

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

CHENG YE

POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE FORMA

SÃO PAULO

2014

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

CHENG YE

POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE FORMA
“SHAPE MEMORY POLYMERS”

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado
à Faculdade de Tecnologia de São Paulo como
parte dos requisitos para obtenção do grau de
Tecnólogo em Materiais, ênfase em materiais
poliméricos

Orientador:

Prof. Jose Angelo Bortoloto

Banca:

Prof.^a Dra. Regina Maria Ricotta

Me. Silvano Leal dos Santos

SÃO PAULO

2014

Agradecimentos

*Agradeço meus pais, meus
professores, meus amigos Zhen Jiali e
Vinicius Viana que me apoiaram e me
ajudaram em todos os momentos
difíceis da minha caminhada.*

Resumo

Polímeros com Memória de Forma são materiais que, submetidos a certas condições, permitem alterações morfológicas e a fixação dessas alterações. Quando submetidos novamente a tais condições, podem retornar ao estado inicial, concluindo assim seu ciclo de desnaturação (“estado inicial - morfologia variável fixa - retorno ao estado inicial”).

Este trabalho visa explicar o funcionamento dos Polímeros com Memória de Forma e apresentar exemplos de suas aplicações.

Abstract

Shape-Memory Polymers are materials that, when submitted to certain conditions, allow morphological changes and the fixation of these changes. Once submitted to these conditions again, they can return to their initial state, thus completing their denaturation cycle ("initial state - fixed variable morphology – return to the initial state").

This article intends to explain how the Shape Memory Polymers work and show examples of their applications.

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução..... | 9 |
| 2. Conceito..... | 10 |
| 2.1 Indução Térmica..... | 11 |
| 2.1.1 Estrutura dos polímeros – polímeros amorfos e cristalinos..... | 11 |
| 2.1.2 Características de memória de forma através da Teoria da Elasticidