que a orientação das cadeias poliméricas (imposta pelo cisalhamento) nos filmes elastoméricos não apresentam alterações no que se refere à dinâmica do ^1H na presença de grãos orientados perpendicular ao cisalhamento por meio de um campo magnético externo. Também não observamos nenhuma alteração no comportamento T_1 versus ν_L para filmes que durante sua síntese não foram à estufa.

6.1.3 Ensaio Mecânicos

A Tabela 6.2 mostra os valores do módulo de Young (E), tensão e deformação na ruptura e a tenacidade das amostras em diferentes situações experimentais obtidos à temperatura ambiente. Os símbolos \parallel e \perp referem-se à configuração paralela e perpendicular à direção do cisalhamento. A curva típica da tensão versus deformação da amostra não dopada (F0) e dopada (F2) com ferrofluido pode ser visualizada na Figura 6.8. Vamos primeiro analisar a amostra F0. O valor de E , quando a direção de estiramento é paralela à direção do cisalhamento (E_{\parallel}), é aproximadamente 3% maior que o valor quando a direção de estiramento é perpendicular à direção de cisalhamento (E_{\perp}), estando de acordo com os dados obtidos anteriormente para esse tipo de elastômero [13]. Assim, o cisalhamento introduz uma orientação média das moléculas em sua direção. Esta orientação também foi detectada em medidas de birrefringência óptica, para $\Delta L/L_0 = 0$ [48] e experimentos de módulos de Young ([15] e na Tabela 6.2).

Quando as partículas magnéticas são incorporadas na matriz elastomérica (partículas não orientadas por qualquer campo magnético externo (amostras F1 e F2 com $c_{FF} = 0,013\%$ vol e $0,08\%$ vol)), ambos os módulos (E_{\parallel} , E_{\perp}) diminuem em relação aos das amostras F0. Neste caso, E_{\parallel} é cerca de 9,5% maior do que E_{\perp} . Comparando-se os módulos de Young E_{\parallel} e E_{\perp} nas situações em que as partículas magnéticas foram orientadas por um campo magnético externo, notamos que: i) a presença das nanopartículas magnéticas com seus momentos magnéticos (μ) paralelos à direção de cisalhamento e estiramento aumenta (cerca de 6%) o valor de E_{\parallel} em relação ao valor obtido quando as partículas são orientadas com seu momento magnético perpendicular à direção de cisalhamento e estiramento (μ perpendicular à superfície maior do filme); ii) a presença das nanopartículas magnéticas com μ perpendicular à direção de cisalhamento e estiramento (μ perpendicular à superfície maior do filme) diminui (cerca de 6%) o valor de E_{\perp} em relação ao valor obtido quando as partículas são orientadas com seu μ paralelo à direção de cisalhamento e perpendicular à direção de estiramento (μ paralelo à superfície maior do filme). Em geral, os módulos de Young das amostras não dopadas com as nanopartículas magnéticas são maiores do que aqueles obtidos para as diferentes amostras dopadas com ferrofluido.

As diferenças nos valores de E obtidos com ambas as concentrações de nanopartículas investigadas são pequenas, mas mostram uma tendência clara. Em todos os casos, o mó-

Tabela 6.2: Módulos de Young E , deformação e tensão de ruptura e tenacidade obtidos à temperatura ambiente para as diferentes amostras de 60PU/40PBDO. c_{FF} é a concentração de partículas magnéticas incorporadas na matriz elastomérica em porcentagem volumétrica. A geometria dos diferentes ensaios é definida por: C e μ , que representam a direção do cisalhamento e orientação média do momento magnético das nanopartículas; os símbolos \parallel e \perp estão relacionados ao estiramento da amostra na direção paralela ou perpendicular à direção do cisalhamento.

| c_{FF} (%Vol) | Orientação em relação ao cisalhamento | | Módulo de Young (kPa) | Deformação de ruptura | Tensão de ruptura (kPa) | Tenacidade (kPa) |
|--------------------|---|-------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------|
| 0 | \parallel | - | 1809 ± 19 | 1,12 | 1212 ± 10 | 749 ± 5 |
| | \perp | - | 1764 ± 9 | 0,37 | 562 ± 5 | 105 ± 5 |
| 0,013 | \parallel | - | 1733 ± 14 | 2,14 | 1312 ± 10 | 1838 ± 10 |
| | \perp | - | 1583 ± 9 | 2,32 | 1191 ± 10 | 1911 ± 10 |
| | \parallel | $\mu \parallel C$ | 1759 ± 9 | 1,86 | 1351 ± 10 | 1552 ± 10 |
| | \perp | $\mu \parallel C$ | 1688 ± 12 | 1,48 | 1199 ± 10 | 1001 ± 5 |
| | \parallel | $\mu \perp C$ | 1656 ± 8 | 1,75 | 1309 ± 10 | 1347 ± 10 |
| | \perp | $\mu \perp C$ | 1585 ± 7 | 2,02 | 1295 ± 10 | 1634 ± 10 |
| 0,080 | \parallel | - | 1527 ± 80 | 1,97 | 1301 ± 10 | 1524 ± 10 |
| | \perp | - | 1527 ± 102 | 1,92 | 1339 ± 10 | 1612 ± 10 |
| | \parallel | $\mu \parallel C$ | 1226 ± 102 | 1,92 | 1100 ± 10 | 1672 ± 10 |
| | \perp | $\mu \parallel C$ | 1504 ± 365 | 1,36 | 1038 ± 10 | 1140 ± 10 |

dulo de Young medido na geometria paralela (\parallel) à direção de cisalhamento é maior do que o valor medido na condição perpendicular. A queda relativa de E_{\parallel} e E_{\perp} , medida para os filmes dopados em relação aos obtidos para as amostras não dopadas, é da ordem de 4% e 12%, respectivamente. A orientação dos momentos magnéticos das partículas durante a preparação do elastômero contribui pouco para a modificação dos valores de E em relação aos obtidos para as amostras com partículas de momentos magnéticos não orientados. A presença das partículas de ferrofluido (orientadas ou não) na matriz elastomérica parece enfraquecer sua estrutura, em particular, na direção perpendicular à direção de cisalhamento. Isto indica que as partículas de ferrofluido podem introduzir defeitos na estrutura elastomérica, os quais podem ser responsáveis pelo não usual decréscimo de E em amostras dopadas com

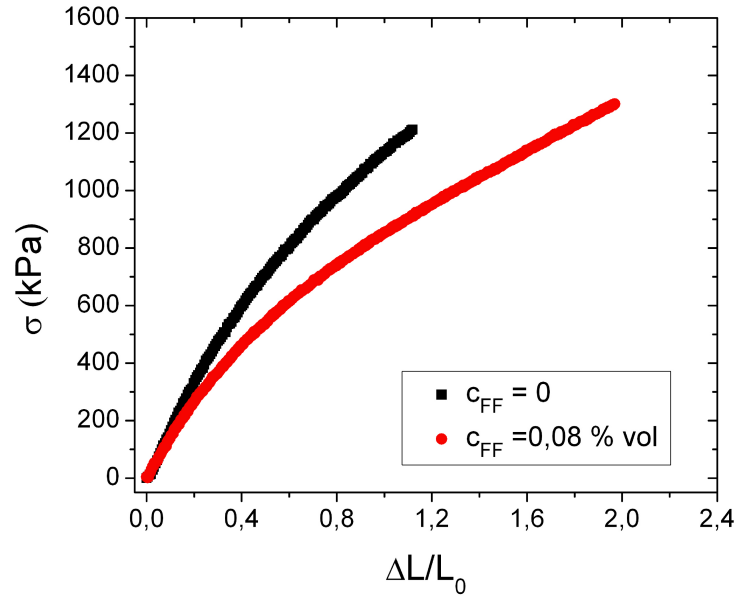


Figura 6.8: Tensão (σ) em função da deformação ($\Delta L/L_0$) paralela à direção do cisalhamento da amostra não dopada (F0) e dopada (F2) com $c_{FF} = 0,08 \text{ \% vol}$.

ferropartículas.

A tensão e deformação de ruptura e a tenacidade das amostras dopadas são maiores que as obtidas com às amostras não dopadas. Estes resultados indicam que a presença das nanopartículas no elastômero torna-o mais resistente à ruptura quando submetido a uma tensão em relação as amostras não dopadas. Porém, o aumento adicional da concentração das partículas, pelo menos na faixa investigada, não melhorou a resistência das amostras dopadas. Um resultado interessante pode ser observado quando se comparam os valores da tenacidade das amostras dopadas preparadas sem e com a presença do campo magnético (independente da amostra ter passado pela estapa da estufa). A diminuição do valor desse parâmetro é observado em amostras preparadas com a presença do campo em relação aos obtidos em amostras dopadas sem o campo. Um efeito do campo magnético aplicado durante a preparação da amostra é a formação de micro-aglomerados (vamos discutir esse aspecto na seção seguinte), formados por agregados de nanopartículas. O resultado deste processo é a migração de nanopartículas do *bulk* (distribuição mais homogênea) para os aglomerados.

6.1.4 Microscopia óptica, AFM e MFM

Sabemos que os filmes elastoméricos de PU/BDO quando expostos a radiação UV podem, sob certas condições de estiramento, desenvolver estrias contínuas em sua superfície. Essas estrias desaparecem depois de algum tempo, dependendo do tratamento mecânico aplicado à amostra e do tempo de exposição ao UV. As Figuras 6.9a, 6.9b e 6.9c mostram a textura obtida através de microscopia óptica com polarizadores paralelos do filme não dopado (F0) exposto a luz UV por 27 h, após estiramento de $\Delta L/L_0 = 0,43$ e da relaxação em função do tempo. O estiramento foi aplicado na direção paralela à direção do cisalhamento e as estrias, de perfil senoidal, são perpendiculares à direção do estiramento. As Figuras 6.9a, 6.9b e 6.9c foram obtidas a $t = 0$ (início do processo de relaxação), $t = 75min$ e $t = 19h30min$, respectivamente.

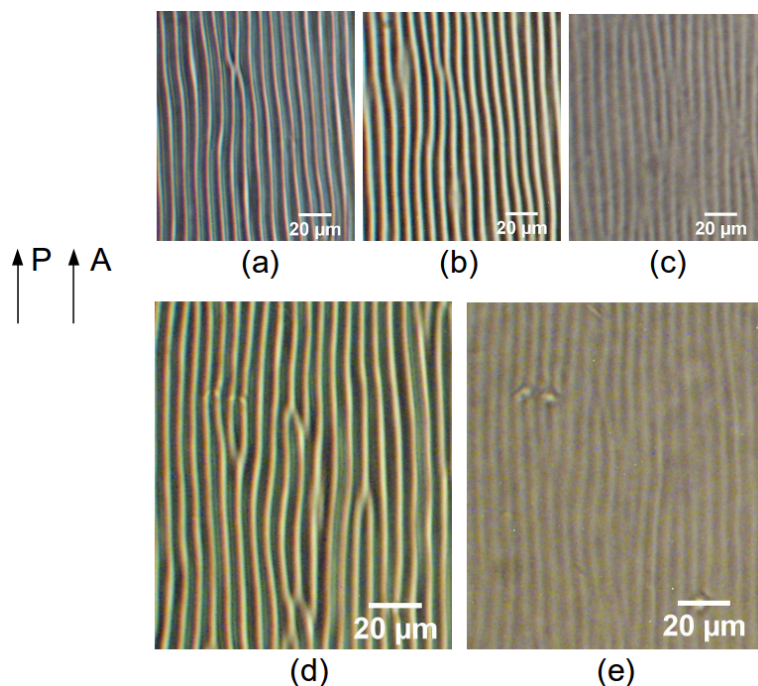


Figura 6.9: Imagens de microscopia óptica, observadas entre polarizadores paralelos, da textura dos filmes expostos à luz UV, estirados com $\Delta L/L_0 = 0,43$ e depois relaxados. Estiramento paralelo à direção de cisalhamento. Estrias perpendiculares à direção de cisalhamento. (a) Filme não dopado (F0) inicia a relaxação; (b) depois de 75 min; (c) depois de 19 h e 30 min. (d) Filme dopado (F1) com $c_{FF}=0,013$ %vol inicia a relaxação; (e) depois de 75 min.

A amostra dopada (F1 - $c_{FF}=0,013$ %vol) irradiada foi submetida a uma deformação (elástica) uniaxial ($\Delta L/L_0 = 0,43$) ao longo da direção de cisalhamento. Depois de removida a tensão, um padrão contínuo ("estrias") aparece na superfície do filme elastomérico com vetor de onda paralelo à direção de cisalhamento. As texturas de microscopia óptica observadas sob polarizadores paralelos, obtidas com o microscópio focalizado na superfície do filme, podem ser observadas na Figura 6.9d. A textura observada para o filme F0, sujeita ao mesmo tratamento, pode ser observada na Figura 6.9a. Foi mostrado na literatura [15] que este estado decai com o tempo em função da razão de extensão usada para produzi-la. As Figuras 6.9d e 6.9e foram obtidas a $t = 0$ (início do processo de relaxação) e $t = 75min$, respectivamente. A distância entre as estrias consecutivas observadas permanece igual em função do tempo ($5,7 \pm 0,5 \mu m$). No caso da amostra F1, observamos que, para as mesmas condições experimentais, as estrias desaparecem mais rapidamente que as do filme F0. O mecanismo que pode ser responsável pelo desenvolvimento das estrias é a formação de uma camada rígida (*stiff layer*) no topo do filme, induzido pela luz UV. Essa camada tem propriedades mecânicas diferentes do resto do filme e corresponde a um material "mais rígido" que provavelmente resulta das ligações cruzadas, devido à presença das ligações duplas do PBDO e do oxigênio, sob a ação catalítica da luz UV. O fato da textura superficial da amostra F1 apagar mais rapidamente do que a da amostra F0 pode ser devido às diferentes propriedades viscoelásticas do estado de deformação plástica. Estes resultados estão de acordo com os resultados mecânicos das amostras dopadas e não dopadas. A textura do filme F0, extraído em tolueno e depois seco, exibe micro estrias ao longo de todos os eixos, como já foi observado para amostras não dopadas com massa molecular de PU igual a 3200 g/mol (Figura 6.10a) [15]. Apesar da textura do filme F2 ($c_{FF}=0,08$ %vol) também apresentar este comportamento (Figura 6.10b), seu padrão é mais difuso. A distância entre as estrias características é de aproximadamente $2,0 \mu m$. Essas estrias, similares as do filme F0, também permanecem inalteradas em função do tempo indicando que, para o tempo de exposição usado (3 dias), as ligações cruzadas induzidas pela luz UV ocorrem na presença das nanopartículas.

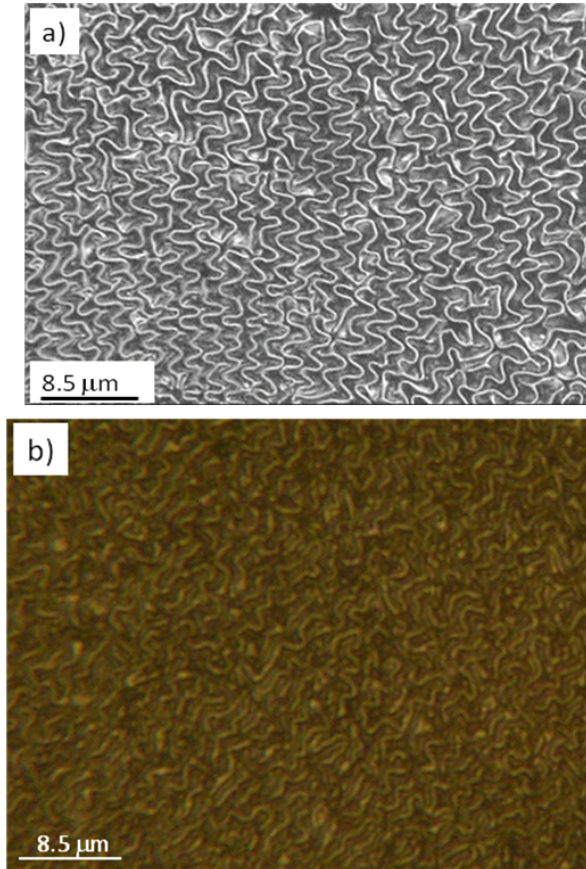


Figura 6.10: Imagens de microscopia óptica do filme a) não dopado (F0) e b) dopado (F2 - $c_{FF}=0,08$ %vol) após extração em tolueno.

As imagens de AFM e MFM das amostras em diferentes condições de dopagem estão presentes na Figura 6.11 e Figura 6.12. A direção de cisalhamento é representada pela seta e a legenda C. Os pares a-b, c-d e e-f representam figuras de AFM-MFM da mesma região da amostra. As Figuras 6.11a e 6.11b mostram o aspecto da amostra elastomérica F0. As Figuras 6.11c e 6.11d mostram a amostra F1 preparada sem a presença de campo magnético. A Figura 6.11d é compatível com a imagem de uma distribuição homogênea de partículas magnéticas dispersas na matriz elastomérica. A resolução do MFM não nos permite ver partículas em escala de dezenas de nanômetros. As Figuras 6.11e e 6.11f mostram as imagens de AFM e MFM de amostra F1 preparada com aplicação do campo magnético (legenda \vec{H}) paralelo à direção de cisalhamento. Agora, grandes agregados, muitos deles de forma linear, são visíveis principalmente na imagem de MFM. Estes agregados lineares apresentam uma orientação média ao longo da direção do campo. As dimensões características destes agregados estão

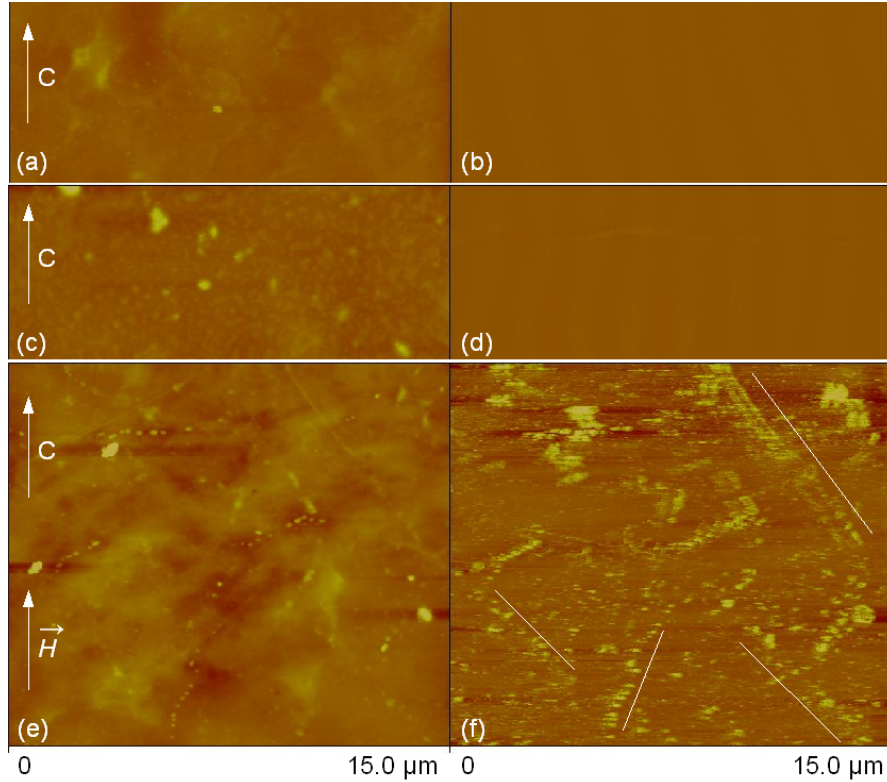


Figura 6.11: Imagens de AFM e MFM das diferentes amostras elastoméricas. Cada par a-b, c-d, e-f representa a imagem de AFM-MFM da mesma região da amostra. Amostra F0: Figuras (a) e (b); amostra F1 ($c_{FF}=0,013$ %vol), preparada sem aplicação de campo magnético: Figuras (c) e (d); amostra F1, preparada com aplicação de campo magnético (\vec{H}) paralelo à direção do cisalhamento (C): Figuras (e) e (f). As linhas na Figura (f) são apenas para indicar a direção de alinhamento dos agregados.

presentes na Tabela 6.3. Nós observamos em algumas regiões da mesma amostra a imagem igual a da Figura 6.11d, indicando que há regiões onde as partículas ainda não estão agregadas e /ou elas foram removidas para formar agregados em outras regiões da amostra. As Figuras 6.12a e 6.12b mostram as imagens da amostra F2 preparada sem campo magnético. A imagem de MFM (Figura 6.12b) também mostra a presença de agregados magnéticos na amostra, cujas dimensões características estão presentes na Tabela 6.3. Nossos resultados indicam que grandes agregados são obtidos quando o campo magnético é aplicado durante o processo de preparação da amostra, independente da concentração de partículas magnéticas, pelo menos na faixa de concentração investigada. O fato de alguns agregados, quase lineares, de partículas magnéticas não se orientarem completamente paralelos ao campo pode ser

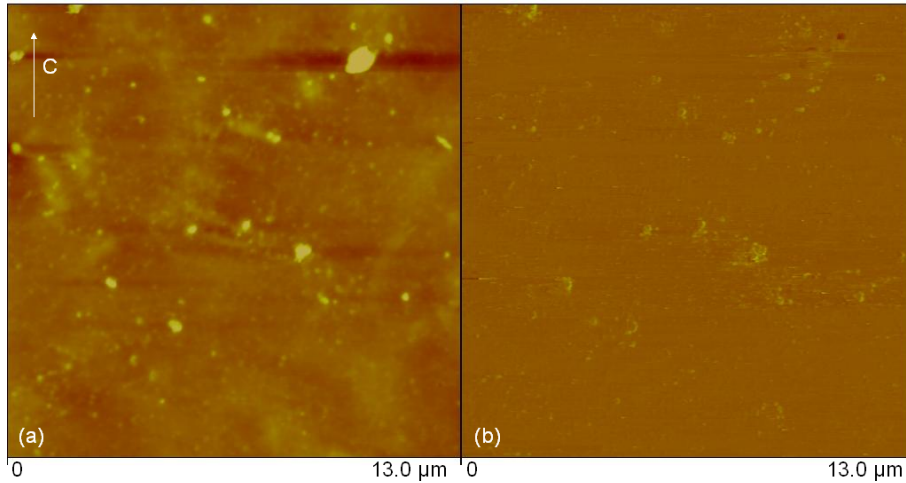


Figura 6.12: Imagens de (a) AFM e (b) MFM da amostra F2 ($c_{FF}=0,08$ %vol), preparada sem aplicação de campo magnético. A letra C indica a direção de cisalhamento.

devido à alta viscosidade do fluido durante o processo de cisalhamento (isto é, enquanto o processo de reticulação é realizado) e também devido ao campo magnético da bobina de Helmholtz empregado ser baixo.

As superfícies das amostras dopadas e não dopadas apresentam a mesma rugosidade média $R_a \sim 2$ nm e rugosidade média quadrática $R_q \sim 2,74$ nm (amostra F0), 3,46 nm (amostra F1 preparada sem campo magnético), 4,44 nm (amostra F1 preparada com campo magnético) e 4,92 nm (amostra F2 preparada sem campo magnético).

Tabela 6.3: Dados estatísticos dos agregados de partículas magnéticas observados na Figura 6.11f - amostra F1, preparada com aplicação do campo magnético paralelo à direção de cisalhamento; e na Figura 6.12b - amostra F2, preparada sem aplicação de campo magnético.

| Amostra | Valor médio (μm) | Desvio Padrão (μm) | Valor mínimo (μm) | Valor máximo (μm) | Variância (μm^2) | Coefficiente de variação |
|---------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| F1 (com H) | 0,14 | 0,17 | 0,04 | 1,74 | 0,03 | 1,24 |
| F2 | 0,11 | 0,09 | 0,04 | 0,72 | 0,01 | 0,86 |

6.2 Filmes celulósicos

6.2.1 Difração de raios X

Estiramento paralelo à direção do cisalhamento

Inicialmente discutiremos os resultados das medidas de difração de raios X da amostra com diferentes e consecutivos estiramentos aplicados na mesma direção do cisalhamento (direção média de orientação do diretor nemático - eixo y) e sua respectiva relaxação, indicada pela seta em azul, como mostra a figura 6.13. A figura 6.13 (a) mostra o difratograma da amostra em seu estado inicialmente relaxado (antes da aplicação de qualquer tensão), em seguida, as figuras 6.13 (b) e (c) mostram os difratogramas da amostra após os estiramentos de $\Delta L_y/L_{y0} = 0,29$ e $0,4$. Após o último estiramento, a tensão sobre o filme foi retirada e dado início a contagem do tempo de relaxação do filme, como mostram as figuras 6.13 (d) e (e), onde vemos os difratogramas após 21h e 21min e 41h e 10min.

No difratograma da amostra em seu estado inicial (antes da aplicação de qualquer tensão) vemos dois picos (figuras 6.13(a) e 6.14(a)) cujas respectivas intensidades difratadas em função de q ao longo dos eixos x e y são mostradas nas figuras 6.14(b) e (c). Ao longo do eixo x , vemos os picos referentes ao pico interno (pico 1) e ao pico externo (pico 2) cujas distâncias características são de ordem de $d_{1x} = 11,3 \pm 0,2\text{\AA}$ e $d_{2x} = 4,38 \pm 0,10\text{\AA}$, com respectivos comprimentos de correlação de $D_{1x} \sim 30\text{\AA}$ e $D_{2x} \sim 20\text{\AA}$. Ao longo do eixo y , observamos apenas o pico 2 ($d_{2y} = 4,28 \pm 0,09\text{\AA}$ com $D_{2y} \sim 30\text{\AA}$). As curvas $I \times q$ foram ajustadas com

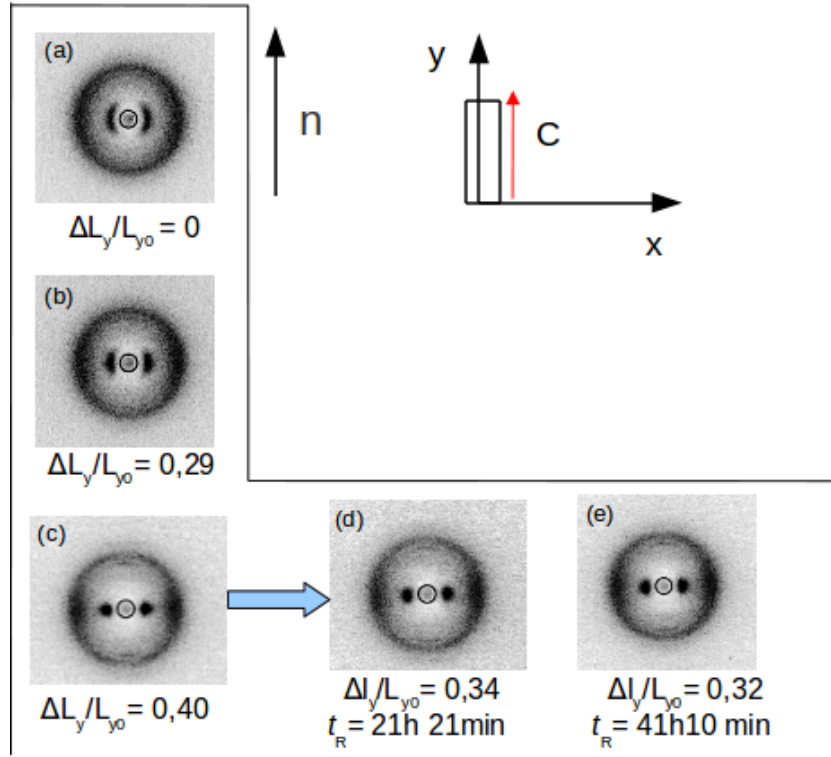


Figura 6.13: Padrões de difração do filme celulósico com diferentes valores de deformação e relaxação. A tensão sobre o filme foi aplicada na mesma direção de orientação média do diretor nemático (seta preta). A seta vermelha indica a direção de cisalhamento aplicado à amostra no momento de sua preparação e a seta azul indica o início da relaxação. (a) difratograma da amostra em seu estado inicialmente relaxado (antes da aplicação de qualquer tensão); (b) e (c) difratogramas da amostra após os estiramentos de $\Delta L_y/L_{y0} = 0,29$ e $0,4$; (d) e (e) difratogramas após a retirada da tensão sobre o filme.

funções Lorentzianas, porém, para melhor qualidade dos ajustes, acrescentamos mais uma função Lorentziana cuja posição de intensidade máxima corresponde a $d \sim 5\text{\AA}$ (indicada com seta nas figuras 6.14(b) e (c)) com larguras que variam entre $0,5$ a $1,2 \text{\AA}^{-1}$. Utilizamos este procedimento em todos os resultados obtidos com os filmes celulósicos. O fato de não conseguirmos ajustar perfeitamente uma Gaussiana ou Lorentziana na região da curva $I \times q$ correspondente ao pico 2 pode indicar a sobreposição de curvas ou má distribuição da densidade eletrônica nesta região. Realizamos medidas de SAXS com a amostra em seu estado inicialmente relaxado e vimos que há espalhamento de pequenos ângulos que serão investigados no futuro (Apêndice C - Figura C.4).

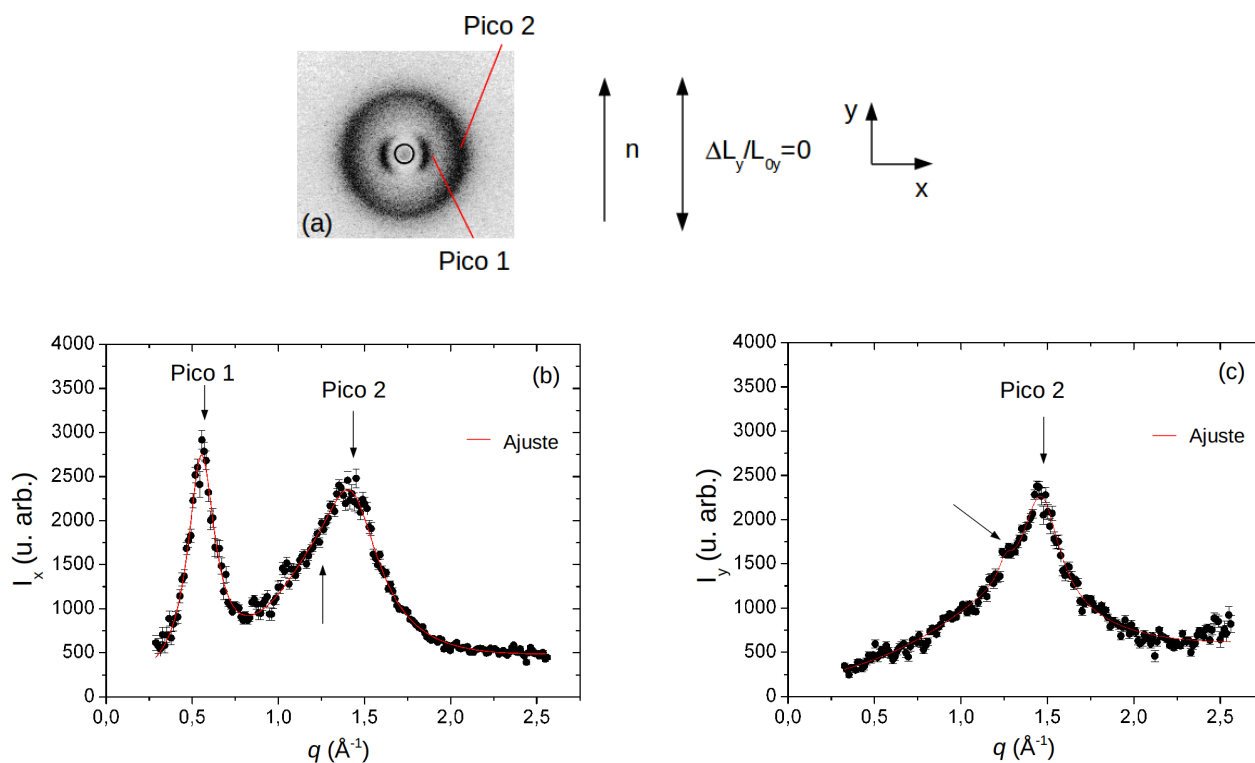


Figura 6.14: (a) Padrão de difração da amostra em seu estado inicialmente relaxado. (b) intensidade difratada em função de q ao longo do eixo x e (c) intensidade difratada em função de q ao longo do eixo y.

A otimização da geometria da molécula de APC foi feita através do método da teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando o programa Gaussian. Apesar do cálculo ter convergido com o método DFT, provavelmente as cadeias laterais desta molécula podem ter várias configurações. A Figura 6.15 mostra o esquema proposto da estrutura de duas moléculas de APC em seu estado inicial, onde $d_{1x} \sim 11,3\text{Å}$ está relacionado à distância média entre as cadeias principais (glucose) e $d_{2x} \sim 4,3\text{Å}$ relacionado à distância média que se propaga entre os últimos átomos de carbono da glucose e ao longo das cadeias laterais (identificada com bolinhas amarelas).

Analisando o difratograma da amostra no estado de máximo estiramento ($\Delta L_y/L_{y0}=0,4$), vemos que ocorre o aumento das intensidades difratadas dos picos 1 e 2 ao longo do eixo x, o que mostra maior ordem orientacional das moléculas nesta direção (Figura 6.16). Além disso, observamos que a posição do pico 1 não foi alterada com o estiramento, enquanto que, a posição de máxima intensidade do pico 2 foi deslocada para $d_{2x} = 4,5 \pm 0,1\text{Å}$ (Figuras

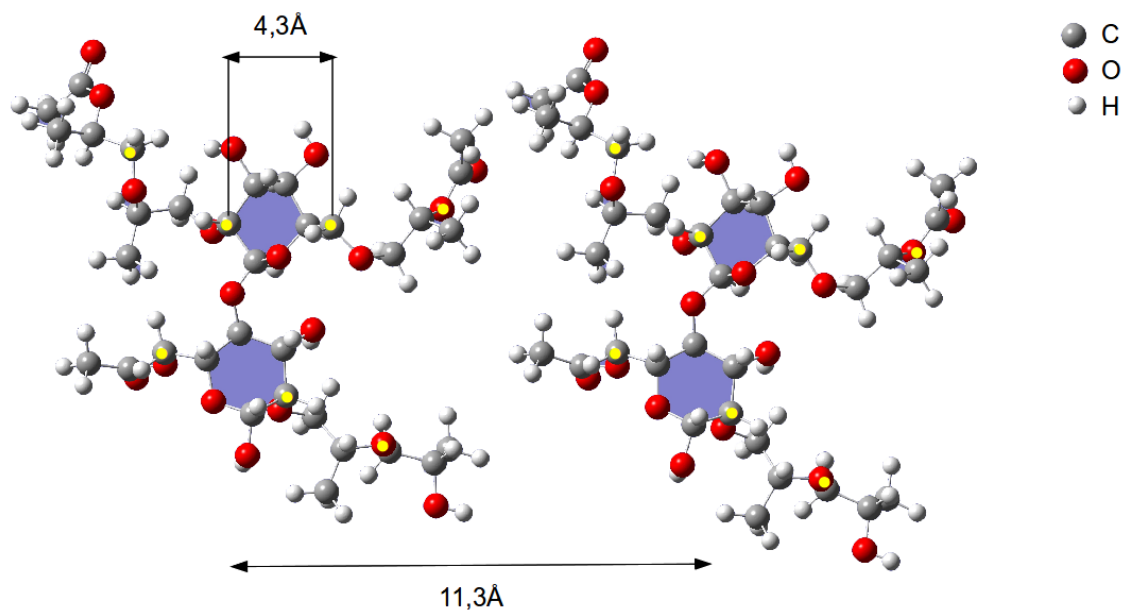


Figura 6.15: Estrutura química de duas moléculas de APC quando o filme está no estado inicialmente relaxado. Os núcleos de glucose estão pintados em azul os quais apresentam uma distância média de $11,3 \text{ \AA}$ e as bolinhas amarelas indicam a distância média de $4,3 \text{ \AA}$ que se propaga entre os últimos átomos de carbono da glucose e ao longo das cadeias laterais.

6.17a) e b)). O estiramento além de induzir maior ordem orientacional das moléculas de APC na mesma direção do estiramento, também provoca uma certa organização das cadeias laterais. Com isso, observamos com mais nitidez os picos ao longo do eixo y, onde vemos a formação de um pico cuja distância característica corresponde a $d_{3y} = 5,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$ e comprimento de correlação de $D_{3y} \sim 140 \text{ \AA}$. Este pico indica que os monômeros de glucose estão provavelmente formando uma fase esmética. A Figura 6.17c) mostra que a posição de máxima intensidade do pico 3 não se altera em função do estiramento.

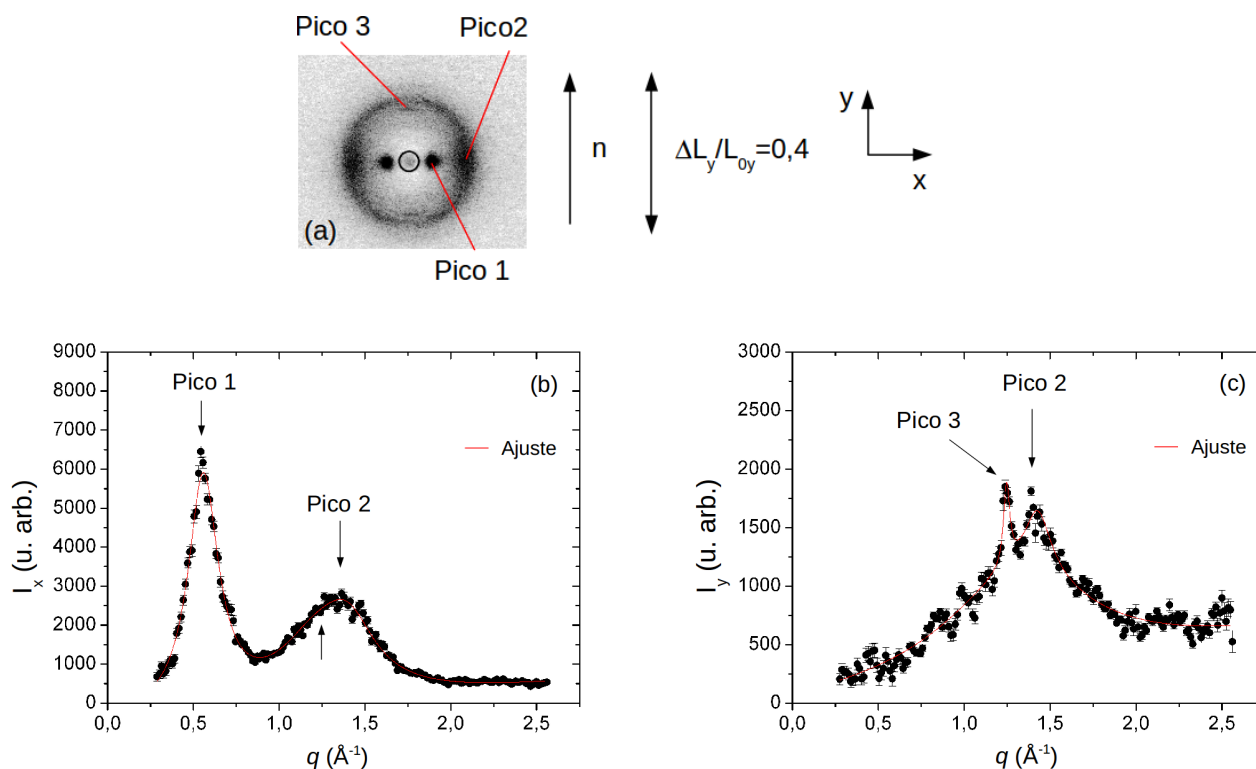


Figura 6.16: (a) Padrão de difração da amostra de celulose no estado de máximo estiramento aplicado ao filme, intensidade difratada em função de q , (b) ao longo do eixo x e (c) ao longo do eixo y.

Ao analisar a intensidade difratada em função do ângulo azimutal(φ) do anel desenhado no difratograma da figura 6.18 (a), vemos que, além dos dois picos relacionados à maior intensidade ao longo do eixo x, há mais quatro picos indicando a formação de um empacotamento tipo hexagonal das cadeias laterais, correspondente ao parâmetro de rede $d_4 = 4,3\text{\AA}$ (Figura 6.18 (b)). O empacotamento tipo hexagonal só foi observado no difratograma relacionado ao máximo estiramento aplicado à amostra, enquanto que, o pico referente à fase esméctica aparece fracamente no difratograma da figura 6.13 (b), porém sua visualização é mais nítida com o aumento do estiramento. Estes picos são praticamente inalterados após a relaxação do filme celulósico.

A figura 6.19 mostra o esquema proposto da estrutura da molécula de APC após o máximo estiramento, onde $d_1 \sim 11,3\text{\AA}$ continua relacionado à distância média entre as cadeias principais; $d_2 \sim 4,3\text{\AA}$ relacionado a distância média que se propaga entre os últimos átomos de carbono da glucose e ao longo das cadeias laterais (identificado com as bolinhas

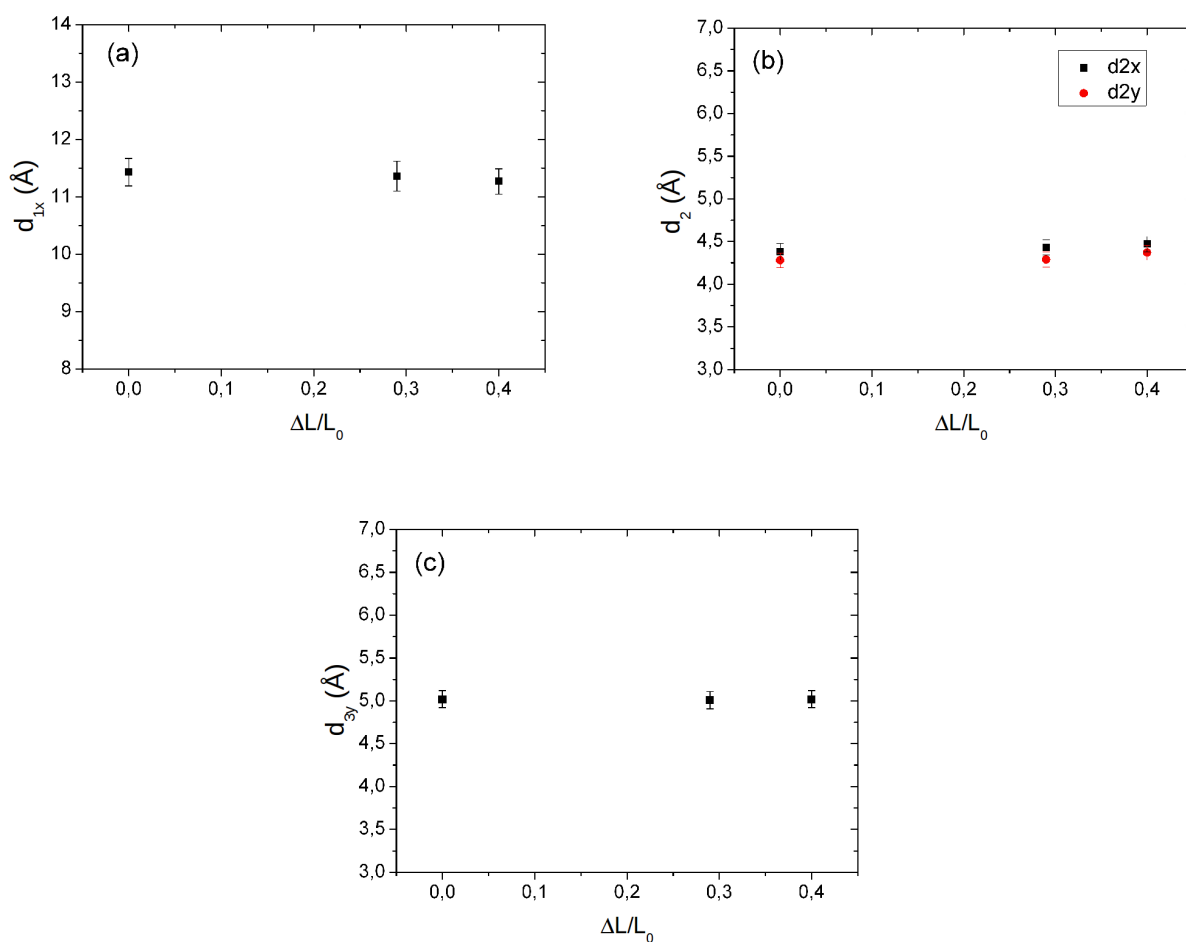


Figura 6.17: Distância característica em função de $\Delta L/L_0$ da amostra de celulose ao longo dos eixo x ou y. (a) Pico 1, (b) Pico 2 e (c) Pico 3. Direção de estiramento paralelo à direção de cisalhamento.

amarelas - Figura 6.19a)); $d_3 \sim 5\text{Å}$ correspondente a formação da fase esmética (identificado pelos triângulos amarelos - Figura 6.19b)), e por fim, o empacotamento tipo hexagonal com parâmetro de rede de $d_4 \sim 4,3\text{Å}$ (indicado pelos quadrados amarelos - Figura 6.19c)). A molécula de APC pode ligar-se a outra molécula através dos grupos hidroxil marcados com o círculo pontilhado.

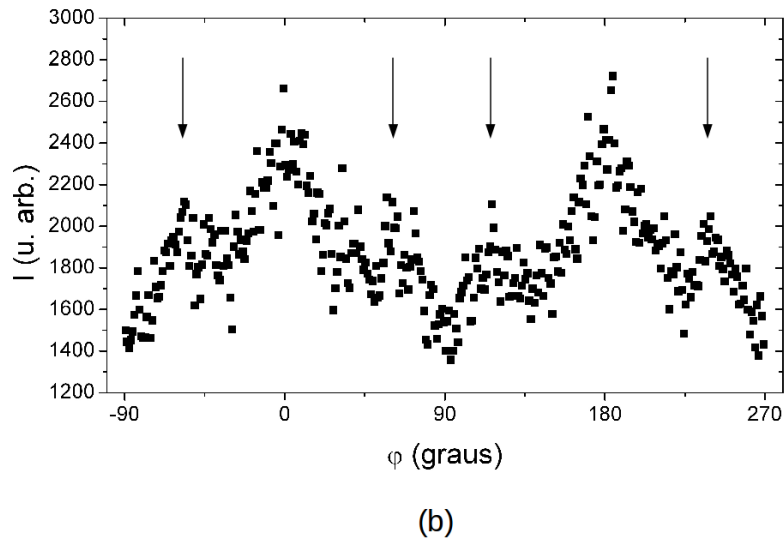
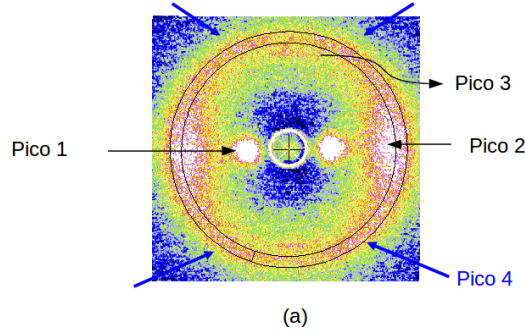


Figura 6.18: (a) Difratograma da amostra no estado de máximo estiramento mostrando a rede tipo hexagonal. (b) Intensidade difratada em função do ângulo azimutal correspondente ao anel desenhado no difratograma da Figura (a).

As curvas das intensidades difratadas em função do ângulo azimutal (φ) do pico 1 e pico 2, encontram-se no Apêndice C - Figura C.2. Suas análises, através da fórmula desenvolvida por Deutsch, nos permitiu obter os parâmetros de ordem orientacional para os dois picos em função do estiramento. No gráfico do parâmetro de ordem do pico 1 em função do estiramento (Figura 6.20 (a)), vemos que o valor de PO1 aumenta de $0,40 \pm 0,01$ para $0,85 \pm 0,03$, enquanto que, para o pico 2 o valor de PO2 aumenta de $0,20 \pm 0,01$ para $0,43 \pm 0,02$. Estes resultados mostram que as moléculas de APC, antes de aplicar qualquer tensão sob o filme, já possuem uma certa ordem orientacional induzida pelo cisalhamento imposto ao filme no momento de sua preparação. A aplicação da tensão na mesma direção de orientação do diretor nemático tende a orientar mais as cadeias de glucose do que as cadeias laterais, as

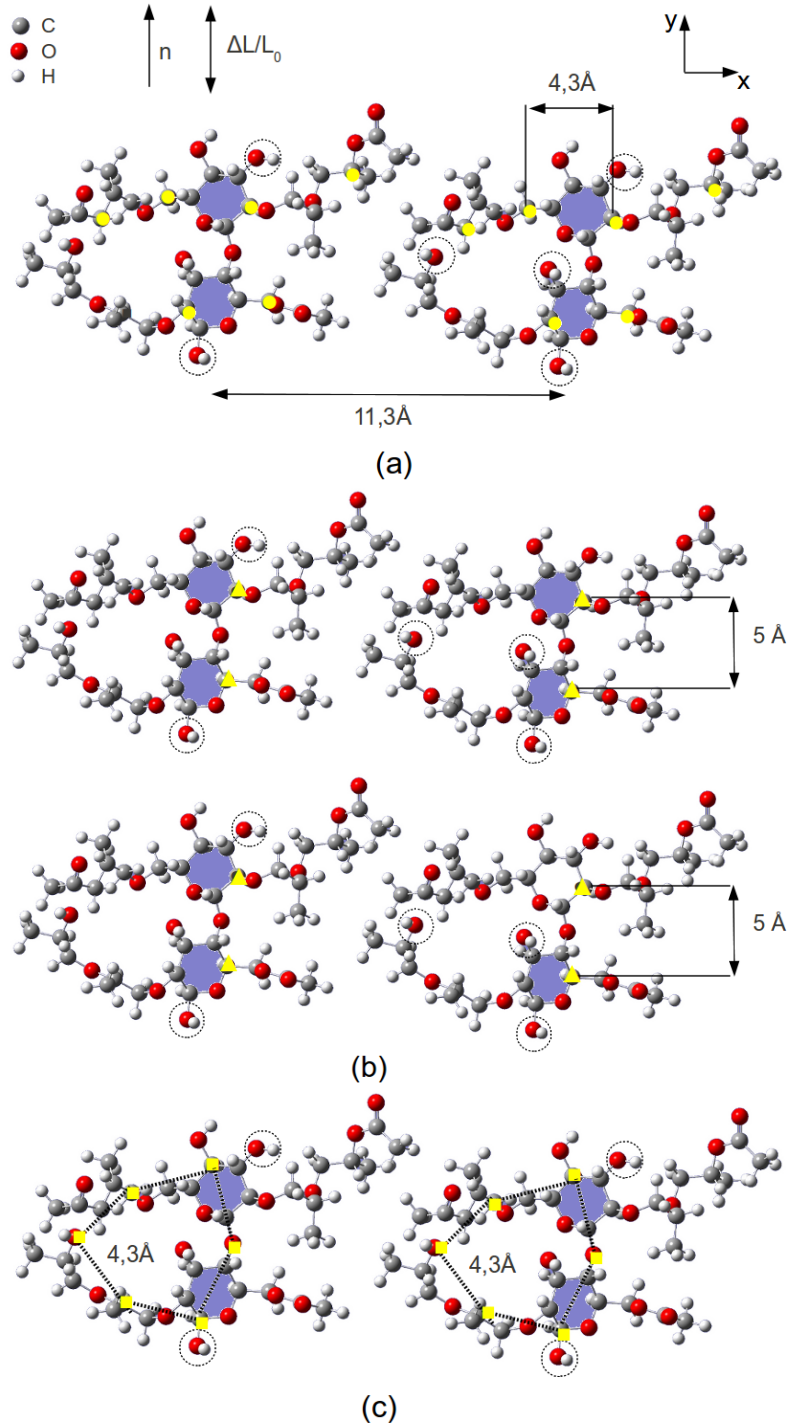


Figura 6.19: Esquema proposto da estrutura do filme celulósico após o máximo estiramento. (a) representação das duas ordens orientacional ($11,3\text{\AA}$ e $4,3\text{\AA}$) ao longo do eixo x, (b) representação da fase esméctica ao longo do eixo y e (c) representação da rede tipo hexagonal.

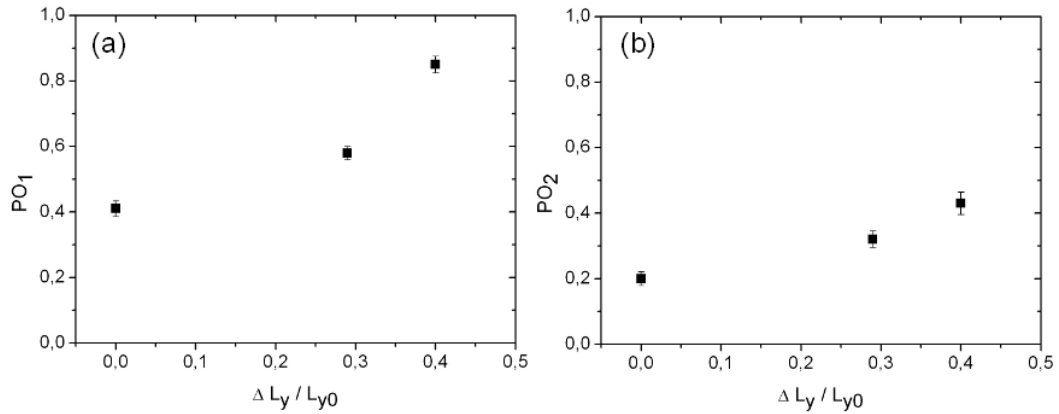


Figura 6.20: Parâmetro de ordem orientacional em função do estiramento do pico 1 (a) e pico 2 (b).

quais são mais flexíveis. Ao retirar a tensão sobre o filme, a cadeia principal da molécula de APC tende a voltar lentamente a sua configuração inicial, como mostram os gráficos de PO1 em função do tempo e da deformação de relaxação da amostra (Figuras 6.21 (a) e (b)). Esta deformação de relaxação é definida como $\Delta L_{Ry}/L_{y0} = (L_{y0} - L_{Ry})/L_{y0}$, onde L_{y0} é o comprimento inicial da amostra antes de ser estirada e L_{Ry} é o comprimento da amostra durante a relaxação, ambos ao longo do eixo y. Desta forma, temos que $\Delta L_{Ry}/L_{y0} = -(L_y - L_{y0})/L_{y0} = -\Delta L_y/L_{y0}$, onde L_y é o comprimento da amostra durante o estiramento ao longo do eixo y. Vemos que o filme leva 41h e 10 min para atingir a posição de $\Delta L_{Ry}/L_{y0} = -0,32$ com $PO1 = 0,77 \pm 0,02$. Enquanto que, as cadeias laterais ficam praticamente inalteradas, pois PO2 permanece inalterado em função do tempo e da deformação de relaxação (Figuras 6.21 (c) e (d)).

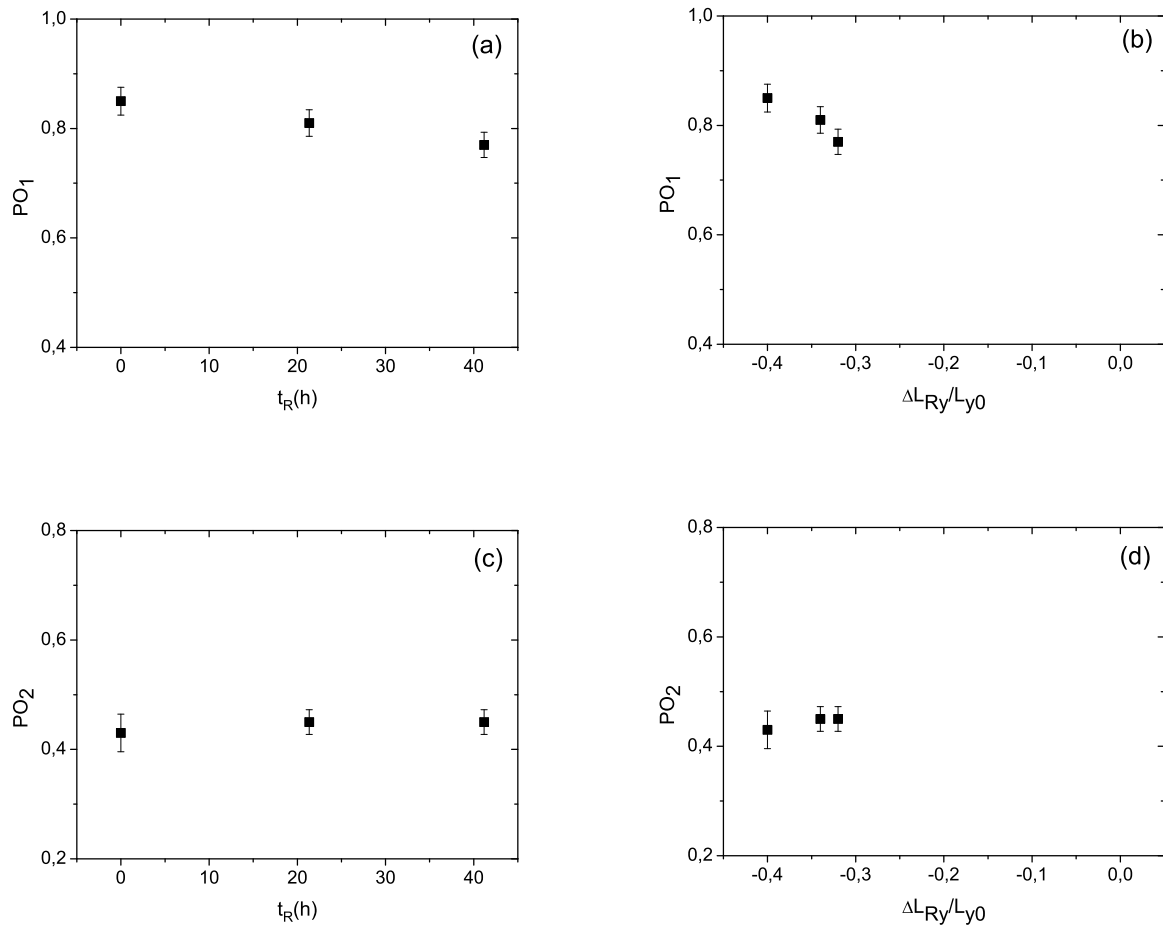


Figura 6.21: Gráfico do parâmetro de ordem orientacional em função do tempo e da deformação de relaxação.(a) pico 1 e (b) pico 2.

Estiramento perpendicular à direção do cisalhamento

Agora discutiremos os resultados das medidas de difração de raios X da amostra que sofreu consecutivos estiramentos aplicados na direção perpendicular à direção do cisalhamento (isto é, direção inicial de orientação do diretor nemático) e sua respectiva relaxação. A Figura 6.22 (a) mostra o difratograma da amostra no estado inicialmente relaxado, em seguida, as Figuras 6.22 de (b) a (f) mostram os difratogramas dos consecutivos estiramentos aplicados ao filme. As Figuras 6.22 de (e1) a (e2) mostram os difratogramas da amostra durante o processo de relaxação após o estiramento de $\Delta L_x/L_{x0} = 4$, e por fim, as Figuras 6.22 de (f1) a (f3) mostram os difratogramas da amostra durante o processo de relaxação após o estiramento de $\Delta L_x/L_{x0} = 7$. As setas pretas indicam a direção de orientação média do diretor nemático. Antes da aplicação de qualquer tensão sobre a amostra, a direção média de orientação do diretor nemático é paralela à direção do cisalhamento (eixo y - Figura 6.22 (a)). Conforme discutido anteriormente, no estado inicialmente relaxado, identificamos apenas dois picos correspondente às distâncias médias entre as cadeias principais das moléculas de APC ($d_1 \sim 11,3\text{\AA}$ - pico 1) e as distâncias médias entre os últimos átomos de carbono da glucose ($d_2 \sim 4,3\text{\AA}$ - pico 2). A estrutura molecular do filme também já foi apresentada na Figura 6.15.

A série de difratogramas apresenta curvas de $I \times q$ semelhante às curvas das Figuras 6.14(b) e (c), diferenciando apenas na amplitude do picos, pois a medida que o estiramento aumenta, a intensidade difratada diminui e os picos tendem a uma configuração isotrópica em torno do eixo z, por volta de $\Delta L_x/L_{x0} = 4$. Para estiramentos maiores, a intensidade difratada aumenta e as picos voltam a sua configuração anisotrópica, porém com a direção de orientação média do diretor nemático à 90° em relação a condição inicial (Figura 6.22 (f)). As posições do pico 1 ($d_1 \sim 11,3\text{\AA}$) e pico 2 ($d_2 \sim 4,3\text{\AA}$) permanecem constantes com o aumento do estiramento (Figura C.3 - Apêndice C). Os picos referentes à fase esmética e ao empacotamento tipo hexagonal não foram observados com o máximo estiramento aplicado à amostra. As curvas $I \times q$ foram ajustadas com funções Lorentzianas, porém para melhor qualidade do ajuste também foi necessário acrescentar mais uma função Lorentziana cuja posição corresponde a $d \sim 5\text{\AA}$ com larguras que variam entre 0,5 a $1,2 \text{\AA}^{-1}$.

Ao analisar a intensidade difratada do pico 2 em função do ângulo azimutal, correspondente ao anel desenhado no difratograma da Figura 6.23 para $\Delta L_x/L_{x0} = 7$, vemos que

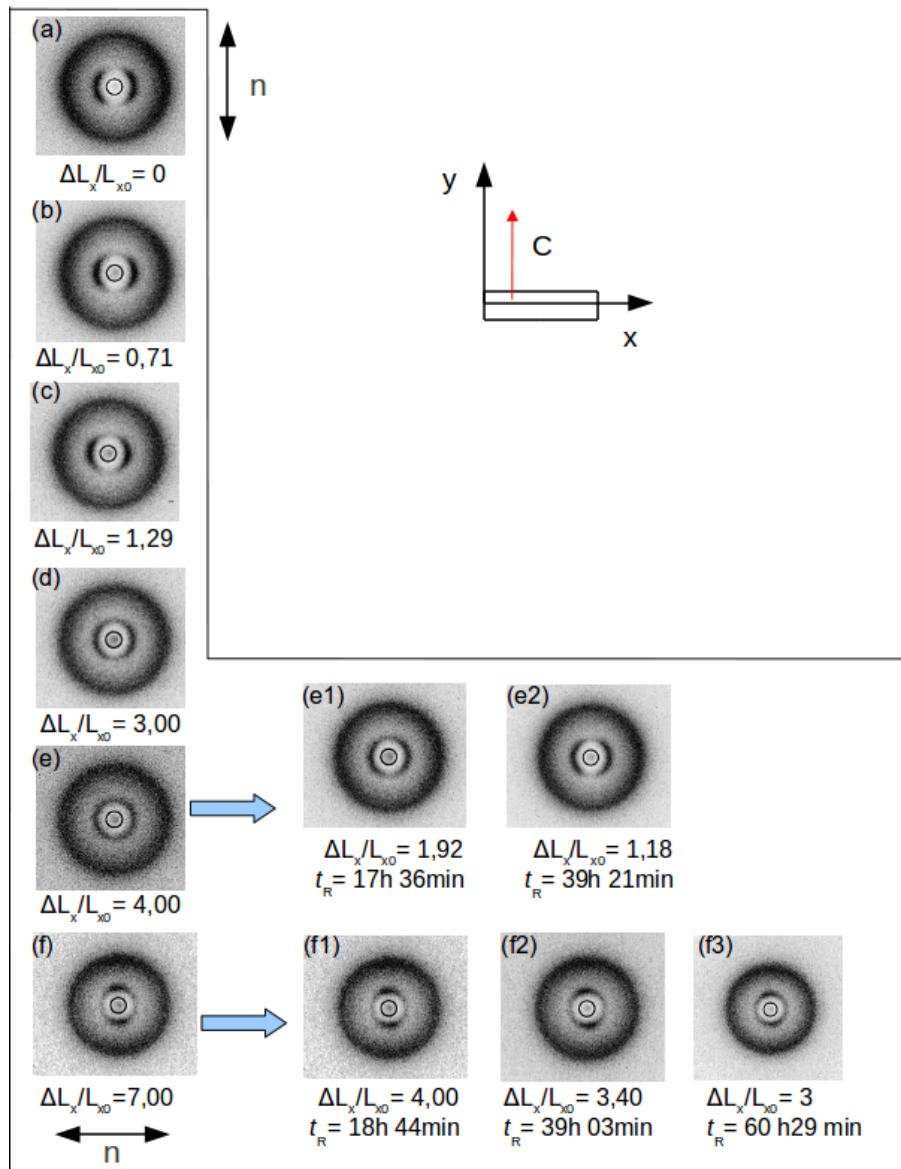


Figura 6.22: Padrões de difração do filme celulósico com diferentes valores de deformação e relaxação. A tensão sobre o filme foi aplicada na direção perpendicular à direção inicial de orientação do diretor nemático (seta preta). A seta vermelha indica a direção de cisalhamento aplicado a amostra no momento de sua preparação e a seta azul indica o início da relaxação. (a) difratograma da amostra no estado inicialmente relaxado, de (b) a (f) difratogramas dos consecutivos estiramentos aplicados ao filme, de (e1) a (e2) difratogramas da amostra durante o processo de relaxação, após o estiramento de $\Delta L_x/L_{x0} = 4$, e de (f1) a (f3) difratogramas da amostra durante o processo de relaxação, após o estiramento de $\Delta L_x/L_{x0} = 7$.

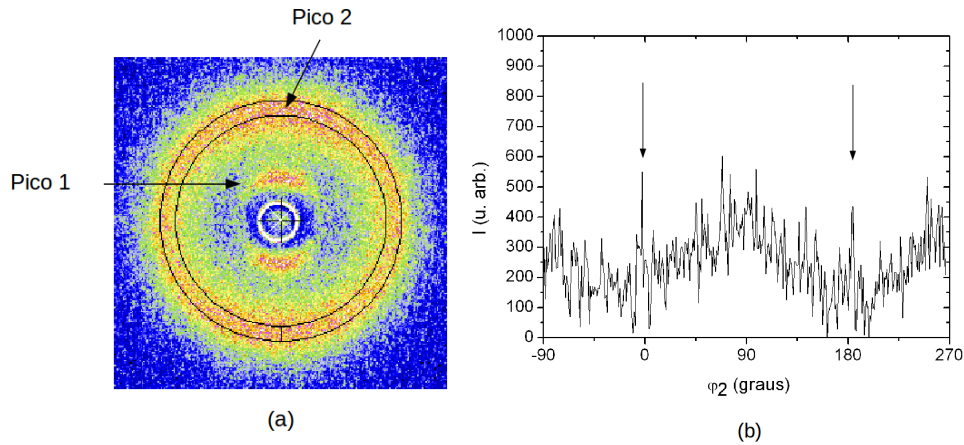


Figura 6.23: (a) Difratograma e (b) intensidade difratada em função do ângulo azimutal do pico 2 (anel desenhado), para $\Delta L_x/L_{x0} = 7$.

aparecem dois pequenos picos a 0° e 180° . Estes picos provavelmente estão relacionados a um efeito de memória, isto é, ainda existem algumas moléculas orientadas na direção perpendicular à aplicação do estiramento.

A Figura 6.24 mostra o esquema proposto da estrutura do filme após a inversão do diretor nemático ($\Delta L_x/L_{x0} = 7$), onde $d_1 \sim 11,3\text{\AA}$ continua relacionado a distância média entre as cadeias principais das moléculas de APC, e $d_2 \sim 4,3\text{\AA}$ relacionado à distância média que se propaga entre os últimos átomos de carbono da glucose e ao longo das cadeias laterais (identificada com bolinhas amarelas). Vale ressaltar que a aplicação de um estiramento sobre uma determinada amostra sempre tende a orientar o eixo principal das moléculas em sua direção. Porém, quando a tensão é aplicada na direção perpendicular à direção de orientação inicial do diretor, no caso destes filmes celulósicos, não ocorre rotação do sentido de orientação média do diretor nemático. No início do estiramento, a tensão aplicada sobre o filme é maior nas cadeias laterais, as quais tem uma mobilidade maior que a cadeia principal (a glucose). Devido a isso, a tensão sobre as cadeias laterais movimenta a matriz elastomérica para uma configuração quase isotrópica para depois orientar as moléculas de APC na direção de aplicação do estiramento.

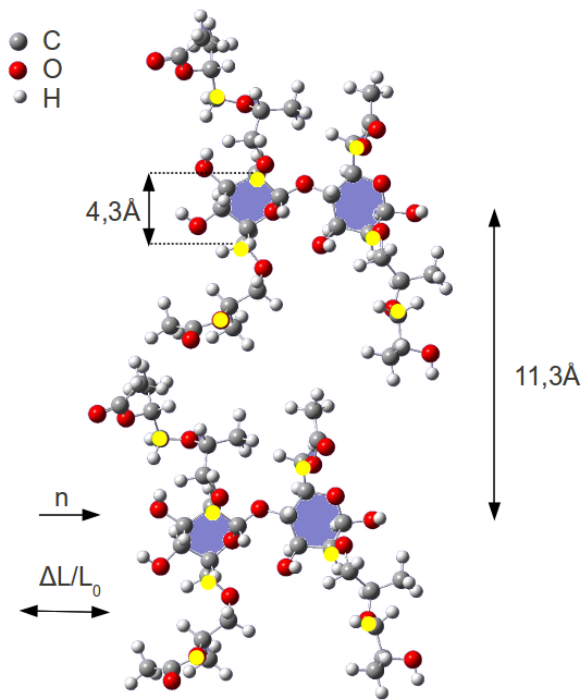


Figura 6.24: Esquema proposto para a estrutura molecular do filme após o máximo estiramento ($\Delta L_x/L_{x0} = 7$).

A Figura 6.25 mostra os gráficos das intensidades difratadas em função do ângulo azimutal (φ) do pico 1 e pico 2 nos quais, vemos que, a amplitude da intensidade difratada diminui com o aumento de $\Delta L_x/L_{x0}$ (até o valor de $\Delta L_x/L_{x0} = 4$), e depois volta a crescer, porém, a 90° em relação a posição inicial. A Figura 6.26 (a) mostra o comportamento do parâmetro de ordem orientacional do pico 1, no qual vemos que, PO1 é igual a $0,37 \pm 0,02$ para $\Delta L_x/L_{x0} = 0$ e diminui com o aumento do estiramento até $0,16 \pm 0,03$ para $\Delta L_x/L_{x0} = 4$; em seguida, após a inversão da direção de orientação do diretor nemático, aumenta até o valor de $0,45 \pm 0,02$ para $\Delta L_x/L_{x0} = 7$. Enquanto que, PO2 diminui de $0,29 \pm 0,02$ para $0,20 \pm 0,02$ com o aumento de $\Delta L_x/L_{x0}$, e permanece constante mesmo após a inversão da direção de orientação do diretor nemático.

Quando o filme entra no processo de relaxação antes da direção média de orientação do diretor nemático surgir a 90° (estiramento de $\Delta L_x/L_{x0} = 4$ - conjunto de difratogramas da Figuras 6.22 (e) a (e2)) o filme leva 17h e 36min para chegar a posição de $\Delta L_{Rx}/L_{x0} = -1,92$ com valor de PO1 igual a $0,26 \pm 0,02$ e PO2 igual a $0,23 \pm 0,02$, isto é, com um aumento

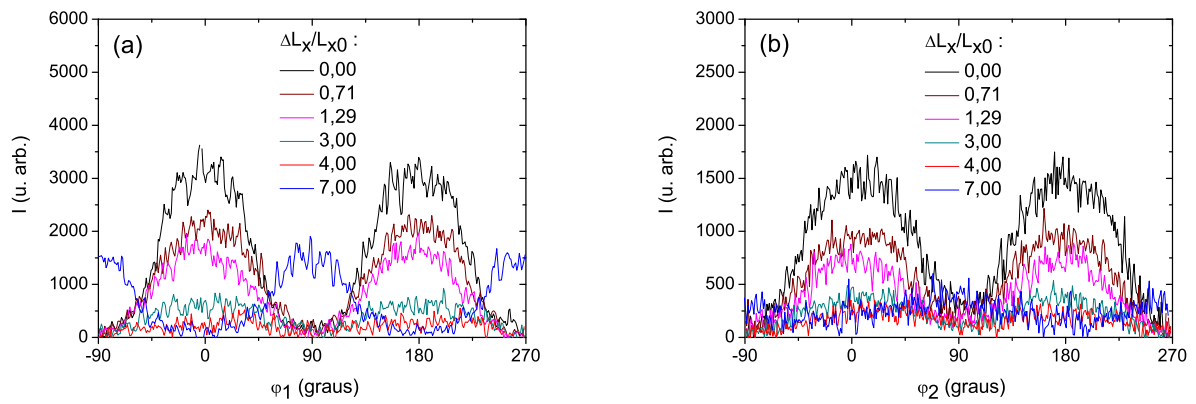


Figura 6.25: Intensidade difratada em função do ângulo azimutal(φ) do filme celulose estirado na direção perpendicular à direção do cisalhamento.(a) pico 1 e (b) pico 2.

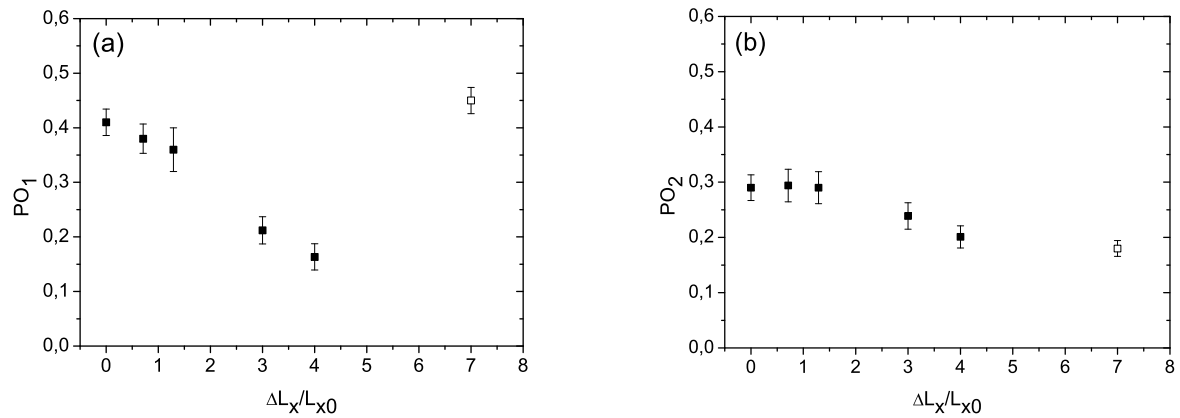


Figura 6.26: Gráfico do parâmetro de ordem orientacional em função da deformação.(a) pico 1 e (b) pico 2. O símbolo \square representa a mudança de direção da orientação média do diretor nemático.

de PO1 igual a $\sim 63\%$ e de PO2 igual a $\sim 15\%$ (Figura 6.27 de (a) a (d)). Apesar de PO1 continuar crescendo em função do tempo e da deformação de relaxação, seu comportamento mostra que se o filme chegar ao comprimento inicial (L_0), o valor de PO1 será menor do que o valor obtido antes da aplicação da tensão sobre o filme. Enquanto que, PO2 permanece constante após atingir o valor de $0,23 \pm 0,02$. Estes resultados mostram que o filme não volta a sua configuração inicial após o máximo estiramento ($\Delta L_x/L_{x0} = 4$) aplicado a ele.

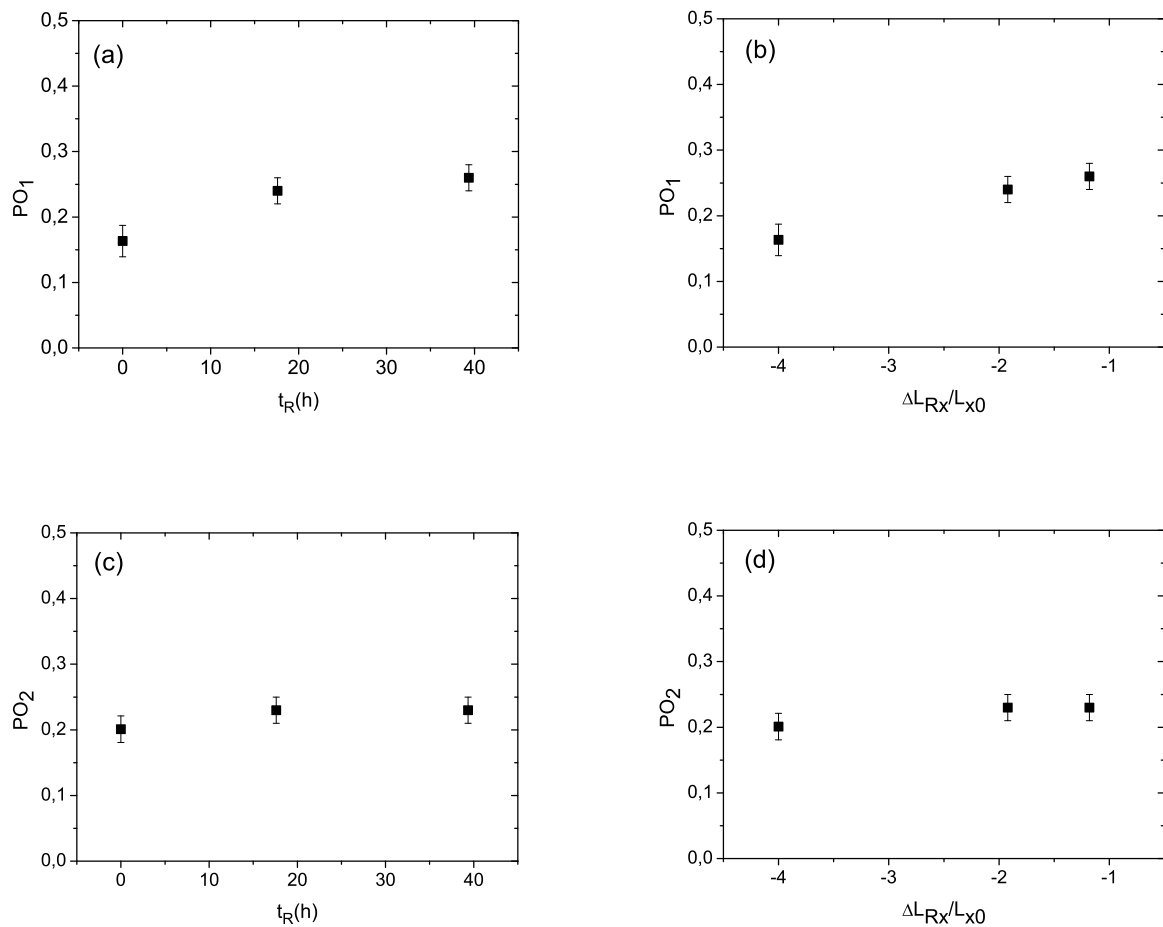


Figura 6.27: Gráficos do parâmetro de ordem orientacional em função do tempo e da deformação de relaxação, após $\Delta L_x/L_{x0} = 4$.(a) e (b) pico 1 e (c) e (d) pico 2.

Após o estiramento de $\Delta L_x/L_{x0} = 7$ (conjunto de difratogramas da Figuras 6.22 (f) a (f3)), o filme leva 18h e 44min para atingir a posição de $\Delta L_{Rx}/L_{x0} = -4$ com valor de PO1 igual a $0,48 \pm 0,01$, isto é, aumento no valor de PO1 de $\sim 6,7\%$ (Figuras 6.28 (a) e (b)). Note que, o parâmetro de ordem permanece constante em função do tempo de relaxação da

amostra. A Figura 6.28 (b) mostra os valores da deformação para cada tempo de relaxação da Figura 6.28 (a). Para o pico 2, não foi possível medir com precisão o valor de PO2. Isto indica que as cadeias laterais estão organizadas isotropicamente na matriz elastomérica.

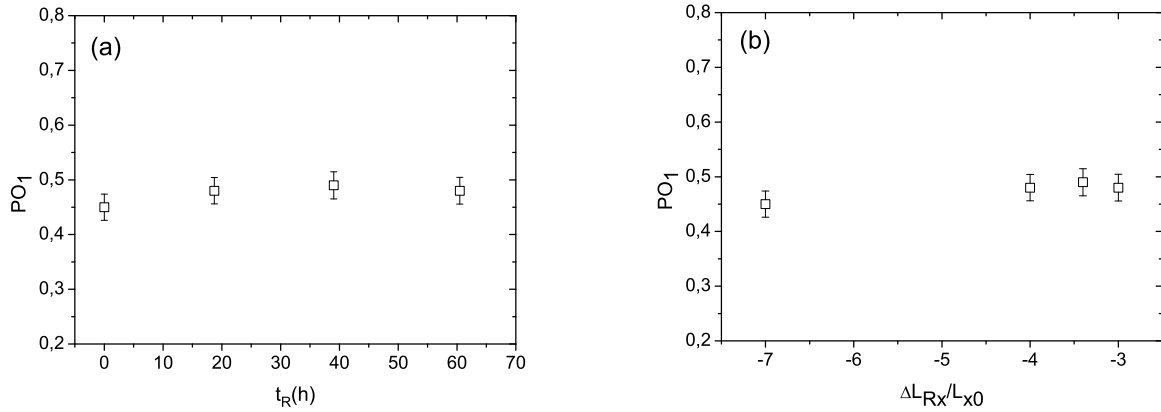


Figura 6.28: Gráfico do parâmetro de ordem orientacional da pico 1 em função do (a) tempo de relaxação, após $\Delta L_x/L_{x0} = 7$, e (b) da deformação de relaxação.

Nota-se que, o filme é mais flexível quando estirado na direção perpendicular a direção do cisalhamento e rígido quando estirado na mesma direção do cisalhamento. Pois, na direção perpendicular podemos estirá-lo até por volta de $\Delta L_x/L_{x0} = 7$ sem correr o risco de romper o filme, enquanto que, na direção paralela podemos estirá-lo até por volta de $\Delta L_y/L_{y0} = 0,4$ (como será visto na seção seguinte). Quando a tensão sobre o filme é retirada antes da inversão do diretor nemático, o filme tende a uma configuração mais próxima da inicial, porém isto não ocorre quando a tensão é retirada após a inversão do diretor.

6.2.2 Ensaio Mecânicos

A Figura 6.29 mostra que o filme apresenta comportamento frágil quando estirado na direção paralela à direção do cisalhamento, pois não apresenta ponto de escoamento e, portanto, não se deforma plasticamente. Além disso, possui elevado módulo de Young ($E_{\parallel}=75,59$ MPa), baixa deformação e alta tensão na ruptura. Porém, quando estirado na direção perpendicular à direção do cisalhamento apresenta comportamento dúctil, com tensão de escoamento igual a 0,82 MPa e, portanto, deforma-se plasticamente. A Figura 6.29b mostra um detalhe da Figura 6.29a, para pequenas deformações, onde vemos claramente a região de escoamento (isto é, aumento da deformação sem aumento da tensão) da amostra estirada na direção perpendicular. Também observamos que, nesta configuração a amostra possui baixo módulo de Young ($E_{\perp}=20,71$ MPa), alta deformação e baixa tensão de ruptura em comparação ao estiramento paralelo. Além disso, a energia necessária para romper o filme (tenacidade) na direção perpendicular é de 5,68 MPa, enquanto que, na direção paralela é de 4,29 MPa.

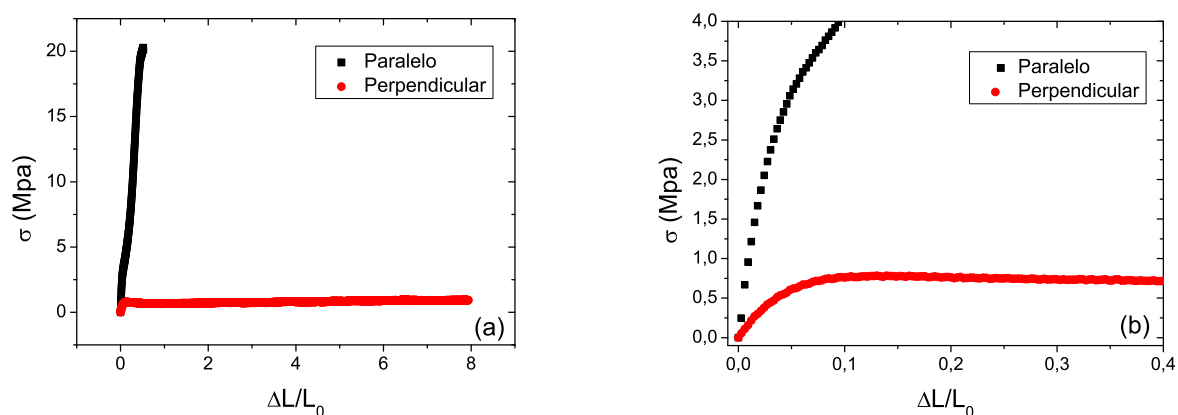


Figura 6.29: (a) Tensão (σ) em função da deformação ($\Delta L/L_0$) nas direções paralela e perpendicular à direção do cisalhamento. (b) Detalhe da figura (a).

A Tabela 6.4 mostra os valores dos módulos de Young, tensão de escoamento, deformação e tensão de ruptura e tenacidade obtidos à temperatura ambiente para ambos os estiramentos aplicados à amostra. Estes resultados foram obtidos considerando que a área da seção transversal (A_T) da amostra permanece constante durante todo o ensaio. Entre-

tanto, sabemos que no caso de materiais poliméricos que exibem elevada deformação, ou redução localizada de A_T , ou ainda, ambos, é recomendado utilizar a área real da amostra, principalmente após o ponto de escoamento. Estimamos A_T considerando que a amostra possui volume retangular constante durante o ensaio, onde A_T diminui com o aumento do comprimento da amostra (aumento de $\Delta L/L_0$). Os valores dos módulos de Young e tensão de escoamento praticamente não mudaram em relação aos valores encontrados considerando A_T constante. Porém, a tensão de ruptura e a tenacidade, na configuração paralela, tem um aumento de 50% (28,48 MPa) e 34% (5,44 Mpa). Na configuração perpendicular, a tensão de ruptura e a tenacidade são aproximadamente 9 e 5 vezes maiores (28,96 MPa e 5,68 Mpa) do que os valores mostrados na Tabela 6.4 para esta configuração. Sabemos que esta também não é uma boa aproximação, mas através dela podemos estimar que, para a configuração paralela, o valor real da tensão de ruptura está entre 19 MPa e 29 MPa, e da tenacidade está entre 4 MPa e 6 MPa. Para a configuração perpendicular, a tensão de ruptura está entre 1 MPa e 8 Mpa e a tenacidade está entre 6 MPa e 29 MPa.

Tabela 6.4: Módulos de Young E , tensão de escoamento, deformação e tensão de ruptura e tenacidade obtidos à temperatura ambiente. Os símbolos \parallel e \perp estão relacionados ao estiramento da amostra na direção paralela ou perpendicular à direção do cisalhamento.

| Orientação em relação ao cisalhamento | Módulo de Young (MPa) | Tensão de escoamento (MPa) | Deformação de ruptura | Tensão de ruptura (MPa) | Tenacidade (MPa) |
|---------------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|
| \parallel | 76 ± 10 | - | $0,51 \pm 0,05$ | 19 ± 1 | $4,29 \pm 0,72$ |
| \perp | 21 ± 2 | $0,82 \pm 0,09$ | $7,73 \pm 0,79$ | $0,94 \pm 0,11$ | $5,68 \pm 0,53$ |

6.2.3 Birrefringência Óptica

Os resultados das medidas de birrefringência óptica mostram que, inicialmente, o filme já apresenta uma birrefringência de $0,0035 \pm 0,0003$ antes de sofrer qualquer tensão (Figura 6.30a). Este resultado reforça a idéia de que o cisalhamento aplicado ao filme no momento de sua preparação induz uma certa orientação das moléculas em sua direção. Porém, essa birrefringência diminui um pouco e depois tende para um valor constante em função do estiramento aplicado na mesma direção do cisalhamento (Figura 6.30a). A Figura 6.30b mostra o comportamento do módulo da diferença entre o ângulo formado entre o eixo óptico da amostra e o eixo x (γ) e o seu valor para a máxima deformação aplicada ao filme (γ_0), onde vemos que inicialmente esta diferença é de $\sim 1,8^\circ$ para $\Delta L_x/L_{x0} = 0$ e depois tende a zero com o aumento de $\Delta L_x/L_{x0}$. Isto mostra que as moléculas estão se orientando na

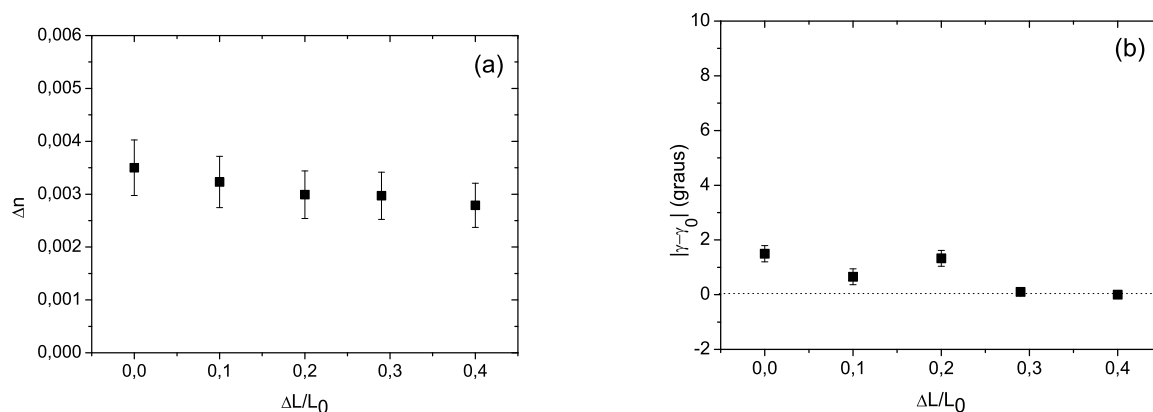


Figura 6.30: (a) Gráfico do módulo da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$. (b) Módulo da diferença entre γ e γ_0 em função de $\Delta L/L_0$, onde γ é o ângulo formado entre o eixo óptico da amostra e o eixo x e γ_0 é o valor de γ para a máxima deformação aplicada ao filme. Amostra estirada na direção paralela à direção do cisalhamento.

mesma direção do estiramento. Porém, o comportamento da birrefringência não revela isto e também não corresponde ao comportamento obtido para o parâmetro de ordem orientacional, o qual aumenta com o estiramento para esta configuração (Figura 6.20a). Isto provavelmente deve-se a não homogeneidade da amostra. Na seção seguinte, veremos que a textura da amostra, quando observada entre polarizadores cruzados, apresenta regiões claras e escuras

indicando que o material não é homogêneo. Como o comprimento de onda do feixe de luz laser (632 nm) é muito maior que o do feixe de raios X (0,154 nm), essa não homogeneidade da amostra acaba influenciando bastante nos resultados experimentais das medidas de birrefringência óptica.

Analisando o comportamento do módulo da birrefringência óptica em função da deformação aplicada perpendicular à direção do cisalhamento, vemos que, o filme em seu estado inicial relaxado ($\Delta L_x/L_{x0} = 0$), como discutido acima, já é birrefringente (Figura 6.31a). Ao iniciar o estiramento, vemos que o valor da birrefringência diminui linearmente para $0,0007 \pm 0,00007$ ($\Delta L_x/L_{x0} = 3$), e depois aumenta também linearmente para $0,0044 \pm 0,0004$ com $\Delta L_x/L_{x0} = 7$. Isto mostra que, o estiramento aplicado perpendicular à direção de orientação inicial das moléculas tende a conduzir a matriz elastomérica para um estado quase isotrópico para depois orientar as moléculas em sua direção. Este resultado está de acordo com o resultado obtido para o parâmetro de ordem orientacional. A Figura 6.31b mostra o comportamento do $|\gamma - \gamma_0|$, onde vemos que, inicialmente o eixo óptico da amostra está à $\sim 90^\circ$ em relação à direção de estiramento e depois tende a zero para $\Delta L_x/L_{x0} = 7$, mostrando que a orientação média das moléculas agora está na mesma direção do estiramento.

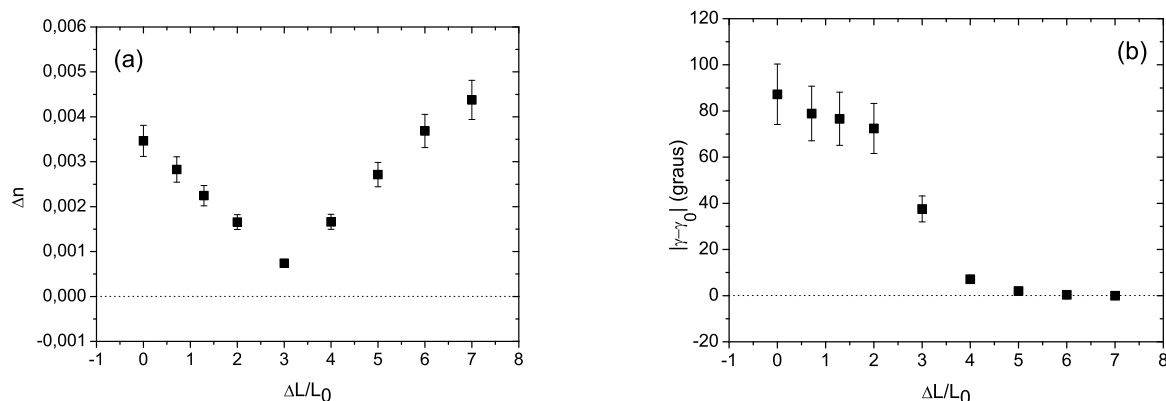


Figura 6.31: (a) Gráfico do módulo da birrefringência em função de $\Delta L/L_0$. (b) Módulo da diferença entre γ e γ_0 em função de $\Delta L/L_0$, onde γ é o ângulo formado entre o eixo óptico da amostra e o eixo x e γ_0 é o valor de γ para a máxima deformação aplicada ao filme. Amostra estirada na direção perpendicular à direção do cisalhamento.

A Figura 6.32a mostra o comportamento da birrefringência em função do tempo de relaxação, onde vemos que, seu valor diminui e tende para um valor constante. A Figura 6.32b mostra os correspondentes valores da deformação de relaxação. Observamos que a amostra leva ~ 12 h para atingir o valor de $\Delta L_R/L_0 = -3$. Este resultado, assim como o do parâmetro de ordem, também revela que a estrutura molecular da amostra não volta a sua configuração inicial (antes da aplicação da tensão sobre o filme) após o máximo estiramento de $\Delta L/L_0 = 7$. Como visto na seção anterior, para este valor de deformação, a amostra já está no regime de deformação plástica.

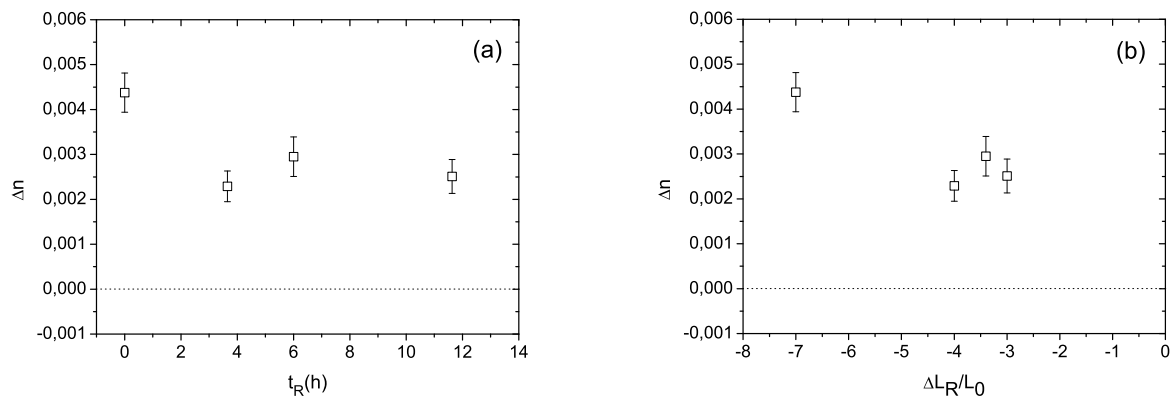


Figura 6.32: Gráfico do módulo da birrefringência em função do tempo (a) e deformação (b) de relaxação, após estiramento na direção perpendicular à direção do cisalhamento.

6.2.4 Microscopia Óptica

A análise da textura do filme através da microscopia óptica com polarizadores cruzados também revelou que o filme é birrefringente, porém, sua textura não é uniforme, pois há regiões claras e escuras as quais formam padrões (estrias) com comprimento de onda de $\sim 2,2\mu m$ (distância entre duas regiões claras), perpendiculares à direção do cisalhamento (Figura 6.33a). Nota-se que, a aplicação de sucessivos estiramentos na mesma direção do cisalhamento (paralelo ao eixo óptico do analisador) mostra que a textura do filme fica cada vez mais escura. Além disso, algumas estrias, sempre intercalas, desaparecem levando o padrão para um comprimento de onda de $\sim 4,4\mu m$ que permanece em média constante (erro de 10 %) em função do estiramento. Após a relaxação do filme, voltamos a ver sua textura mais clara. A formação das estrias ocorre após o cisalhamento do filme. Após o

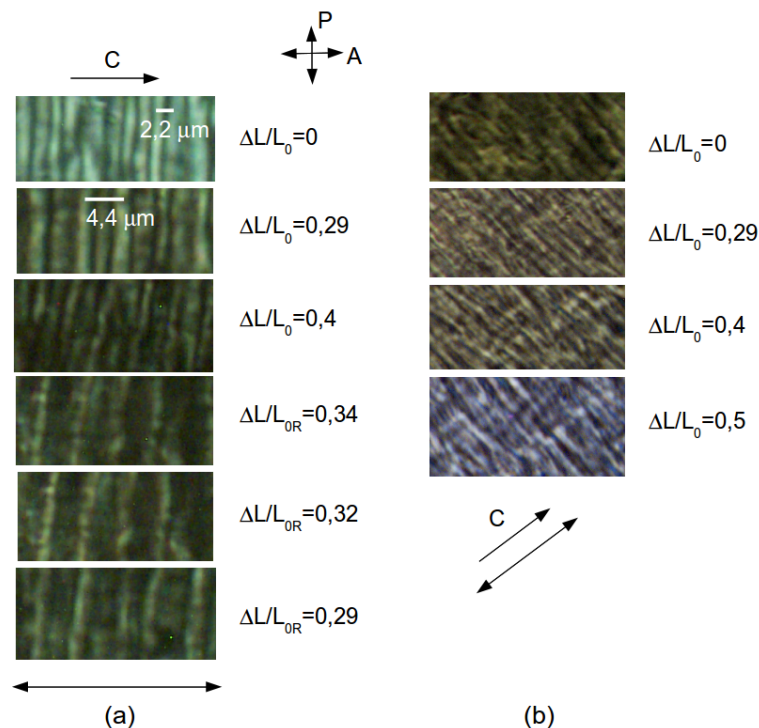


Figura 6.33: Imagens de microscopia óptica obtidas com polarizadores cruzados do filme quando estirado (dupla seta) na mesma direção do cisalhamento (C). (a) filme estirado até $\Delta L/L_0 = 0,4$ e depois relaxado - direção de estiramento paralela à direção do eixo óptico do analisador. (b) filme estirado até $\Delta L/L_0 = 0,5$ - direção de estiramento à 45° em relação à direção do eixo óptico do analisador.

término do cisalhamento, as cadeias moleculares sofrem uma relaxação coletiva que resulta na formação dos padrões. Esta morfologia já foi observada em outros filmes derivados de celulose e verificou-se que a formação das estrias é influenciada pela composição da solução precursora, solvente, espessura do filme, razão e duração do cisalhamento [28]. A Figura 6.33b mostra o estiramento feito à $\sim 45^\circ$ em relação ao analisador, onde vemos que a textura da amostra fica mais clara a medida que o estiramento aumenta. Este resultado revela que a birrefringência aumenta com o aumento do estiramento, de acordo com o resultado do parâmetro de ordem orientacional para estiramentos paralelos à direção do cisalhamento. Porém, os resultados das medidas de birrefringência óptica, como visto na seção anterior, não apresentou este mesmo comportamento. Isto, provavelmente, deve-se a não homogeneidade da amostra, já que o comprimento de onda do feixe de luz laser é muito maior do que o do feixe de raios X.

Quando o estiramento é realizado perpendicular à direção do cisalhamento e à $\sim 45^\circ$ (Figura 6.34a) em relação ao analisador, vemos que, a textura da amostra fica cada vez mais escura, conforme o aumento do estiramento, e depois mais clara, após sua relaxação. Revelando que a birrefringência diminui com o estiramento e depois aumenta após a relaxação da amostra. Note que, devido a não homogeneidade do filme, é difícil distinguir a região em que a birrefringência tende a zero e depois aumenta com o estiramento, conforme observado com os dados das medidas de birrefringência óptica da seção anterior. Além disso, o comprimento de onda do padrão observado, em média, não muda quando o estiramento é aplicado na direção perpendicular à direção do cisalhamento. A Figura 6.34b mostra o estiramento feito na direção perpendicular à do analisador. Vemos claramente que a textura do filme escurece a medida que o estiramento aumenta, mostrando que as moléculas tendem a se alinhar na mesma direção do cisalhamento.

A Figura 6.35 mostra fotografias obtidas, sem a utilização de polarizadores, do filme inicialmente com 2 mm de comprimento (L), 5 mm de largura e 21 μm de espessura, sendo estirado a cada 6 min até atingir 16 mm de comprimento e depois relaxado. Nota-se que, a partir de $L = 4,58$ mm vemos a formação de algumas estrias (escala macroscópica) que com o aumento do estiramento formam padrões periódicos tanto na direção do eixo x quando na direção do eixo y. A Figura 6.36a mostra o comportamento do comprimento de onda, ao longo do eixo x (λ_x), em função do comprimento do filme durante o estiramento. Vemos

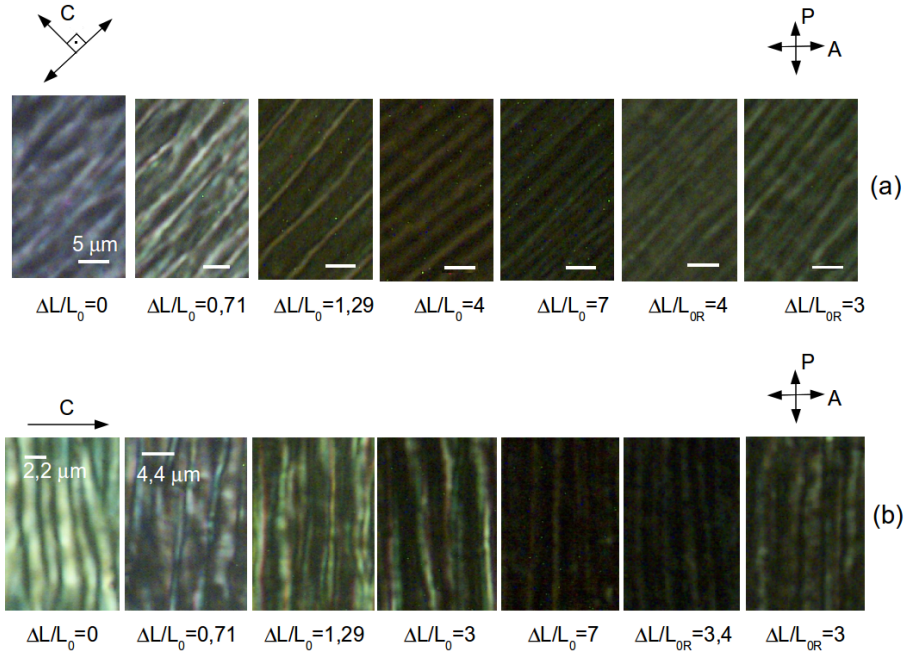


Figura 6.34: Imagens de microscopia óptica obtida com polarizadores cruzados. Filme estirado (dupla seta) na direção perpendicular à direção do cisalhamento (C) até $\Delta L/L_0 = 7$ e depois relaxado. Direção de estiramento à 45° (a) e paralela (b) em relação à direção do eixo óptico do analisador.

que, após $L = 3,42$ mm, λ_x aumenta linearmente de 1 mm para 3,3 mm com $L = 16$ mm. Enquanto que, o comprimento de onda ao longo do eixo y (λ_y) diminui de 0,33 mm para 0,15 mm, para o mesmo intervalo de comprimento do filme (Figura 6.36b). A Figura 6.36c mostra o comportamento do número de estrias (N) ao longo do eixo y (segundo padrão ao longo do eixo x) em função do comprimento da amostra, onde vemos que, as estrias começam a surgir a partir do segundo estiramento ($L = 4,58$ mm). A partir do terceiro estiramento ($L = 8$ mm), as estrias aparecem mais definidas com $N = 20$, permanecendo consante até o máximo estiramento ($L = 16$ mm).

As Figuras 6.37a e b mostram a textura do filme obtida através de microscopia óptica com polarizadores cruzados e sua correspondente fotografia (sem utilização de polarizadores) obtida quando o filme atingiu 8 mm de comprimento após um tempo de relaxação de $t_{R2} = 93,84$ h (última fotografia da Figura 6.35). Vemos que, as regiões em que as estrias (macroscópicas - $0,14 \pm 0,06$ mm de amplitude) se encontram, apresentam-se mais claras (birrefringentes) que as regiões entre os padrões. Além disso, continuamos a observar a não

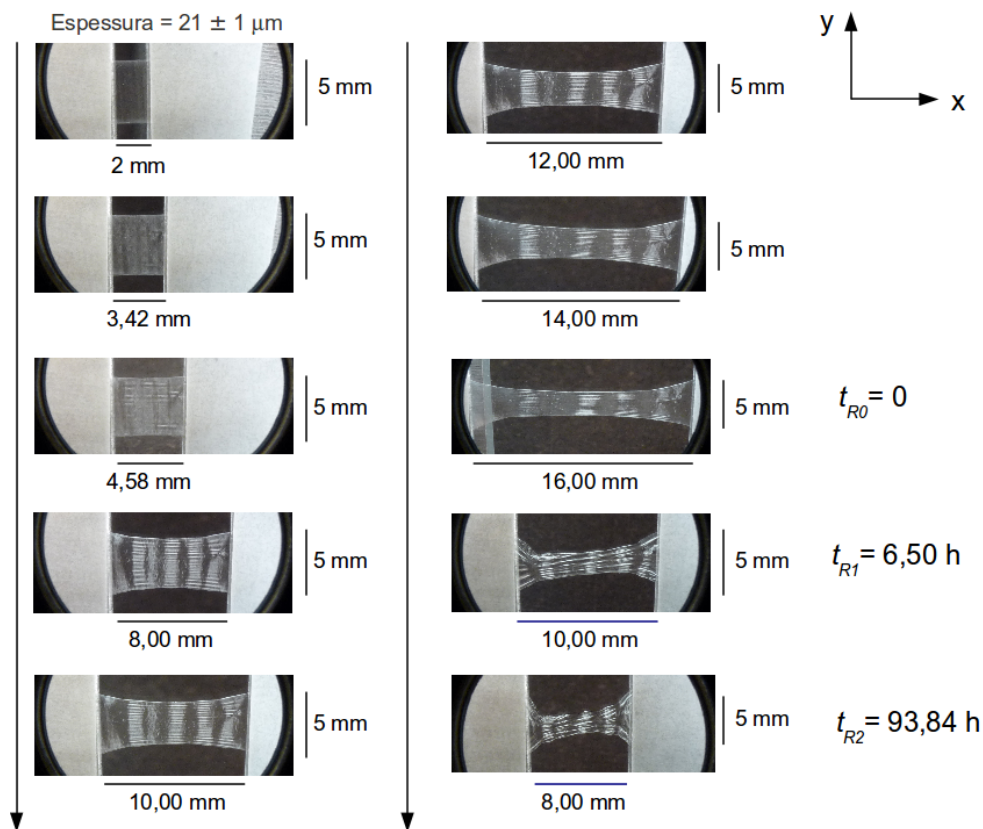


Figura 6.35: Imagens do filme após sucessivos estiramento, de 6 em 6 min, perpendiculares à direção de cisalhamento e sua relaxação após a retirada da tensão sobre o filme. t representa o tempo de relaxação da amostra. Amostra com comprimento inicial de 2 mm, largura de 5 mm e $21 \mu\text{m}$ de espessura.

homogeneidade da amostra, pois as regiões claras e escuras não tem coloração uniforme.

Agora analisaremos o comportamento dos padrões e o número de estrias em função da largura da amostra, para o mesmo comprimento inicial (2 mm) e espessura ($21 \mu\text{m}$). Durante o estiramento, constatamos que os padrões só aparecem bem definidos quando a largura inicial do filme é de 5 mm. Para larguras iniciais de 3,2 mm e 7 mm, aparecem apenas dois e três padrões, cujas estrias não aparecem bem definidas ao longo do eixo y (ver Figura 6.38 e Figura 6.39). Após a relaxação da amostra, de 16 mm para 8 mm de comprimento, vimos que o comprimento de onda ao longo do eixo x aumenta em função da largura do filme, enquanto que, o comprimento de onda e a amplitude ($0,15 \pm 0,06 \text{ mm}$) das estrias ao longo do eixo y (padrão central) permanece constante (Figuras 6.40a e b). Além disso, observamos que o número de padrões diminui, enquanto que, o número de estrias aumenta em função

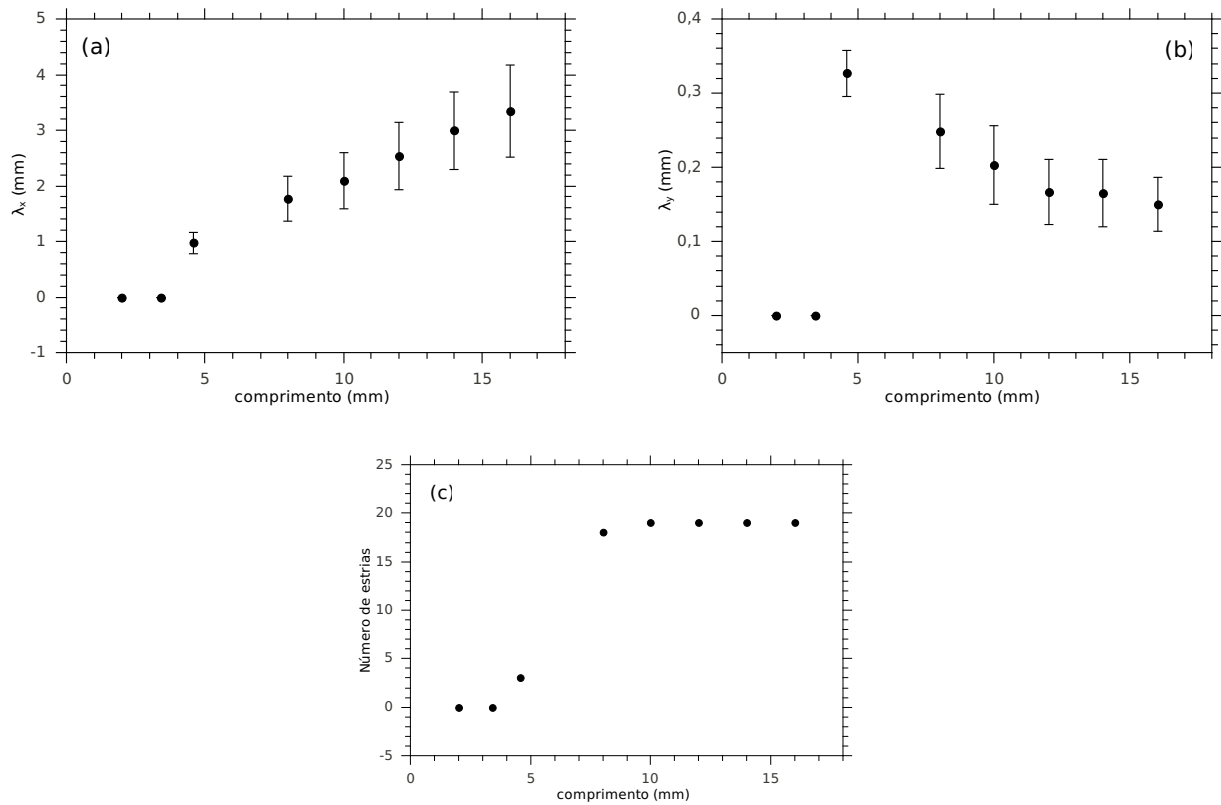


Figura 6.36: Comprimento de onda do (a) padrão ao longo do eixo x e das (b) estrias ao longo do eixo y, e (c) número de estrias (do segundo padrão ao longo do eixo x) em função do comprimento da amostra após sucessivos estiramentos de 6 em 6 min. Amostra com comprimento inicial de 2 mm, largura de 5 mm e $21 \mu\text{m}$ de espessura.

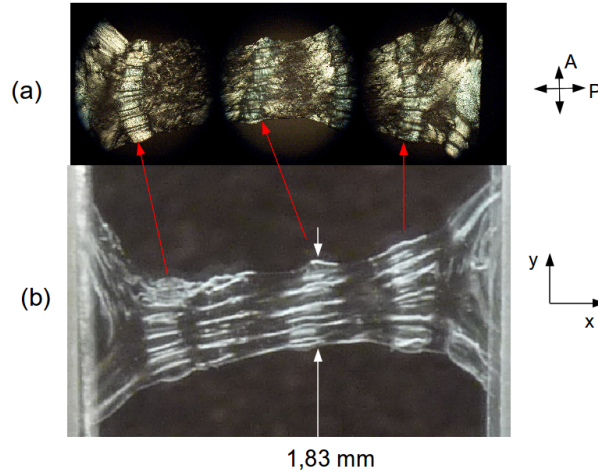


Figura 6.37: Imagens de quando o filme atingiu 8 mm de comprimento após um tempo de relaxação de $t_{R2} = 93,84$ h (última fotografia da Figura 6.35). (a) imagens de microscopia óptica com polarizadores cruzados e (b) fotografias obtidas sem utilização de polarizadores. Direção de cisalhamento ao longo do eixo y.

do aumento da largura (Figura 6.40c). Outro resultado interessante é que, o tempo de relaxação diminui quanto maior a largura da amostra (Figura 6.40d). Os dados da relaxação da amostra, cuja largura inicial foi de 3,2 mm, não foram incluídos nestes gráficos devido a amostra ser estirada até atingir 12 mm de comprimento. Isto foi feito para evitar que houvesse uma redução muito grande da sua largura, pois como vemos no gráfico da Figura 6.40d, o tempo de relaxação da amostra é maior quanto menor sua largura.

Antes de realizarmos estes ensaios, observamos o comportamento de uma amostra com dimensões iniciais de 2 mm de comprimento, 5 mm de largura e $26,4 \mu\text{m}$ de espessura, adotando o mesmo procedimento de estiramento da Figura 6.35 até $L = 16$ mm. Vimos que, apareceram apenas dois padrões ao longo do eixo y e, ao deixá-la estirada por algum tempo, com $L = 16$ mm, notamos que a largura do filme diminuiu de 2 mm ($L = 16$ mm) para 0,82 mm, após ~ 151 h. Em consequência disso, a amplitude das estrias aumentou de $0,070 \pm 0,008$ mm para $0,106 \pm 0,022$ mm. Ao retirar a tensão sobre a amostra, observamos que o filme praticamente não relaxou e com isso não vimos uma formação mais definida das estrias, como observado na Figura 6.35 e Figuras 6.38 e 6.39. Isto nos leva a acreditar que a formação das estrias durante o estiramento, para uma mesma largura inicial da amostra, depende de sua espessura e, após a retirada da tensão sobre a amostra, depende de sua largura. Para

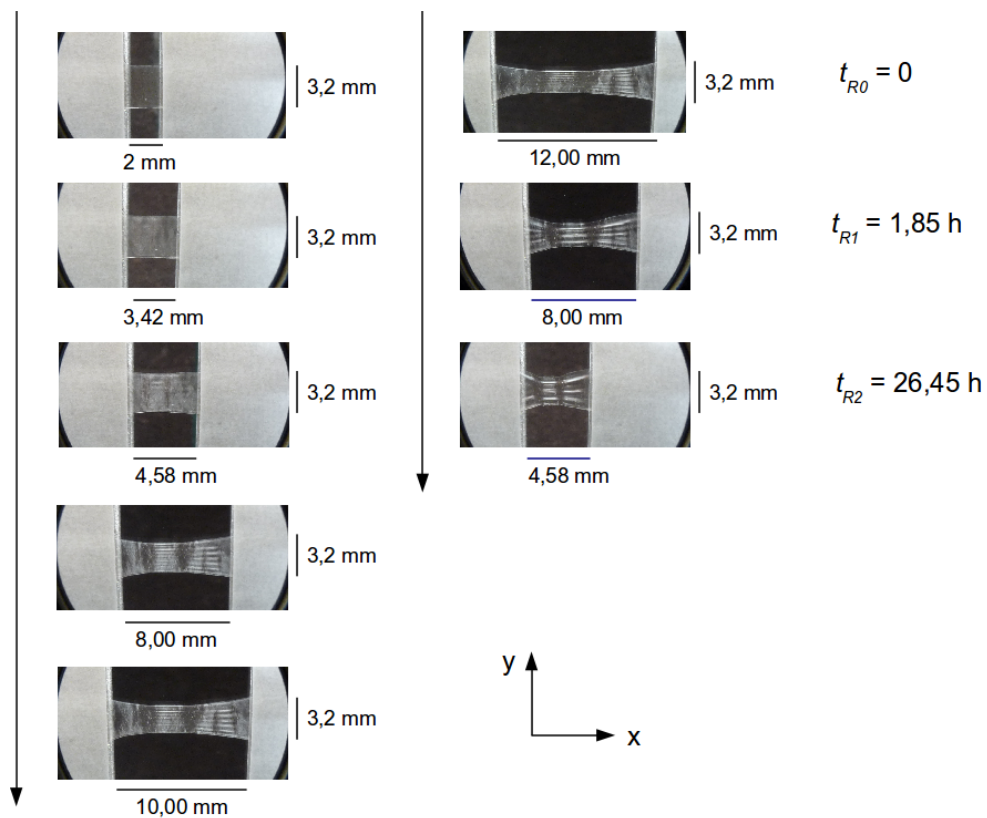


Figura 6.38: Imagens do filme celulósico após sucessivos estiramentos, de 6 em 6 min, perpendiculares à direção de cisalhamento e sua relaxação após a retirada da tensão sobre o filme. t representa o tempo de relaxação da amostra. Amostra com comprimento inicial de 2 mm, largura de 3,2 mm e $21 \mu\text{m}$ de espessura.

largura igual ou menor que 2 mm, praticamente não se tem relaxação da amostra e não observamos, com definição, as estrias.

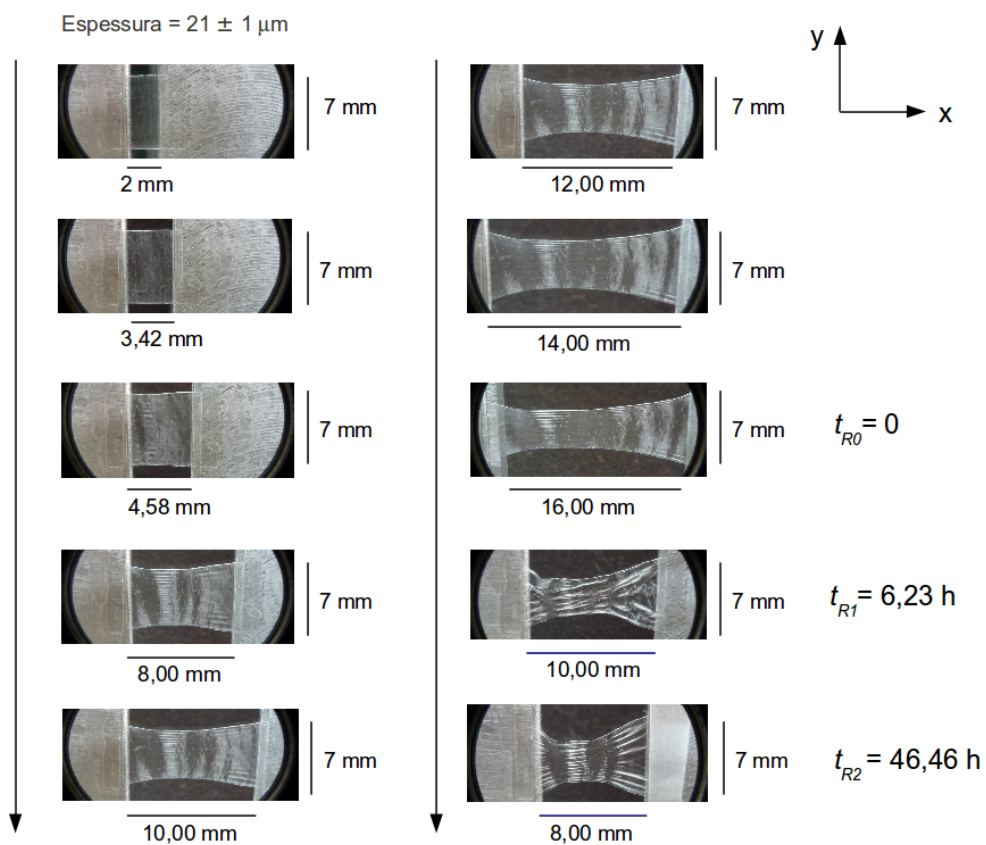


Figura 6.39: Imagens do filme celulósico após sucessivos estiramento, de 6 em 6 min, perpendiculares à direção de cisalhamento e sua relaxação após a retirada da tensão sobre o filme. t representa o tempo de relaxação da amostra. Amostra com comprimento inicial de 2 mm, largura de 7 mm e $21 \mu\text{m}$ de espessura.

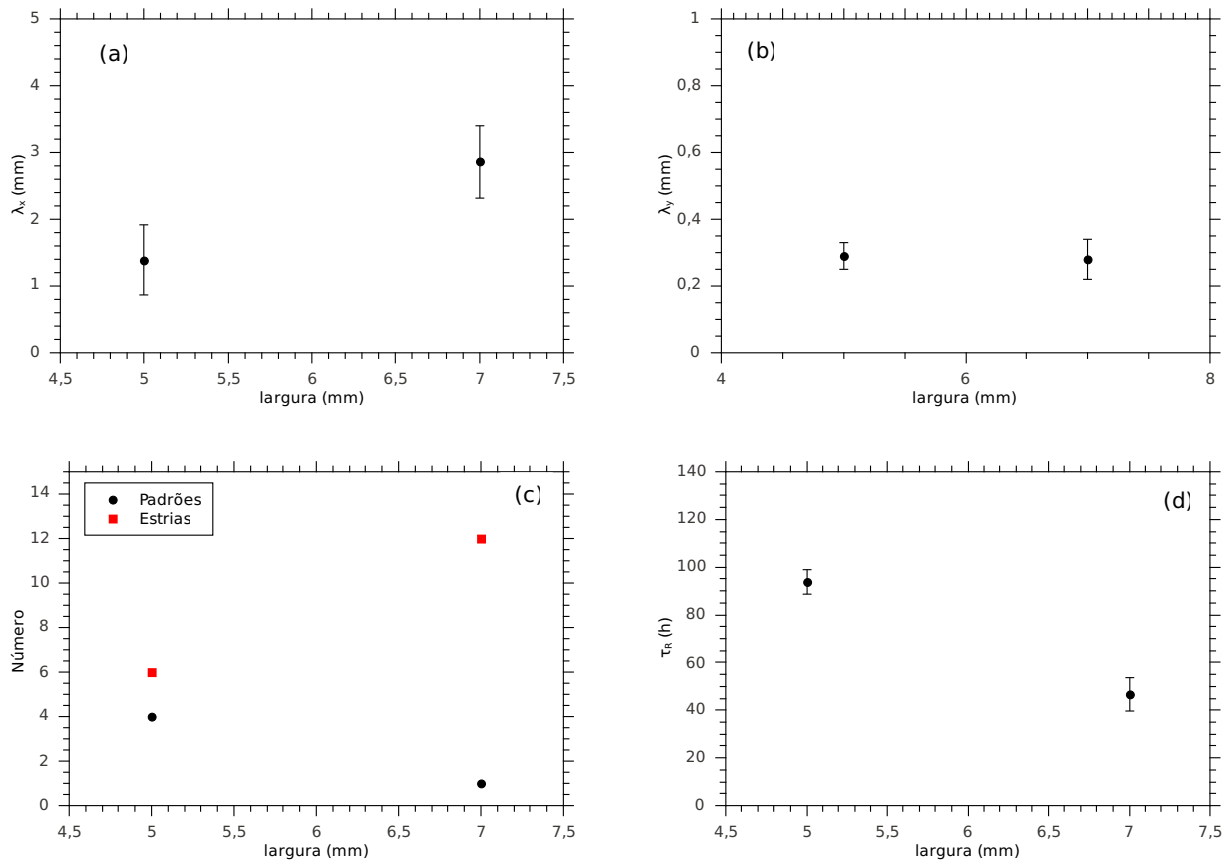


Figura 6.40: Comprimento de onda do (a) padrão ao longo do eixo x e das (b) estrias ao longo do eixo y, e (c) número de estrias em função da largura da amostra após sua relaxação de 16 mm para 8 mm de comprimento. Amostra com comprimento inicial de 2 mm e espessura de $21 \mu\text{m}$. Direção de cisalhamento perpendicular à direção de estiramento.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

A estrutura proposta, com base nos resultados experimentais de difração de raios X, do elastômero não líquido cristalino de 60PU/40PBDO puro é aquela de uma rede molecular (isto é, uma rede de polímero reticulado), onde a distância característica entre os segmentos paralelos das moléculas reticuladas é da ordem de 4,6 Å. O comprimento de correlação (D) obtido é da ordem de 11,5 Å. O cisalhamento realizado no procedimento experimental para obtenção dos filmes elastoméricos introduz uma anisotropia na rede, que tende a orientar as cadeias entre as ligações cruzadas paralelas à direção do cisalhamento. Sob tensão ($\Delta L/L_0 \leq 0,25$), a distância característica entre as moléculas e o comprimento de correlação são independentes do estiramento, mas o parâmetro de ordem orientacional aumenta com o estiramento, isto é, a ordem orientacional molecular dentro do volume de correlação cresce com o estiramento.

No caso das amostras dopadas com as nanopartículas sua estrutura elastomérica, também investigada pela técnica de raios X, é semelhante à observada para os filmes não dopados. No entanto, o parâmetro de ordem induzido pelo cisalhamento mostrou-se cerca de 35% maior que o obtido para as amostras não dopadas. Isto indica que as partículas atuam como impurezas e que a aplicação do cisalhamento à amostra faz com que a orientação molecular dentro do volume de correlação seja maior. Os experimentos de RMN também evidenciam modificações de ordem local na rede em elastômeros dopados com as nanopartículas. A presença das nanopartículas na estrutura enfraquece a dependência de T_1 com a frequência de Larmor na região de interações inter-segmentos da curva de dispersão. Por outro lado, uma vez que os valores de P_I e P_{II} são semelhantes tanto para a amostra não dopada quanto

para a dopada ($c_{FF} = 0,013\%vol$), pode-se concluir que as contribuições das interações intra-segmento são menos afetadas pelas mudanças na ordenação local, imposta pelas partículas incrustadas na rede elastomérica.

O comportamento mecânico dos filmes mostrou-se influenciado pela presença da pequena quantidade das nanopartículas utilizadas. Os filmes não dopados são mais frágeis que os dopados. A orientação dos momentos magnéticos das partículas, durante a preparação do elastômero, contribui pouco para modificar os valores dos módulos de Young em relação aos obtidos com as amostras com momentos magnéticos não orientados. Mas, a presença de partículas de ferrofluido (orientadas ou não) na matriz elastomérica parece tornar a estrutura mais flexível, em especial, na direção perpendicular à direção do cisalhamento. Os valores da tenacidade das amostras dopadas, preparadas na presença do campo magnético, diminuem em relação aos obtidos com as amostras dopadas preparadas sem o campo. Isto significa que a energia mecânica necessária para levar as amostras dopadas com grãos orientados à ruptura é menor do que para as amostras com grãos desorientados.

Os experimentos de MFM revelaram que, mesmo em concentrações de partículas magnéticas tão pequenas quanto 0,08 % vol (sem campo aplicado durante a preparação da amostra) as partículas formam agregados de dimensão micrométrica. Por outro lado, com concentrações de nanopartículas ainda menores, os agregados foram observados somente quando o campo magnético foi aplicado durante a preparação da amostra. Por isso, concluímos que as partículas de ferrofluido podem impor defeitos na estrutura elastomérica o que justifica o comportamento estrutural e mecânico comentado acima.

Vimos que nas amostras dopadas, a textura em estrias (de escala de μm), que só é observada nas amostras cuja superfície foi irradiada com luz UV e depois aplicado um estiramento em qualquer direção na amostra, desaparece mais rapidamente do que nas amostras não dopadas. Esta resposta pode estar relacionada às diferenças nas propriedades viscoelásticas destes materiais. A radiação UV pode induzir a formação de uma camada rígida no topo do filme devido ao aumento da formação de ligações cruzadas, correspondente à presença das ligações duplas do PBDO e do oxigênio, sob a ação catalítica da luz UV. A textura dos elastômeros dopados, que foram extraídos em tolueno e depois secos, também permanece inalterada em função do tempo, semelhante aos filmes não dopados, indicando que as ligações cruzadas induzidas pela luz UV ocorrem na presença das nanopartículas.

Além do filme de PU/PBDO, estudamos um novo filme elastomérico líquido cristalino de acetoxipropilcelulose (APC) com 0,5% de agente reticulante (HDI). O comportamento estrutural e óptico, antes, durante e após sofrer diferentes estiramentos na mesma direção ou perpendicular à direção de cisalhamento, foi investigado através da técnica de difração de raios X, birrefringência e microscopia óptica. Suas propriedades mecânicas foram investigadas através de ensaios de tensão \times deformação.

A estrutura proposta para este material em seu estado relaxado é composta por uma rede reticulada onde a distância característica entre as cadeias principais da APC é da ordem de 11,3 Å, com comprimento de correlação de 30 Å. A distância característica formada pelas ramificações da cadeia principal é de 4,3 Å, com comprimento de correlação de 20 Å. Imagens da textura do filme e medidas de birrefringência óptica mostraram que o filme já apresenta birrefringência antes de sofrer qualquer deformação. Este resultado reforça a idéia de que o cisalhamento aplicado ao filme no momento de sua preparação, assim como nos filmes de PU/PBDO, induz uma certa orientação das moléculas em sua direção.

Quando o filme é estirado na mesma direção ou perpendicular à direção do cisalhamento, as distâncias características entre as cadeias principais da APC e suas ramificações, observadas quando o filme estava no estado relaxado, são independentes do estiramento. Mas, o estiramento ($\Delta L/L_0 \leq 0,4$) na mesma direção do cisalhamento provoca um aumento da ordem orientacional na direção da tensão aplicada e, além disso, induz nova organização entre as cadeias laterais, que até o momento não havia sido observada. As cadeias laterais podem formar um empacotamento tipo hexagonal, com parâmetro de rede de 4,3 Å. Também há uma possível organização das moléculas em camadas formando uma fase esméctica, com distância característica de 5 Å e comprimento de correlação de 140 Å. Quando esticado nesta configuração este filme apresenta uma resistência muito maior que os filmes de PU/PBDO (módulo de Young 42 vezes maior).

Para estiramento ($\Delta L/L_0 \leq 7$) aplicado na direção perpendicular à direção do cisalhamento, tanto a birrefringência quanto o parâmetro de ordem orientacional revelaram que a estrutura tende para um estado quase isotrópico, para depois, orientar-se na mesma direção do estiramento, com a orientação média do diretor nemático à 90° em relação à orientação inicial. Até o momento, nenhum estudo anterior com filmes derivados de APC havia mostrado resultados de birrefringência óptica para enfatizar este comportamento do

parâmetro de ordem orientacional. Quando esticado nesta configuração, o filme de APC é mais resistente e flexível que os filmes de 60PU/40PBDO, com módulo de Young e deformação de ruptura 11 e 20 vezes maiores que os do filme de 60PU/40PBDO.

Obtivemos resultados novos em relação ao comportamento estrutural do filme de APC durante seu processo de relaxação, após determinadas tensões de deformação. Vimos que, quando a tensão sobre o filme é retirada antes da inversão do diretor nemático, o filme tende a uma configuração mais próxima da inicial, porém isto não ocorre quando a tensão é retirada após a inversão do diretor. Para todas as configurações estudadas com este filme de APC o estiramento máximo aplicado à amostra já estava fora da região elástica e, por isso, a estrutura não voltou para sua configuração inicial.

Assim como outros filmes cuja base é a APC, a textura do filme de 0,5% de HDI para 70% de APC, investigado neste trabalho, não apresenta birrefringência uniforme. Observamos regiões claras e escuras as quais formam padrões (estrias) que, após o primeiro estiramento, permanecem em média constantes em função do estiramento paralelo ou perpendicular à direção do cisalhamento. A formação das estrias ocorre devido à relaxação coletiva das cadeias moleculares após o cisalhamento do filme. Além deste padrão de escala micrométrica, há formação de padrões de escala macroscópica que não foram observados em trabalhos anteriores. Estes novos padrões aparecem somente durante ou após o estiramento do filme ao longo da direção perpendicular à direção do cisalhamento. A formação destes padrões (macroscópicos), para largura e comprimento iniciais constantes, depende da espessura do filme. Para espessura e comprimento iniciais constantes depende da largura do filme. Para estiramentos em que a largura final seja igual ou menor que 2 mm, praticamente a amostra não relaxa e com isso não observamos com definição as estrias que formam os padrões.

Com base nos resultados obtidos, comprovamos que, diferente do filme de 0,5HDI/70APC, o filme de 60PU/40PBDO não é líquido cristalino. O filme de 0,5HDI/70APC não evidencia comportamento de elastômero, porém possui mais resistência e flexibilidade que o filme elastomérico de 60PU/40PBDO. Ambos apresentam birrefringência óptica mesmo no estado inicialmente relaxado (na ausência de qualquer tensão sobre o filme). A textura do filme de 60PU/40PBDO só apresenta padrões (estrias) após a exposição da superfície observada à luz UV e, em seguida, estiramento em qualquer direção ou extração em tolueno. Enquanto que, o filme de 0,5HDI/70APC apresenta estrias em sua superfície após o cisalhamento

aplicado ao filme no momento de sua confecção e após estiramento perpendicular à direção do cisalhamento. Ambos os filmes, dependendo da resposta que se deseja, são eficientes para a fabricação de sensores mecânico-ópticos e pele artificial.

O próximo passo no estudo dos filmes de APC é a dopagem com as nanopartículas magnéticas, e possíveis orientações dos seus momentos magnéticos, para verificarmos se sua presença melhora ou não suas propriedades mecânicas e ópticas e se haverá alguma alteração na estrutura destes filmes. Também pretendemos submeter os filmes de APC à radiação UV, porém, ao contrário do filme de PU/PBDO, não há duplas ligações em suas cadeias e por isso, é provável que ocorra quebra das ligações moleculares provocando a despolimerização das cadeias, mas isso deve ser averiguado. Outro estudo muito interessante é a variação do grau de reticulação da amostra durante sua síntese para verificarmos qual sua importância na formação estrutural do filme, o que pode também provocar mudanças mecânicas e ópticas. Além disso, ainda não foi feita uma análise da dinâmica molecular destes filmes. Medidas de ressonância magnética, difração de raios X e microscopia óptica, de força atômica e magnética também deverão ser realizadas.

Outro estudo interessante que pode ser feito com os polímeros de PU e PBDO e talvez com os de APC, é a confecção de ferrogéis esféricos e elipsoidais e provocar deformações com a presença de um campo magnético externo. Outra técnica que pode contribuir com o estudo da dinâmica molecular destes filmes é a técnica de espalhamento dinâmico de luz que pode nos dar informações da dinâmica do diretor. Além disso, pretendemos determinar o coeficiente termo-óptico, através do modelo de lente térmica, e o índice de refração não-linear destes materiais utilizando a técnica de varredura-Z.

Bibliografia

- [1] D.I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, New York, EUA, **2002**.
- [2] R. Bretas, M. Ávila, *Reologia de Polímeros Fundidos*, UFScar, São Carlos, **2000**.
- [3] S. Elston, R. Sambles, *The Optics of Thermotropic Liquid Crystals*, Taylor Francis, Londres, Bristol, **1998**.
- [4] V.P. Shibaev, L. Lam, *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, Springer-Verlag, New York, EUA, **1994**.
- [5] M. Warner and E. M. Terentjev, *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- [6] E.M. Terentjev, *J. Phys. Condens. Matter*, **1999**, *11*, 11, R239-R257.
- [7] M. Tammer, J. Li, A. Komp, H. Finkelmann, F. Kremer, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 709-714.
- [8] C. Park, J. Yoon, E.L. Thomas, *Polymer*, **2003**, *44*, 6725-6760.
- [9] M.H. Godinho, A.C. Trindade, J.L. Figueirinhas, D. Vidal, L. V. Melo, P. Brogueira, *Synthetic Metals*, **2004**, *147*, 209-213.
- [10] C.T. Zhao e M.N. de Pinho, *Polymer*, **1999**, *40*, 6089-6097.
- [11] D.P. Queiroz, M.N. de Pinho, C. Dias, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4195-4200.
- [12] Denise P. Queiroz, Maria C. Gonçalves, M. N. de Pinho, *J. Applied Polymer Science*, **2007**, *103*, 315-320.
- [13] A.C. Trindade, M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, *Polymer*, **2004**, *45*, 5551-5555.
- [14] M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, C.-T. Zhao e M.N. de Pinho, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7675-7678.
- [15] M.H. Godinho, A.C. Trindade, J.L. Figueirinhas, L.V. Mello, P. Brogueira, A.M. Deus and P.I.C. Teixeira, *Eur. Phys. J. E*, **2006**, *21*, 319-330.
- [16] M.H. Godinho, L.V. Mello, P. Brogueira, *Mat. Sci. Eng. C*, **2003**, *23*, 919-922.
- [17] M.H. Godinho, A.C. Trindade, J.L. Figueirinhas, L.V. Mello, P. Brogueira, *Biomolecular Engineering*, **2007**, *24*, 97.

- [18] A.C. Trindade, M.H. Godinho, M. Simões, J.L. Figueirinhas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2005**, *437*, 53-61.
- [19] A. Taborda, N. Louro, P. J. Sebastião, J. L. Figueirinhas, M. H. Godinho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, *450*, 119-126.
- [20] F.J. Kolpak, J. Blackwell, *Macromolecules*, **1976**, *9*, 273-278.
- [21] R.H. Atalla, D.L. Van der Hart, *Science*, **1984**, *223*, 283-285.
- [22] D.L. Van der Hart, R.H. Atalla, *Macromolecules*, **1984**, *17*, 1465-1472.
- [23] P.S. Belton, S.F. Tanner, N. Cartier, H. Chanzy, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1615-1617.
- [24] J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 4168-4175.
- [25] S.L. Tseng, A. Valente, D. G. Gray, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 715-719.
- [26] J. Watanabe, H. Ono, I. Uematsu, A. Abe, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 2141-2148.
- [27] E.M. Anresen, G.R. Mitchell, *Europhysics Letter*, **1998**, *43*, 296-301.
- [28] M.H. Godinho, D. Filip, I. Costa, A.-L. Carvalho, J.L. Figueirinhas, E.M. Terentjev, *Cellulose*, **2009**, *16*, 199-205
- [29] M.H. Godinho, J.G. Fonseca, A.C. Ribeiro, L.V. Melo, P. Brogueira, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5932-5936.
- [30] J. Wang, M.M. Labes, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5790-5793.
- [31] G. Evmenenko, C.-J. Yu, S. Kewalramani, P. Dutta, *Langmuir*, **2004**, *20*, 1698-1703.
- [32] G. Evmenenko, C.-J. Yu, S. Kewalramani, P. Dutta, *Polymer*, **2004**, *45*, 6269-6273.
- [33] I. Costa, D. Filip, J.L. Figueirinhas, M.H. Godinho, *Carbohydrate Polymers*, **2007**, *68*, 159-165.
- [34] P.L. Almeida, S. Kundu, D. Beja, J. Fonseca, J.L. Figueirinhas, M.H. Godinho, *Cellulose*, **2009**, *16*, 427-434.
- [35] E. Dinorah, *Pesquisa FAPESP*, **2004**, *101*.
- [36] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1985**.
- [37] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1990**, *85*, 27-32.
- [38] C. Matuo, A. Bourdon, A. Been and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E*, **1997**, *56*, R1310-R1313.
- [39] M. Magalhães, A.M. Figueiredo Neto, A. Bee and A. Bourdon, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 10246-10251.
- [40] M. Zrínyi, L. Barsi and D. Szabó, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 5685-5692.

- [41] T. Mitsumata, K. Ikeda, J.P. Gong, Y. Osada, D. Szabó and M. Zrínyi, *J. App. Phys.*, **1999**, *85*, 8451-8455.
- [42] V.T. Lebedev, Gy. Torok, L.Cser, A.L. Buyanov, L.G. Revelskaya, D.N. Orlova, A.I. Sibilev, *J.Magn.Magn. Mater.*, **1999**, *201*, 136-139.
- [43] A.M. Figueiredo Neto, M.H. Godinho, T. Toth-Katona, and P. Palffy-Muhoray, *Braz. J. Phys.*, **2005**, *35*, 184-189.
- [44] S. Bohlius, H. Brand and H. Pleiner, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *220*, 97-104.
- [45] S. Bohlius, H. Pleiner and H. R. Brand, *J. Phys.:Condens. Matter*, **2006**, *18*, S261-S2684.
- [46] Z. Varga, G. Filipcsei, M. Zrínyi, *Polymer*, **2006**, *47*, 227-233.
- [47] M. Zrínyi, L. Barsi, A. Büki, *Polymer Gels and Networks*, **1997**, *5*, 415-427.
- [48] C. Sena, C. Bayley, M.H.Godinho, J.L. Figueirinhas, P. Palffy-Muhoray and A.M. Figueiredo Neto, *J.Magn.Magn. Mater.*, **2006**, *300*, 79-82.
- [49] T. C. Farrar and E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York, London, **1971**.
- [50] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, **1961**.
- [51] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Springer Series in Solid State Sciences, **1980**.
- [52] R. Kimmich, E. Ansaldo, *Prog. In NMR Spectroscopy*, **2004**, *44*, 257-320.
- [53] S. Kariyo, S. Stapf, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 1300-1310.
- [54] T.C.B. McLeish, *Advances in Physics*, **2002**, *51*, 1379-1527.
- [55] N. Fatkullin, R. Kimmich, H. W. Weber, *Phys. Rev. E*, **1993**, *47* (6), 4600-4603.
- [56] H. W. Weber and R. Kimmich, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2597-2606.
- [57] N. Fatkullin and H. W. Weber, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5847-5854.
- [58] N. Fatkullin, R. Kimmich, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 822-832.
- [59] R. Kimmich, N. Fatkullin, R. -O. Seitter and K. Gille, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 2173-2177.
- [60] F. Noack, *Prog. in NMR Spectroscopy*, **1986**, *18*, 171.
- [61] E. Hecht, *Optics*, 3^a.edition, Addison Wesley Longman, **1998**.
- [62] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 2^o.edition, Pergamon, **1959**.
- [63] Y. Galerne and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, *51*, 2109-2111.

- [64] Y. Ikeda, T. Yonezawa, K. Urayama, S. Kohjiya, *Polymer*, **1997**, *38*, 3229-3235.
- [65] H. Hirschmann, P. M. S. Roberts, F. J. Davis, W. Guo, C. D. Hasson, G. R. Mitchell, *Polymer*, **2001**, *42*, 7063-7071.
- [66] H. R. Brand, H. Pleiner, P. Martinoty, *Soft Matter*, **2006**, *2*, 182-189.
- [67] Manual do modulador fotoelástico modelo PEM-90D, Hinds Instruments.
- [68] M. Magalhães, Mesofase Liotrópica Bicontínua Esponja: Estrutura no Volume e na Interface com Substrato (Molhagem) , Universidade de São Paulo, **2002**.
- [69] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction, second edition, Addison-Wesley Publ. Co. Inc. USA*, **1978**.
- [70] M. Deutsch, *Physical Review A*, **1991**, *44*, 8264-8270.
- [71] B.K. Vainshtein, *Diffraction of X-Rays by Chain Molecules, ... edition, Elsevier, Amsterdam*, **1966**.
- [72] J.A. Davidson, H.-T. Jung, S.D. Hudson, S. Percec, *Polymer*, **2000**, *41*, 3357-3364.
- [73] S. Rendon, W.R. Burghardt, R.A. Bubeck, L.S. Thomas, Bruce Hart, *Polymer*, **2005**, *46*, 10202-10213.
- [74] R.A. Bubeck, L.S. Thomas, S. Rendon, W.R. Burghardt, A. Hexemer, D.A. Fischer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, *98*, 2473-2480.
- [75] S. Rendon, R.A. Bubeck, L.S. Thomas, W.R. Burghardt, A. Hexemer, D.A. Fischer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *106*, 2502-25.
- [76] S.V. Canevarolo Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artliber Editora*, **2003**.
- [77] Manual do espectrofotômetro modelo Unico UV-2800, United Products Instruments Inc.
- [78] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization, Boston; Greenwich, CTU: Butterwoth-Heinemann: Manning*, **1992**.
- [79] A.F. Hallimond, *The Polarizing Microscope, Vickers Instrumentes, 3^a.edition*, **1970**.
- [80] 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**.
- [81] S. da Silva, Microbocais Sônicos de Diamante, Universidade de São Paulo, **2002**.
- [82] I. Rusig, J. Dedier, C. Fulliatre, M.H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1992**, *30*, 895.
- [83] S.L. Tseng, A. Valente, D.G. Gray, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 715
- [84] I. Costa, D. Filip, J.L. Figueirinhas, M.H. Godinho, *Carbohydr. Polym.*, **2007**, *68*, 159.

- [85] M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H. Shen, H. Zhang, N. Gu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, **2003**, *212*, 219-226.
- [86] 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 [61,62] 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:

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

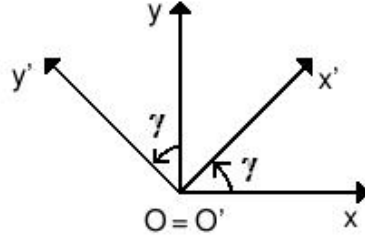


Figura A.1: Sistema de eixos ortogonais do laboratório (O) e do meio material (O').

As componentes do campo elétrico emergente \vec{E} do sistema O', devido às propriedades físicas do meio, tais como birrefringência e dicróísmo, 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 à direção de polarização do campo 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 em relação ao eixo x. 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) [68, 86]. 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

Cálculo do número e distância entre os grãos magnéticos

O número de grãos magnéticos (Fe_3O_4) em uma solução de volume $V = 1cm^3$ é dado por:

$$N = \frac{v_{Fe_3O_4}}{v_g}, \quad (B.1)$$

onde $v_g = \pi D'^3/6$ é o volume do grão, dado seu diâmetro(D'). Sabendo que a concentração de grãos magnéticos em percentagem volumétrica é dada por:

$$c_{FF} = \frac{v_{Fe_3O_4}}{V} 100, \quad (B.2)$$

podemos escrever N da seguinte forma:

$$N = \frac{6}{100} \frac{c_{FF}}{\pi D'^3}. \quad (B.3)$$

Para calcular a distância entre os grãos magnéticos, considere um volume $V = 1\text{cm}^3$ contendo N grãos magnéticos distribuídos de forma homogênea (Figura B.1) onde cada grão ocupa um volume v dado por:

$$v = \frac{V}{N} = L^3. \quad (\text{B.4})$$

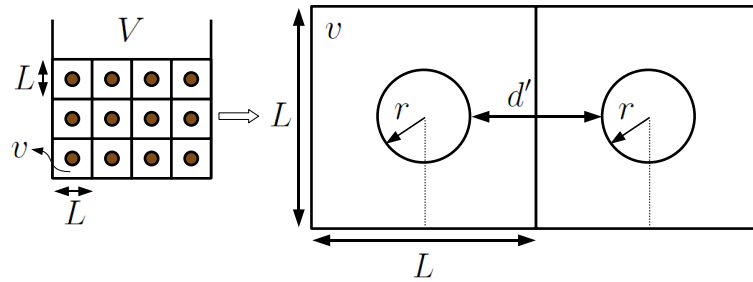


Figura B.1: Ilustração de um solução contendo partículas magnéticas.

A distância entre os grãos para este sistema é dada por:

$$d' = L - 2r. \quad (\text{B.5})$$

Substituindo a equação B.4 na equação B.5, temos:

$$d' = [V/N]^{1/3} - 2r. \quad (\text{B.6})$$

Apêndice C

Figuras e Tabelas Adicionais

Tabela C.1: Distância característica (d), comprimento de correlação (D) e parâmetro de ordem orientacional (OP) dos picos de difração das amostras elastoméricas de 60PU/40PBDO não dopadas e dopadas com ferrofluido em função do estiramento $\Delta L/L_0$. O subscrito (1) refere-se aos parâmetros do pico 1.

| $\Delta L/L_0 \downarrow$ $c_{FF} = 0$ | d_{1y} (Å) | D_{1y} (Å) | d_{1x} (Å) | D_{1x} (Å) | OP |
|---|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 0 | $4,59 \pm 0,08$ | $11,6 \pm 0,5$ | $4,63 \pm 0,09$ | $11,5 \pm 0,5$ | $0,16 \pm 0,02$ |
| 0,25 | $4,56 \pm 0,07$ | $11,1 \pm 0,3$ | $4,61 \pm 0,08$ | $11,4 \pm 0,1$ | $0,24 \pm 0,02$ |
| $\Delta L/L_0 \downarrow$ $c_{FF} = 0,013$ % vol | | | | | |
| 0 | $4,60 \pm 0,08$ | $11,4 \pm 0,1$ | $4,60 \pm 0,10$ | $11,1 \pm 0,1$ | $0,22 \pm 0,02$ |
| 0,22 | $4,56 \pm 0,09$ | $11,4 \pm 0,1$ | $4,60 \pm 0,08$ | $11,2 \pm 0,1$ | $0,25 \pm 0,02$ |
| $\Delta L/L_0 \downarrow$ $c_{FF} = 0,08$ % vol | | | | | |
| 0 | $4,59 \pm 0,08$ | $11,3 \pm 0,3$ | $4,60 \pm 0,2$ | $11,4 \pm 0,2$ | $0,23 \pm 0,02$ |
| 0,25 | $4,55 \pm 0,09$ | $11,0 \pm 0,2$ | $4,60 \pm 0,2$ | $11,5 \pm 0,4$ | $0,21 \pm 0,02$ |

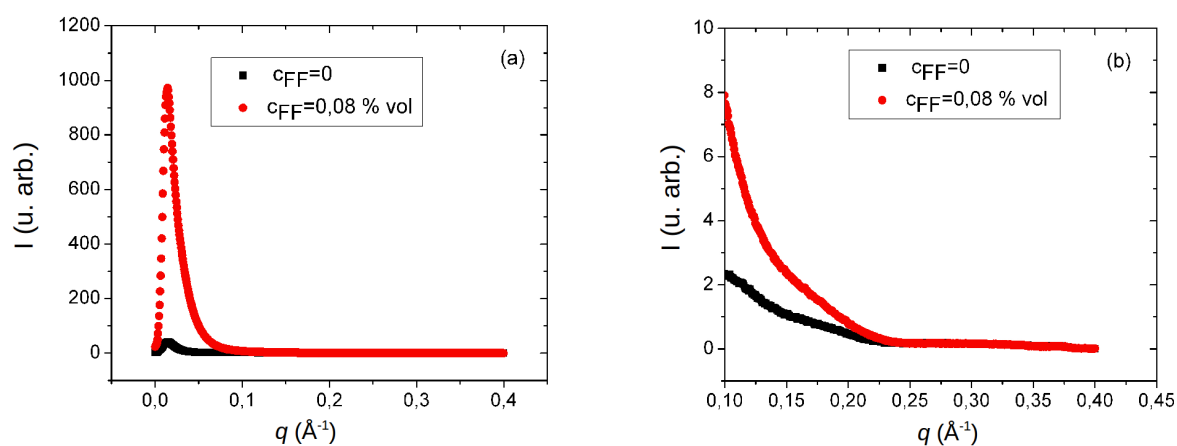


Figura C.1: a) Espalhamento de baixo ângulo da amostra de 60PU/40PBDO não dopada e dopada com $c_{FF} = 0,08\%$ vol, ambas na condição relaxada (antes da aplicação do estiramento). b) detalhe da figura a).

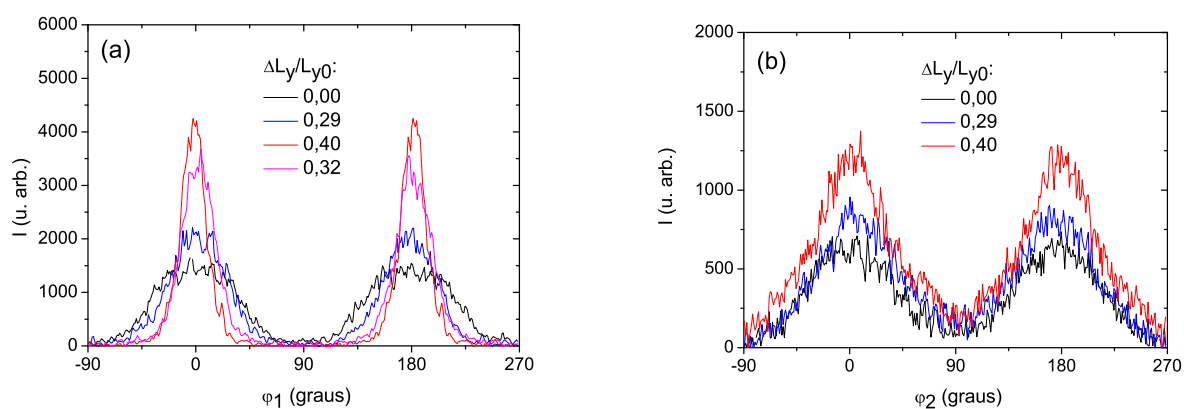


Figura C.2: Intensidade difratada em função do ângulo azimutal(φ) do filme celulósico estirado na direção paralela à direção do cisalhamento. (a) pico 1 e (b) pico 2.

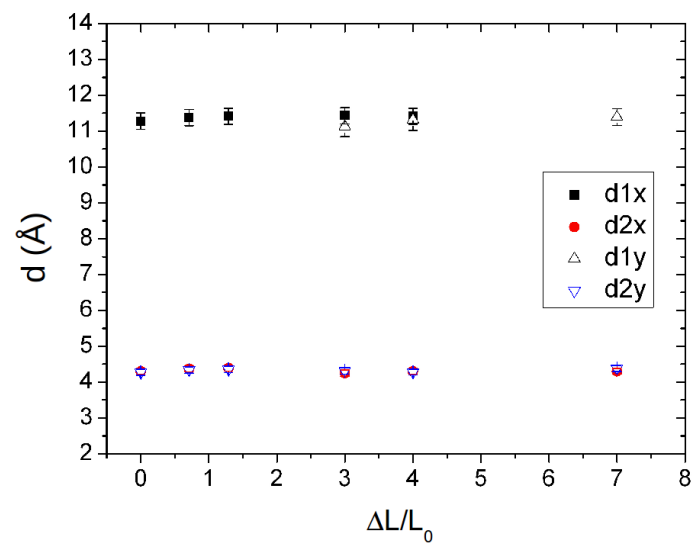


Figura C.3: Distância característica do pico 1 e pico 2 em função de $\Delta L/L_0$ do filme celulósico estirado na direção perpendicular à direção do cisalhamento.

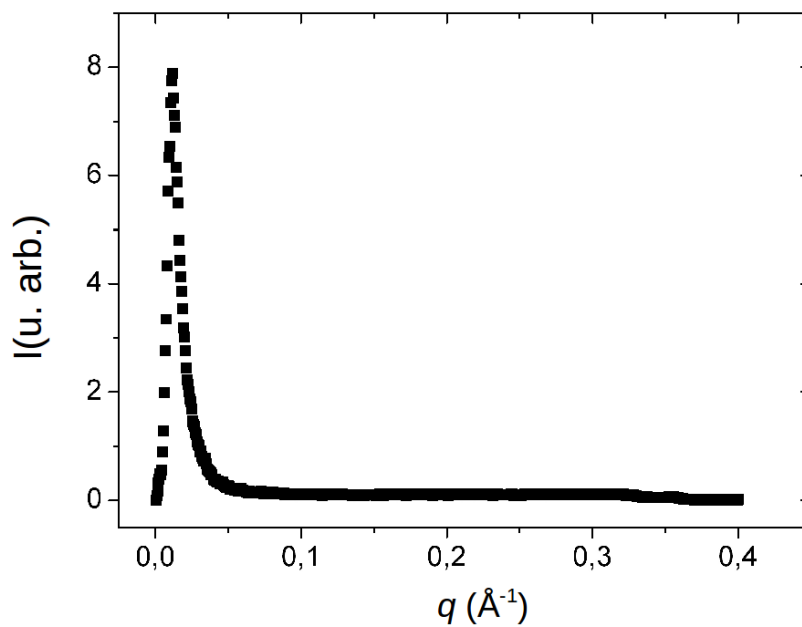


Figura C.4: Espalhamento de baixo ângulo do filme celulósico na condição relaxada (antes da aplicação do estiramento).

Apêndice D

Trabalhos Publicados e Submetidos

- C. Sena, M.H. Godinho, P.J. Sebastião, D. Sousa, A.M. Figueiredo Neto, Free-standing urethane/urea elastomer films undoped and doped with ferro-nano-particles, *Eur. Phys. J. E*, **2011**, 34:9.

Free-standing urethane/urea elastomer films undoped and doped with ferro-nano-particles

C. Sena^{1,a}, M.H. Godinho^{2,b}, P.J. Sebastião^{3,4,c}, D. Sousa^{5,d}, and A.M. Figueiredo Neto^{1,e}

¹ Instituto de Física, Universidade de São Paulo, caixa postal 66318, 05314-970, São Paulo, São Paulo, Brazil

² Faculdade de Ciências e Tecnologia e CENIMAT/I3N, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, P-2829-519 Caparica, Portugal

³ Centro de Física da Matéria Condensada, Av. Prof. Gama Pinto 2, 1649-003, Lisboa, Portugal

⁴ Departamento de Física, Instituto Superior Técnico, TU Lisbon, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal

⁵ DEEC AC-Energia, Instituto Superior Técnico, TU Lisbon, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001, Lisboa, Portugal

Received 16 August 2010 and Received in final form 19 October 2010

Published online: 24 January 2011 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2011

Abstract. We report on an experimental study of the structures presented by urethane/urea elastomeric films without and with ferromagnetic nanoparticles incorporated. The study is made by using the X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance (NMR), optical, atomic and magnetic force (MFM) microscopy techniques, and mechanical assays. The structure of the elastomeric matrix is characterized by a distance of 0.46 nm between neighboring molecular segments, almost independent on the stretching applied. The shear casting performed in order to obtain the elastomeric films tends to orient the molecules parallel to the flow direction thus introducing anisotropy in the molecular network which is reflected on the values obtained for the orientational order parameter and its increase for the stretched films. In the case of nanoparticles-doped samples, the structure remains nearly unchanged although the local order parameter is clearly larger for the undoped films. NMR experiments evidence modifications in the molecular network local ordering. Micrometer size clusters were observed by MFM for even small concentration of magnetic particles.

1 Introduction

In 1999, Zhao and Pinho [1] proposed an elegant method to prepare elastomers for pervaporation membranes, from polypropylene oxide isocyanate terminated triol prepolymer (PU) and polybutadiene diol (PBDO). The crosslink reactions depend on the relative amount of PU and PBDO generating urethane/urea networks [1]. This type of material was shown to present different degrees of phase separation, depending on the relative concentrations of both pre-polymers [2].

Free-standing films produced from these materials were found to present interesting optical and mechanical properties [3, 4]. Stress-induced birefringence [5–7] and also textures were identified on the surface of PU/PBDO films, with periodicities varying from about $3\mu\text{m}$ to $10\mu\text{m}$ [8]. Godinho and co-workers [3] used small-angle light scattering technique to investigate the bulk structure

of these elastomers in the length scale of μm , and described the mechanic-optical induced patterns formation in thin films with and without UV light exposure. The use of PU/PBDO elastomers have been reported for lithography purposes [4] and as scaffolds for tissue engineering [4].

Nuclear magnetic resonance experiments performed with PU/PBDO elastomers [9] revealed that the proton spin-lattice relaxation time dispersion measured is typical of a molten chain dynamics. In this molecular length scale, the results obtained with these barely isotropic elastomers (since the casting could introduce a small anisotropy on them during the film preparation) were similar to those obtained from isotropic polymer networks.

Another smart material based on elastomers is the ferrogel, which is constituted by ferromagnetic nano [10] or microparticles [11] embedded in the elastomeric matrix. By the action of magnetic field and field gradients, ferrogels show an elongation and contraction behavior [12, 13]. It was shown that a permanent optical anisotropy can be induced when applying a magnetic field during the sol-gel freezing process [14]. The mechanic-magneto-optical properties of these materials lead to many different applications, from soft actuators or micromanipulators in

^a e-mail: cleidios@if.usp.br

^b e-mail: mhg@fct.unl.pt

^c e-mail: pedro.jose.sebastiao@ist.utl.pt

^d e-mail: duarte.sousa@ist.utl.pt

^e e-mail: afigueiredo@if.usp.br

technical fields, to applications in medicine, where they might act as artificial muscles or carriers for drugs [1, 15, 16]. Recently, Suthar and co-workers [17] reported on the characterization of ferrogels with γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticles by using transmission electron microscopy and ultra-small-angle X-ray scattering. Their analysis focused on the nanoparticles agglomeration characteristics in the process of elastomer synthesis. Lebedev and co-workers [18] reported on neutron scattering results of ferrogels under applied magnetic field. They also verified the formation of particles' agglomerates due to the field. Since these authors focused on the magnetic particles ordering, an eventual modification of the elastomeric matrix by the presence of the nanoparticles was not reported. An important aspect to be stressed is that the relative weight concentration (wt.%) of magnetic particles in ferrogels may vary from about 2 wt.% [10] until about 30 wt.% [11] of magnetic content. Ashjari *et al.* [19] reported a study where magnetite nanoparticles were homogeneously dispersed in the PU matrix after tetrahydrofuran casting. The resulting nanostructured material presented interesting mechanical properties as, for example, modification of its toughness. Recently Sánchez-Ferrer *et al.* [20] reported an interesting study about the synthesis of inorganic-organic elastomer nanocomposite with integrated ellipsoidal silica-coated hematite spindle-type nanoparticles. These nanoparticles act as crosslinking agents within the elastomeric matrix. Modifications in the nanoparticles transform them in crosslinkable agents, modifying the composite properties.

One could expect that the macroscopic properties of the elastomers and ferrogels are influenced by their nanometric structure and local ordering. In the case of the elastomers we have the molecular network and, in the case of ferrogels, the molecular network and the nanoparticles incrustated on it. Structural information is important not only from the fundamental point of view but also for eventual applications [21]. In this paper we report on X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance, optical, atomic and magnetic force microscopy and mechanical assays performed with PU/PBDO elastomers and ferrogels thin free-standing films. In the case of ferrogels, we focus particularly on the behavior of the diluted regime, where the concentration of magnetic material in the samples is less than 0.4 wt.%. We expect to investigate the early modifications on the elastomers' structure and behavior perturbed by the presence of just a small quantity of magnetic material. Moreover, when the magnetic material concentration is higher, some experimental methods used in the present study (*e.g.*, NMR) could not be employed because the material fingerprint signal becomes too weak to be detected due to the presence of magnetic nanoparticles. The experiments were performed with samples unstretched and, in some cases, subjected to a mechanical uniaxial stress. The Young moduli, stress and strain at break and the toughness of the different samples were measured and the results discussed in the framework of the proposed structure. Those mechanical properties were correlated to the development and relaxation of patterns in UV irradiated samples.

2 Experimental

2.1 Sample preparation

Thin free-standing films, thickness 90–486 μm , were prepared from polypropylene oxide based isocyanate terminated triol prepolymer, molecular weight of 6000 and each segment length of 10 nm; and polybutadiene diol, molecular weight of 2800 and chain length of 44 nm. The relative weight concentration of PU/PBDO studied is 60/40. The sample will be named PU60.

The preparation of PU and PBDO films was made according the procedure described in [8]. The two prepolymers were dissolved in toluene, under nitrogen atmosphere. For the reaction between the end groups, a drop of the catalyst dibutyl tin dilaurate (DBTDL) was added. Following a 30 min period, during which the reaction was allowed to proceed under stirring, the solutions were simultaneously cast and sheared by moving a calibrated Gardner Knife, at a controlled shear rate, 5 mm/s, onto a coated glass plate, at room temperature ($T \approx 25^\circ\text{C}$). After that, for curing, the film was placed in an oven at 70–80 $^\circ\text{C}$ for 3 h, it was exposed to air and continued curing for at least 72 h in atmospheric moisture.

Ferrofluid-doped samples were obtained by first preparing a mixture of ferrofluid (EMG911, from Ferrotec Corp.) with toluene that was left to homogenize for some minutes at room temperature under stirring. We used a surfactant ferrofluid (SFF), which consists of magnetite grains (Fe₃O₄, sample coated with an anionic surfactant) in a synthetic isoparaffinic solvent carrier. The anionic surfactant molecules present in the nanoparticle surface layer leave only the carbonic chain of them in contact with the elastomeric matrix. The reactive part of the molecule is attached to the nanoparticle. This process is essential to produce a stable magnetic colloid. So, no chemical reaction is expected to occur between the carbonic chain of the surfactant molecules around the nanoparticles and the elastomer. The particle diameter is about 10 nm (Ferrotec Corp. catalog information). Doped films of PU/PBDO elastomer (486 μm thick) were subsequently synthesized by adding the ferrofluid/toluene mixture to the prepolymers PU and PBDO at 60/40 relative wt%. After adding the catalyst, the experimental procedure was the same employed in the previous case of undoped samples. Visually, no agglomeration of grains was observed in the precursor solutions or in the films. By measuring the optical absorption coefficient, due mainly to the magnetic nanoparticles incorporated into the elastomeric matrix, we obtained the actual particles' concentrations in the samples that, in the present study were $c_{\text{FF}} = 0.013 \text{ vol}\%$ and $0.08 \text{ vol}\%$, which correspond to 0.062 wt.% and 0.373 wt.%, respectively. These concentrations correspond to 2.5×10^{14} and 1.5×10^{15} particles per cm^3 , respectively. For a homogeneous distribution of particles, these concentrations lead to a distance between two neighboring particles of about 200 nm and 110 nm, respectively. These samples will be hereafter named PU60f.

In the case of samples with oriented nanoparticles, after casting the films were subjected to the influence

of a magnetic field of about 100 Gauss, produced by Helmholtz coils, during the first 3 hours of the films curing at room temperature. After that, the film continued curing for at least 72 h in atmospheric moisture or placed in an oven at 70–80 °C for 3 h and left for at least 72 h in atmospheric moisture. It is expected that temperature in this case will only influence the kinetics of crosslinking reactions. Moreover, the samples were studied only after the crosslinking reaction is complete. We will come to this point later on.

In order to produce films with latent micro- and nano-periodic patterns, some samples removed from the substrate, with and without ferrofluids, were exposed to ultraviolet light (UV, $\lambda = 254$ nm) for 3 days. Two different procedures were adopted, according to the literature [22], to develop the films and obtain textures with long corrugated, randomly distributed line-like patterns or textures with periodic modulation. In order to obtain free-standing films presenting the former texture, they were immersed in toluene in a Soxhlet apparatus, during 36 h and dried in an oven at 70–80 °C for at least 72 h. The latter textures were observed after submitting the free-standing films to a uniaxial stress along the shear direction.

2.2 X-Ray Diffraction setup (NanoStar)

Elastomer samples are placed in a chamber, with a micrometric stretching device, positioned in the X-ray diffractometer (WAXS NanoStar from Bruker Instruments). The X-ray beam collimation system consists of 3 pinholes. The first pinhole (750 μm) is the divergence pinhole and the second pinhole (400 μm) is the beam-defining pinhole. Both, the divergence and the defining pinholes limit the maximum divergence of the “nearly” parallel beam. The third pinhole (1000 μm) is the anti-scatter pinhole, which shadows all edge scattering from the second pinhole. The collimated and monochromatic X-ray ($\lambda_x = 0.154$ nm) beam is oriented perpendicularly to the biggest elastomer film surface (z -axis of the laboratory frame). The voltage and current used in the X-ray tube generator are 40 kV and 30 mA, respectively. The experiments were done in the Laue geometry under vacuum. The diffractograms were registered in image plates and then digitalized and analyzed. The experimental resolution, obtained from the width at half-height of a Bragg peak from a single crystal, is $\sim 0.38 \pm 0.01$ degrees. This value was used to correct the measured width at half-height of the sample’s diffraction peaks. The temperature of the experiment was fixed in 25 °C. The x -axis of the laboratory frame is defined by the stretching direction. The angle between the z -axis and the direction defined by the specimen’s position and the diffraction point in the image plate is the scattering angle 2θ . The scattering vector modulus is defined as $s = (2 \sin \theta) / \lambda_x$. The micrometric stretching device fix about 1 mm of the elastomeric film at both ends. The length L_0 is defined as the unstretched length of the sample and L is the length under stretching. The relative stretch is defined as $\varepsilon = \Delta L / L_0$, where $\Delta L = L - L_0$. The stretching direction coincides with that of the casting

applied during the elastomer preparation. In the present study we were restricted to elastic domain with $\varepsilon \leq 0.25$.

2.3 Nuclear Magnetic Resonance setup

The proton spin-lattice relaxation times T_1 were obtained by using two different spectrometers, in order to cover a broad frequency range from 10 kHz to 100 MHz [23]. T_1 measurements at Larmor frequencies between 10 kHz and 4 MHz were performed in a home-developed fast field-cycling spectrometer [24], with a polarization and detection fields of 0.21 T (corresponding to the Larmor frequency of 8.9 MHz), and switching times of 2–3 ms. Standard fast field-cycling NMR techniques were used to measure the spin-lattice relaxation time [25, 26].

The T_1 data between 4 and 100 MHz were obtained in a conventional pulsed NMR Bruker spectrometer with a 0–2.1 T electromagnet and an Avance II 300 console, using the inversion-recovery radio-frequency pulse-sequence with phase cycling $((\pi)_x - (\pi/2)_{x,-x})$ for suppression of the dc bias.

Both spectrometers offer the possibility to make angular-dependent measurements, since the samples can rotate perpendicularly to the Zeeman magnetic field.

The NMR samples consisted of a few rectangular samples of a few mm^2 stacked on the top of each other and fixed on the sample holder by both ends. The temperature was controlled within ± 0.5 °C. The magnetization (observed through the amplitude of the FID signals) showed mono-exponential time dependence evolution, suggesting that a uniform T_1 is established in the sample. The experimental error in the spin-lattice relaxation measurements is estimated to be less than $\pm 10\%$.

2.4 Mechanical setup

The mechanical properties of the samples were investigated by using an extensometer from Rheometric Scientific (Minimat Firmware version 3.1), at 25 °C. Rectangular, 10 mm \times 5 mm (free surface, and $L_0 = 10$ mm), films samples were cut with their longest dimension either parallel or perpendicular to the casting shear direction. The film was stretched uniaxially at a rate of 2 mm/min, along the longest sample dimension (which is equal to L_0). The basic features of the stress/strain curves obtained are similar to those reported in the literature for this kind of network [8]. A mechanical property of a given sample was taken to be the average of the results of six successful measurements.

2.5 Optical, Atomic Force (AFM) and Magnetic Force (MFM) microscopy

Optical microphotographs were taken in a Leitz polarizing microscope with parallel polarizers, in transmitted light geometry. Films undoped and doped with ferrofluids, after exposed to the UV light, were cut in slabs of 10 mm \times 5 mm

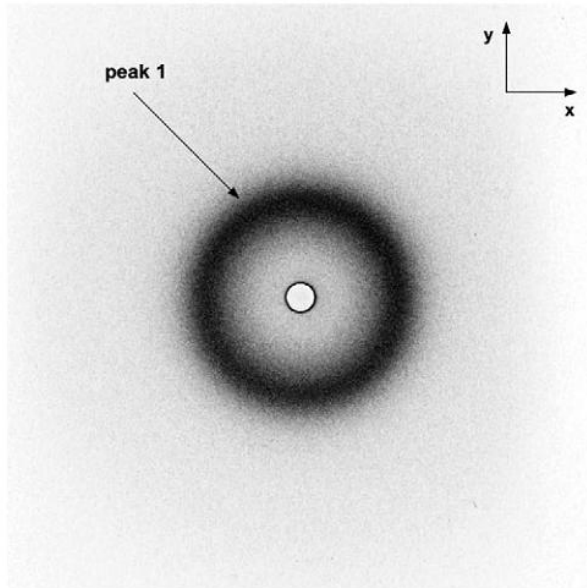


Fig. 1. Typical X-ray diffraction pattern of undoped sample PU60, unstretched. The characteristic peak is identified as peak 1.

(free surface), with the longest dimension of the sample along the casting shear direction. Films were stretched uniaxially with $\varepsilon = 0.43$ and left to relax as a function of time. Samples exposed to UV light and after extracted with toluene, but not stretched were also analyzed. The sample temperature was set to 25 °C. A Nanoscope IIIa multimode SPM apparatus from Digital Instruments was employed in the AFM and MFM observations. AFM measurements were performed in tapping mode and MFM in non-contact mode with a piezoelectric scanning. Measurements of the magnetic-force gradient distribution above the sample surface were also performed with the same apparatus. In addition to the capture of 3D images the surface mean roughness R_a and the root-mean-square roughness R_q can also be measured.

3 Results and discussion

3.1 The X-ray assays

The X-ray diffraction patterns of the undoped elastomers present a broad diffraction peak, almost isotropically disposed around the z -axis, as shown in fig. 1. This is consistent with the picture of an almost isotropic elastomeric matrix formed by the network of PU and PBDO molecules. This peak will be called hereafter peak 1. In fig. 2a the diffracted intensity is plotted as a function of s , along the y -direction. The characteristic distances associated to the peak were found to be $d_{1x} = 0.463 \pm 0.008$ nm and $d_{1y} = 0.459 \pm 0.008$ nm, almost independent of the stretching condition. We associate peak 1 with the distance between neighboring molecular segments in the elastomeric matrix. The correlation lengths (D_{1i} , $i = x, y$)

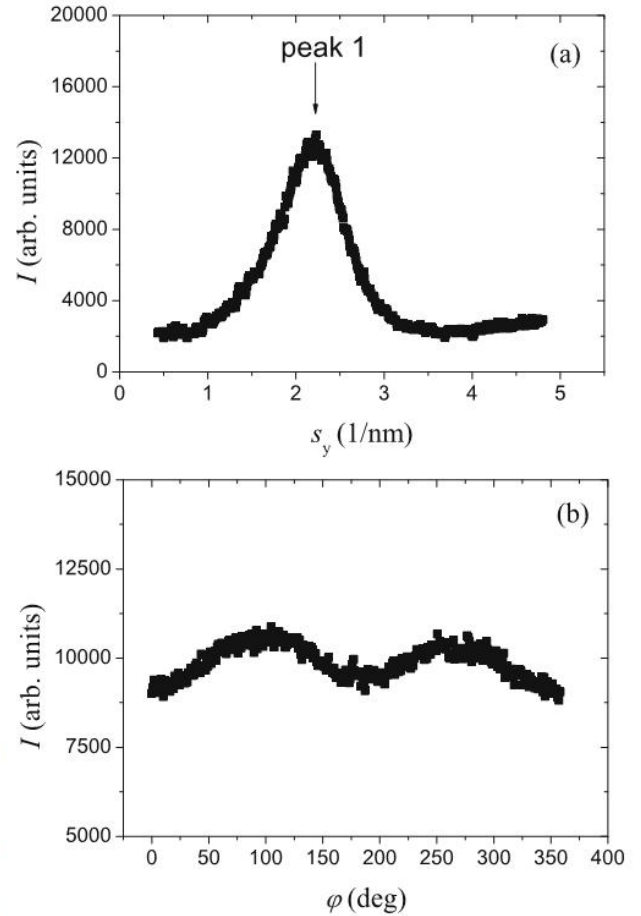


Fig. 2. Typical X-ray diffracted intensity of undoped sample PU60, unstretched. a) as a function of s , along the y -axis; b) as a function of the azimuthal angle φ .

were obtained from the widths at half-height of the peak, by using Scherrer's formula [27]. We observed that $D_1 \sim 1.1$ nm at $\varepsilon = 0$, remaining almost unchanged with the stretching, within our experimental accuracy. The correlation length obtained reveals that the typical ordering in the elastomeric matrix extends laterally to about 3 ($\sim D_1/d_1$) scatterers.

The diffracted intensities (I) along the x and y axes are slightly different, with $I_{1y}/I_{1x} \sim 1.10$ at $\varepsilon = 0$. The azimuthal angle analysis of the diffracted intensity (angle φ , measured in the xy plane, starting from the x -axis, in the counterclockwise direction) corroborates the conclusion that the peak intensity is higher along the y -axis (fig. 2b). The orientational order-parameter (OP) was obtained according to the Deutsch calculation [28], from the azimuthal diffracted intensity $I(\varphi)$ as

$$OP = 1 - N^{-1} \frac{3}{2} \int_0^{\pi/2} I(\varphi) \{ \sin^2 \varphi + (\sin \varphi)(\cos^2 \varphi) \times \ln[(1 + \sin \varphi)/\cos \varphi] \} d\varphi, \quad (1)$$

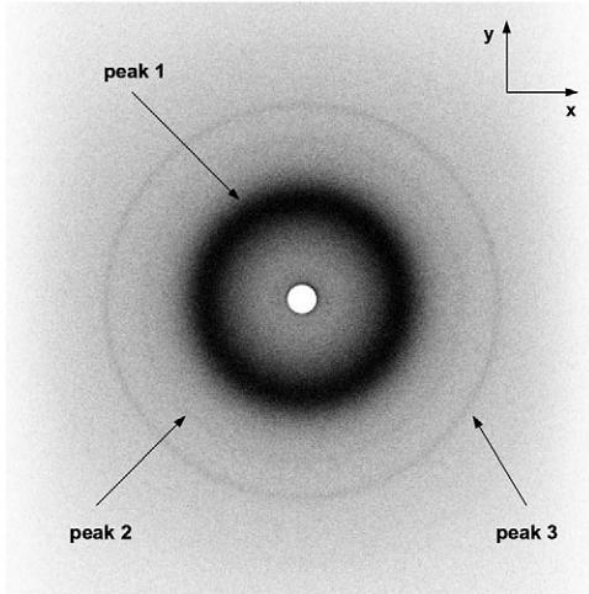


Fig. 3. Typical X-ray diffraction pattern of ferrofluid doped sample with $c_{FF} = 0.08$ vol%, unstretched. The characteristic bands are identified as peak 1, 2 and 3.

where the zero angle in the integral refers to the equatorial position and the normalizing constant N is defined as

$$N = \int_0^{\pi/2} I(\varphi) d\varphi.$$

The order parameter of the undoped sample, without any stress applied, was shown to be 0.16. This anisotropy observed in the film around the z -axis, under our experimental conditions, seems to be imposed by the casting. It is responsible for the optical anisotropy previously observed in unstretched elastomer films [5]. The stretching with $\varepsilon = 0.25$ imposed an increase of the orientational ordering to $OP = 0.25$. The picture of the structure of the elastomeric network under stretch, at this length scale, is particularly interesting. It is known that some macroscopic properties (*e.g.*, the birefringence) of this material change a lot when the elastomer is stretched [5]. However, the characteristic distance associated to the peak 1 and its correlation length is practically independent of the stretch condition, but the orientational order parameter increases as ε increases. In other words, the correlation volumes with typical dimension of about $(D_1)^3 \sim 1.5 \text{ nm}^3$ remain about of the same size when the sample is stretched. The mean distance between molecules also remains the same, but the orientational molecular ordering inside the correlation volumes increases with the stretching. Moreover, the stretching seems to progressively orient the correlation volumes with their symmetry axis parallel to the stretching direction, giving rise to a macroscopic birefringence proportional to ε , as experimentally verified [6].

In the case of the samples doped with ferrofluid ($c_{FF} \leq 0.08$ vol%) three diffraction peaks can be observed in fig. 3,

one broad peak (peak 1) is due to the elastomer and the other two (named peaks 2 and 3) are associated to the ferrofluid particles present in the elastomeric matrix. They correspond to the [220] and [311] diffractions of the spinel-like structure of the Fe_3O_4 particles [29], with lattice parameter of 0.8379 nm. The values of d_{1y} , D_{1y} and d_{1x} , D_{1x} remain, within the experimental errors, comparable to those from the undoped samples, practically independent of ε and the amount of nanoparticles. The peak transmittance is also more intense along the y -axis direction: $I_{1y}/I_{1x} \sim 1.10$ at $\varepsilon = 0$. The azimuthal angle analysis of the diffracted intensity allowed the calculation of the orientational order parameter using eq. (1). The values of the OP obtained in both nanoparticles doping conditions were of the order of 0.22, and practically independent of the stretching conditions. This observed difference with respect to the value of the OP of the undoped elastomer is small but clearly larger than the experimental uncertainty.

The fact we did not observe any significant modification in the values of d_{1y} , D_{1y} and d_{1x} , D_{1x} from doped samples, with respect to those from undoped samples, indicates that the elastomeric structure is practically unchanged (or slightly modified but undetected by our experimental diffraction method) by the presence of the magnetic nanoparticles. However, the orientational order parameter, even in the unstretched condition, is higher (about 35%) when compared to that of undoped samples. This result could explain why we measured [5] a higher value of the optical birefringence in a nanoparticle doped elastomer when compared to the undoped sample, even at $\varepsilon = 0$.

The dark intense apparent ring visible at low angles (around the hole in the imaging plate sheet) in fig. 1 is due to the small-angle scattering produced by large correlation lengths present in the sample. It is highly improbable that phase separation occurs at this length scale. Moreover, this scattering is no more visible in the sample doped with ferrofluid. These correlation lengths may be due to an electronic modulation of the structure in large scale, which is lost after the introduction of the nanoparticles in the matrix. The interpretation of these contributions is beyond the scope of this article and will be investigated in the future.

3.2 The NMR assays

Figure 4 shows the ^1H spin-lattice relaxation time (T_1) as a function of the Larmor frequency (ν_L) of the PU60 undoped and PU60f doped with ferrofluid ($c_{FF} = 0.013$ vol%). The temperature of the sample was set at 85°C to improve the signal-to-noise ratio in the spectrometer. At room temperature the values of T_1 at low frequencies are close to the detection limit of our equipment. We experimentally verified for the undoped sample (data not shown) that the shapes of the dispersion curves at room temperature (T_1 versus ν_L) are identical to those at 85°C , only shifted towards higher values of T_1 for increasing temperatures.

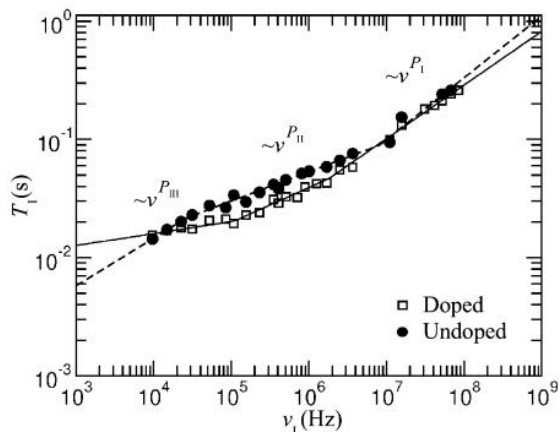


Fig. 4. Spin-lattice relaxation time (T_1) as a function of the Larmor frequency (ν_L) of the undoped PU60 sample (\bullet) and ferrofluid-doped PU60f sample with $c_{FF} = 0.013$ vol% (\square). The solid and dashed lines are best fits of the renormalized Rouse model performed. Fitting parameters (P_j with $j = I, II, III$) of the power law dependence of T_1 as a function of the Larmor frequency ($T_1 \propto \nu_L^{P_j}$) and cut-off frequencies (f) of the undoped sample: $P_I = 0.52 \pm 0.01$, $P_{II} = 0.25 \pm 0.01$, $P_{III} = 0.40 \pm 0.17$, $f_{I-II} = 85 \pm 1 \times 10^5$ Hz, $f_{II-III} = 2.8 \pm 0.01 \times 10^4$ Hz; of the doped sample: $P_I = 0.45 \pm 0.02$, $P_{II} = 0.30 \pm 0.03$, $P_{III} = 0.10 \pm 0.03$, $f_{I-II} = 18 \pm 9 \times 10^5$ Hz, $f_{II-III} = 11 \pm 1 \times 10^4$ Hz.

A spin-lattice relaxation time increase with (increasing) frequency is observed in all frequency regions for the two undoped and doped ($c_{FF} = 0.013$ vol%) systems, both at 85 °C and at room temperatures.

In the case of undoped samples, three linear regions can be identified and may be described in the framework of the renormalized Rouse model for the molecular dynamics of the elastomer constituents [30]. In this model $T_1 \propto (\nu_L)^{P_j}$, with j referring to the particular Larmor frequency range. The processes occurring in the first and second regions of the dispersion curves depicted in fig. 4 ($\nu_L \gtrsim 10^7$ Hz, region I; 2.5×10^4 Hz $\lesssim \nu_L \lesssim 10^7$ Hz, region II) refer to dipolar intra-segment interactions. In the third region of the dispersion curve ($\nu_L \lesssim 2.5 \times 10^4$ Hz, region III) the processes refer to dipolar inter-segments interactions. The fitting parameters obtained with the Rouse power law in the different regions are given in the caption of fig. 4. The values of the exponents for the undoped PU60 system are quite similar to others reported in the literature for other polymers [21].

The ferrofluid-doped sample ($c_{FF} = 0.013$ vol%) presented systematically smaller T_1 values than those obtained in undoped samples in the frequency range of 2×10^4 Hz to about 10^7 Hz. The same experiment performed with magnetic grains oriented in the elastomeric matrix (by applying a magnetic field during the sample synthesis, and prepared according to both methods described in the Experimental section) gave the same results of unoriented particles. The fact that the behavior of T_1 as a function of ν_L is the same for samples prepared with and without the period spent in the oven reinforces the idea

that temperature only influences the kinetics of crosslinking reactions. In the case of the doped PU60f film the values of the fitted exponents P_I and P_{II} are still within the range usually associated with the intra-segment relaxation contributions, although P_I is slightly smaller than that obtained for the undoped film. In the low-frequency domain the exponent P_{III} is quite different from the value obtained in the undoped film. According to the renormalized Rouse relaxation model for polymers, the relaxation observed at low frequencies is usually associated to inter-segment relaxation contributions. Therefore, the presence of the nanoparticles in the elastomer seems to strongly influence the relaxation contribution associated with these interactions. These results indicate that the presence of the doping particles affects the local ordering of the elastomer network in the neighborhood of them. As the values of P_I and P_{II} are quite similar in the undoped and doped ($c_{FF} = 0.013$ vol%) systems, we can conclude that the intra-segment relaxation contributions are less affected by these changes in the local ordering.

At higher magnetic nanoparticles concentrations the dispersion curve could not be obtained in our experimental setups. For $c_{FF} = 0.08$ vol% PU60f system the larger concentration of magnetic nanoparticles dispersed in the elastomer film strongly reduces the homogeneity of the magnetic field in the measuring volume, thus shortening the detected FID signal. Some values of T_1 from the $c_{FF} = 0.08$ vol% PU60f system were measured at high frequencies (between 31 MHz and 85 MHz), at the temperatures of 25 °C and 85 °C. The values of T_1 obtained in both temperatures were similar (within our experimental uncertainty) to those obtained for the doped $c_{FF} = 0.013$ vol% system. This indicates that the intra-segment relaxation contributions are similar in both nanoparticles concentrations. One should expect more important changes in the relaxation in the low-frequency range (inter-segment coupling). An increased ordering induced by the larger number of nanoparticles is detected by X-rays diffraction. However, measurements at lower frequencies were not possible due to technical limitations of the fast field-cycling NMR spectrometer used.

3.3 The mechanical assays

Table 1 shows the values of the Young modulus (E), stress and strain at break and toughness of the samples in different experimental situations. The symbols \parallel and \perp refer to the configuration parallel and perpendicular to the casting direction, respectively. Let us first analyze the undoped sample. The value of E when the stretching direction is parallel to the casting direction (E_{\parallel}) is about 3% bigger than the value when the stretching direction is perpendicular to the casting direction (E_{\perp}), in accordance with data obtained before for this kind of elastomers [8]. So, the casting introduces an orientation of the stick-like molecules with respect to the casting direction, detected in the optical birefringence at $\varepsilon = 0$ [6] and Young moduli experiments ([22] and table 1).

Table 1. Young modulus (E), strain (ε_b) and stress at break and toughness of the different assays performed. c_{FF} is the concentration of magnetic particles incorporated into the elastomer in volume %. The geometry of the different assays is also presented: C and H represent the directions of the casting and the magnetic field, respectively; the symbols \parallel and \perp refer to the assay parallel or perpendicular to the casting direction.

| c_{FF} (vol%) | Assay orientation with respect to casting | | Young modulus (10^{-3} MPa) | Strain at break (ε_b) | Stress at break (10^{-3} MPa) | Toughness (10^{-3} MPa) |
|-----------------|---|----------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 0 | \parallel | - | 1809 ± 19 | 1.12 | 1212 ± 10 | 749 ± 5 |
| | \perp | - | 1764 ± 9 | 0.37 | 562 ± 5 | 105 ± 5 |
| 0.013 | \parallel | - | 1733 ± 14 | 2.14 | 1312 ± 10 | 1838 ± 10 |
| | \perp | - | 1583 ± 9 | 2.32 | 1191 ± 10 | 1911 ± 10 |
| | \parallel | $H\parallel C$ | 1759 ± 9 | 1.86 | 1351 ± 10 | 1552 ± 10 |
| | \perp | $H\parallel C$ | 1688 ± 12 | 1.48 | 1199 ± 10 | 1001 ± 5 |
| | \parallel | $H\parallel C$ | 1656 ± 8 | 1.75 | 1309 ± 10 | 1347 ± 10 |
| | \perp | $H\parallel C$ | 1585 ± 7 | 2.02 | 1295 ± 10 | 1634 ± 10 |
| 0.08 | \parallel | - | 1527 ± 80 | 1.97 | 1301 ± 10 | 1524 ± 10 |
| | \perp | - | 1527 ± 102 | 1.92 | 1339 ± 10 | 1612 ± 10 |
| | \parallel | $H\parallel C$ | 1226 ± 102 | 1.92 | 1100 ± 10 | 1672 ± 10 |
| | \perp | $H\parallel C$ | 1504 ± 365 | 1.36 | 1038 ± 10 | 1140 ± 10 |

When the magnetic particles are incorporated into the elastomeric matrix (particles not oriented by any external magnetic field ($c_{FF} = 0.013$ vol% and 0.08 vol%)), both moduli (E_{\parallel} , E_{\perp}), decrease with respect to those from undoped samples. In this case E_{\parallel} is about 9.5% bigger than E_{\perp} . Comparing the Young moduli E_{\parallel} and E_{\perp} in the situations where the magnetic particles are oriented by an external magnetic field when incorporated into the elastomeric matrices, we note that: i) the presence of magnetic nanoparticles with their magnetic moments (μ) parallel to the casting and stretching direction increases (by about 6%) the value of E_{\parallel} with respect to that obtained when the particles were oriented with their magnetic moment perpendicular to the casting and stretching direction (μ perpendicular to the biggest surface of the film); ii) the presence of magnetic nanoparticles with their magnetic moments (μ) perpendicular to the casting and stretching direction (μ perpendicular to the biggest surface of the film) decreases (by about 6%) the value of E_{\perp} with respect to that obtained when the particles were oriented with their magnetic moment parallel to the casting and perpendicular to the stretching direction (μ parallel to the biggest surface of the film). Also here we did not see any measurable difference between the samples which stayed or not in the oven during the sample preparation. In general, the Young moduli of samples without the magnetic nanoparticles are bigger than those obtained from ferrofluid-doped samples.

The differences in the values of E obtained with both nanoparticles' concentrations investigated are small but show a clear trend. In all the cases, the Young modulus measured in the geometry parallel (\parallel) to the casting

direction is larger than that measured in the perpendicular (\perp) condition. The relative decrease of E_{\parallel} and E_{\perp} , measured in doped films with respect to those obtained in the undoped samples, is of the order of 4% and 12%, respectively. The orientation of the magnetic moments of the particles during the elastomer preparation contributes slightly to modify the values of E with respect to those obtained with unoriented magnetic moments. The presence of the ferrofluid particles (oriented or not) in the elastomeric matrix seems to soften the structure, in particular, in the direction perpendicular to the casting direction. The ferrofluid particles may act like defects in the previously homogeneous elastomeric structure. These defects could be responsible for the unusual decreasing of E in samples doped with ferrofluid particles.

The strain and stress at break and the toughness of doped samples are bigger than those obtained with the undoped samples. These results indicate that the presence of the nanoparticles in the elastomer makes it more resistant to the rupture when subjected to a strain. The increase in particles concentration, at least in the investigated range, did not improve this resistance of the doped samples. An interesting result can be observed when we compare the values of the toughness of the doped samples prepared in the presence of the magnetic field (regardless of the fact that the sample has been in the oven during its preparation). A decrease of the value of this parameter is observed in samples prepared with the field with respect to those obtained in doped samples prepared without the field. An effect of the magnetic field applied during the sample preparation is the formation of micron-size clusters (we will discuss this aspect in the following), formed

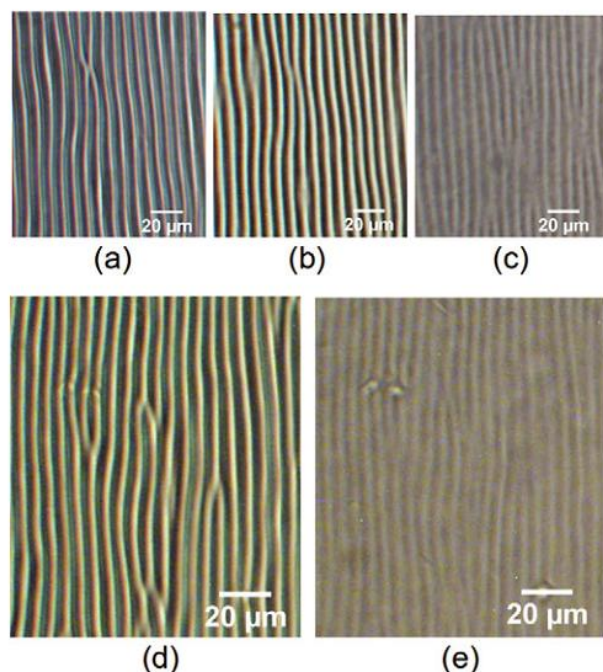


Fig. 5. Optical microscopy observation of textures of films exposed to UV light, stretched with $\varepsilon = 0.43$ and after left to relax. Stretching parallel to the casting direction. Stripes perpendicular to the casting direction. Undoped film starting to relax (a); after 75 min (b); after 19 h 30 min (c). Doped film starting to relax (d); after 75 min (e).

by aggregated nanoparticles. The result of this process is the migration of nanoparticles from the bulk (more homogeneous distribution) to the clusters.

3.4 The Optical Microscopy, AFM and MFM assays

It is known that undoped elastomer films exposed to UV radiation can, under certain stretching conditions, develop periodical bands on their surfaces. These patterns vanish after some time, depending on the sample mechanical treatment and UV exposure time. Figures 5a, b and c show the optical microscopy texture of the undoped film exposed by 27 h to the UV light, after stretching with $\varepsilon = 0.43$ and left to relax as a function of time. The stretching was applied parallel to the casting direction and the stripes are perpendicular to the stretching direction. Figures 5a, b and c were obtained at $t = 0$ (start of the relaxation process), $t = 75$ min and $t = 19$ h 30 min, respectively. The distance between consecutive bands observed remains the same as a function of time ($7.5 \pm 0.6 \mu\text{m}$), however, this texture vanishes after some days. The toluene extraction performed with undoped films showed the typical micron-sized pattern shown in fig. 6a. The pattern is composed by well-defined stripes almost regularly spaced on average (typical distance between stripes of about $1.6 \mu\text{m}$). This pattern remains unchanged as a function of time.

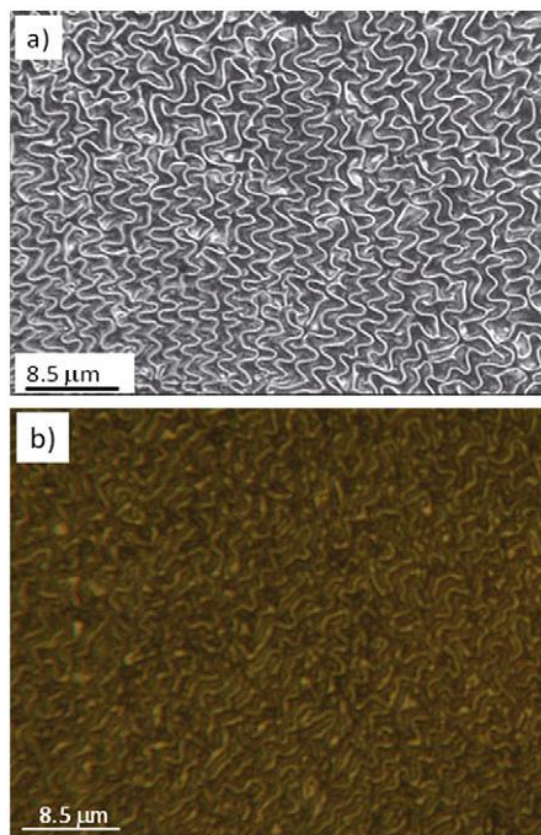


Fig. 6. Optical microscopy observation of toluene extraction performed with a) undoped film, and b) nanoparticles-doped film.

The doped ($c_{FF} = 0.013$ vol%) irradiated sample was subjected to a (elastic) uniaxial deformation ($\varepsilon = 0.43$) along shear rate direction. After removal of this stress a periodic pattern (“bands”) developed on the elastomer film surface with wave vector parallel to the shear direction. The optical microscopy texture observed under parallel polarizers, obtained with the microscope focused near the surface, can be observed in fig. 5d. The textures observed for the undoped film, subject to the same treatment, can be observed in fig. 5a. It was reported in the literature [22] that these states decay with a time constant that is a function of the rate of extension which was used to produce them. Figures 5d and e were obtained at $t = 0$ (start of the relaxation process) and $t = 75$ min, respectively. The distance between consecutive bands observed remains the same as a function of time ($5.7 \pm 0.5 \mu\text{m}$). In the case of doped samples we found that, for the same experimental conditions, the bands disappear more rapidly than for the undoped films. The mechanism that is thought to be responsible for the development of the bands is the formation of a stiff layer at the top of the film, induced by UV light. This layer has different mechanical properties from the rest of the film. This top layer corresponds to a “harder” material which most

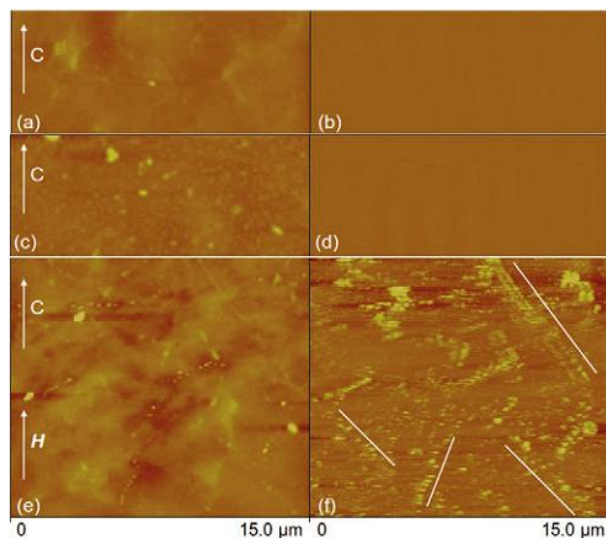


Fig. 7. AFM and MFM pictures of the samples in different experimental conditions. Each pair a-b, c-d, e-f represents the AFM-MFM picture of the same sample region. Undoped sample: panels a and b; doped sample with $c_{FF} = 0.013$ vol%, prepared without the magnetic field: panels c and d; doped sample with $c_{FF} = 0.013$ vol%, prepared with the magnetic field (H) applied parallel to the casting direction (C): panels e and f. The lines in panel f are only guide for the eyes indicating the direction of linear aggregates.

probably results from cross-linking due to the presence of PBDO double bonds and oxygen, under the catalytic action of UV light. The surface textures of doped samples disappeared earlier than for the undoped sample, which can be due to the different viscoelastic flow properties of the plastically deformed state. Those results are in accordance with the mechanical measurements for doped and undoped samples. The texture of extracted doped ($c_{FF} = 0.08$ vol%) elastomers in toluene and drying conditions exhibits micron-sized features along all axes (fig. 6b), as already observed for undoped samples [22], revealing a more diffuse pattern. The spacing between surface features is about $2.0 \mu\text{m}$. This pattern, similarly to undoped films, also remains unchanged as a function of time indicating that, for the exposure time used (3 days), the oxidative cross-linking occurs in the presence of the nanoparticles.

The AFM and MFM pictures of the samples in different experimental conditions are presented in figs. 7 and 8. The casting direction is represented by the arrow and the label C . The pairs a-b, c-d and e-f represent the AFM-MFM pictures of the same region of the samples. Figures 7a and b show the aspect of the undoped elastomer sample. Figures 7c and d show the doped samples ($c_{FF} = 0.013$ vol%) prepared without the magnetic field. Figure 7d is compatible with a picture of a homogeneous distribution of magnetic nanoparticles dispersed in the elastomeric matrix. The resolution of the MFM setup does not allow us to see particles in the scale of tens of nanometers. Figures 7e and f show the AFM and MFM picture of the doped ($c_{FF} = 0.013$ vol%) sample prepared with the

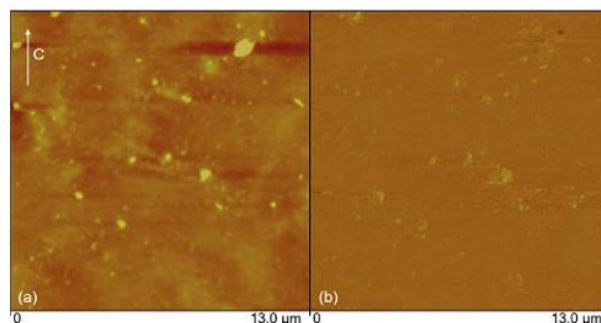


Fig. 8. AFM (a) and MFM (b) pictures of doped sample with $c_{FF} = 0.08$ vol%, prepared without the magnetic field. The label C indicates the casting direction.

magnetic field (label H) parallel to the casting direction. Now big aggregates, some of them of linear shape, are visible mainly in the MFM picture (regardless of the fact that the sample has been in the oven during its preparation). These linear aggregates present a mean orientation along the field direction. The characteristic dimensions of these aggregates are presented in table 2. We observed in some regions of the same sample a picture like that of fig. 7d, indicating that there are regions where the particles are still not aggregated and/or they were removed to form the aggregates in other sample regions. Figures 8a and b show the pictures of the doped sample ($c_{FF} = 0.08$ vol%) prepared without the magnetic field. The MFM picture (fig. 8b) shows the presence of magnetic aggregates in the sample, whose characteristic dimensions are presented in table 2. Our results indicate that bigger aggregates are obtained when the magnetic field is applied during the preparation process, regardless of the magnetic particles concentration of the sample, at least in the concentration range investigated. Our MFM results seems to indicate that some of the almost linear magnetic particle aggregates do not orient completely parallel to the field because of the high viscosity of the fluid during the casting process (the cross-linking process has taken place) and also because the magnetic field from the Helmholtz coils employed is rather low. The field was not increased to avoid the spurious heating of the film during the casting.

Undoped and doped samples shows the same surface mean roughness $R_a \sim 2\text{nm}$ and the root-mean-square roughness $R_q \sim 2.74\text{nm}$ (undoped sample), 3.46nm (doped with $c_{FF} = 0.013$ vol% prepared without the magnetic field), 4.11nm (doped with $c_{FF} = 0.013$ vol% prepared with the magnetic field) and 4.92nm (doped with $c_{FF} = 0.08$ vol% prepared without the magnetic field).

4 Conclusions

The structures of the elastomers of PU/PBDO without and with ferromagnetic nanoparticles incorporated were studied by using the X-ray diffraction, AFM, MFM, mechanical assays and nuclear magnetic resonance techniques. The structure proposed for the pure elastomer

Table 2. Statistical data from the magnetic particles aggregates observed in fig. 7f, doped sample with $c_{FF} = 0.013$ vol%, prepared with the magnetic field parallel to the casting direction; and fig. 8b, doped sample with $c_{FF} = 0.08$ vol%, prepared without the magnetic field.

| c_{FF} (vol%) | Mean value (μm) | Standard deviation (μm) | Minimum value (μm) | Maximum value (μm) | Variance (μm^2) | Coefficient of variance |
|----------------------|------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 0.013 (with H) | 0.136 | 0.169 | 0.042 | 1.741 | 0.028 | 1.241 |
| 0.08 | 0.105 | 0.090 | 0.036 | 0.721 | 0.008 | 0.857 |

is that of a molecular network (*i.e.*, a cross-linked polymer network) where the characteristic distance between cross-linked parallel molecular segments is of the order of 0.46 nm. The correlation length (D) obtained is of the order of 1.15 nm. The casting performed in the experimental procedure to obtain the elastomeric films introduces anisotropy in the network, tending to orient the stick-like chains between cross-links parallel to the casting direction. Under stretch ($\varepsilon \leq 0.25$), the characteristic distance between molecules and the correlation distance are independent of the stretch, but the orientational order parameter increases with the stretch.

In the case of nanoparticles-doped samples the elastomeric structure probed by the X-ray experiments is similar to the one observed for the undoped films. Nevertheless, the casting-induced order parameter was shown to be about 35% larger than the one obtained for undoped samples. NMR experiments also evidence modifications in the network local ordering in nanoparticles doped elastomers. The presence of nanoparticles in the structure weakens the dependence of T_1 on the Larmor frequency in the intersegment interactions region of the dispersion curve. On the other hand, since the values of P_I and P_{II} are similar in both undoped and doped ($c_{FF} = 0.013$ vol%) systems, we can conclude that the intra-segment relaxation contributions are less affected by the changes in the local ordering imposed by the particles encrusted in the elastomeric network.

The films mechanical behavior was found to be influenced by the presence of a small amount of nanoparticles used. The undoped films were found more brittle than the doped samples. The orientation of the magnetic moments of the particles during the elastomer preparation contributes slightly to modify the values of E with respect to those obtained with unoriented magnetic moments. But, the presence of the ferrofluid particles (oriented or not) in the elastomeric matrix seems to soften the structure, in particular, in the direction perpendicular to the casting direction. The values of the toughness of the doped samples prepared in the presence of the magnetic field decrease with respect to those obtained in doped samples prepared without the field. The MFM experiments revealed that even in magnetic particles' concentrations as small as 0.08 vol% (without any field applied during the sample preparation) particles aggregate in clusters of micrometer dimension. On the other hand, at smaller particles concentration, aggregates were observed only when

the magnetic field was applied during the sample preparation. The ferrofluid particles may act like defects in the previously homogeneous elastomeric structure.

Those mechanical characteristics can be responsible for the relaxation behavior of patterns observed on UV irradiated samples. In the case of doped samples the bands disappear more rapidly than for the undoped films. The texture of the extracted doped elastomers in toluene and drying conditions also remains unchanged as a function of time, similarly to undoped films, indicating that the oxidative cross-linking occurs in the presence of the nanoparticles.

The authors thank CNPq, FAPESP, CAPES/GRICES-175/07, and INCT-FCx (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos) for financial support. This work was partially supported by PTDC/CTM/099595/2008 and by Portuguese Science Foundation (FCT) through Pluriannual Contracts with CENIMAT/13N. P. J. Sebastião and D. Sousa thank J. Cascais for the technical help in the development of the new FFC NMR spectrometer. We thank Prof. C.L.P. de Oliveira for helpful discussions.

References

1. C.T. Zhao, M.N. de Pinho, *Polymer* **40**, 6089 (1999).
2. D.P. Queiroz, M.C. Gonçalves, M.N. de Pinho, *J. Appl. Polym. Sci.* **103**, 315 (2007).
3. M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, C.T. Zhao, M.N. de Pinho, *Macromolecules* **33**, 7675 (2000).
4. M.H. Godinho, A.C. Trindade, J.L. Figueirinhas, L.V. Melo, P. Brogueira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **437**, 53[1297] (2005).
5. A.M. Figueiredo Neto, M.H. Godinho, T. Toth-Katona, P. Palfy-Muhoray, *Braz. J. Phys.* **35**, 184 (2005).
6. C. Sena, C. Bayley, M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, P. Palfy-Muhoray, A.M. Figueiredo Neto, *J. Magn. & Magn. Mater.* **300**, 79 (2006).
7. C. Sena, M.H. Godinho, A.M. Figueiredo Neto, *J. Appl. Phys.* **102**, 073524 (2007).
8. A.C. Trindade, M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, *Polymer* **45**, 5551 (2004).
9. A. Taborda, N. Louro, P.J. Sebastião, J.L. Figueirinhas, M.H. Godinho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **450**, 119[319] (2006).
10. M. Zrínyi, L. Barsi, A. Büki, *J. Chem. Phys.* **104**, 8750 (1996).

11. Z. Varga, G. Filipcsei, M. Zrínyi, *Polymer* **47**, 227 (2006).
12. M. Zrínyi, L. Barsi, A. Büki, *Polym. Gels Networks* **5**, 415 (1997).
13. Z. Varga, J. Fehér, G. Filipcsei, M. Zrínyi, *Macromol. Symp.* **200**, 93 (2003).
14. F. Bentivegna, M. Nyvlt, J. Ferré, J.P. Jamet, A. Brun, S. Visnovsky, R. Urban, *J. Appl. Phys.* **85**, 2270 (1999).
15. S. Bohlius, H.R. Brand, H. Pleiner, *Phys. Rev. E* **70**, 061411 (2004).
16. R. Fuhrer, E.K. Athanassiou, N.A. Luechinger, W.J. Stark, *Small* **5**, 383 (2009).
17. K.J. Suthar, M.K. Ghantasala, D.C. Mancini, J. Ilavsky, *Proc. SPIE* **7289**, 72891D (2009).
18. V.T. Lebedev, Gy. Torok, L. Cser, A.L. Buyanov, L.G. Revelskaya, D.N. Orlova, A.I. Sibiliev, *J. Magn. & Magn. Mater.* **201**, 136 (1999).
19. M. Ashjari, A.R. Mahdavian, N.G. Ebrahimi, Y. Mosleh, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **20**, 213 (2010).
20. A. Sánchez-Ferrer, M. Reufer, R. Mezzengal, P. Schurtenberger, H. Dietsch, *Nanotechnology* **21**, 185603 (2010).
21. S. Ran, D. Fang, I. Sics, S. Toki, B.S. Hsiao, B. Chu, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3087 (2003).
22. M.H. Godinho, A.C. Trindade, J.L. Figueirinhas, L.V. Melo, P. Brogueira, A.M. Deus, P.I.C. Teixeira, *Eur. Phys. J. E* **21**, 319 (2006).
23. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961).
24. D.M. Sousa, G.D. Marques, J.M. Cascais, J.P. Sebastião, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **38**, 36 (2010).
25. F. Noack, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **18**, 171 (1986).
26. R. Kimmich, E. Anorado, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **44**, 257 (2004).
27. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, second edition (Addison-Wesley Publ. Co. Inc. USA, 1978).
28. M. Deutsch, *Phys. Rev. A* **44**, 8264 (1991).
29. M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H. Shen, H. Zhang, N. Gu, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **212**, 219 (2003).
30. N. Fatkullin, R. Kimmich, *J. Chem. Phys.* **101**, 822 (1994).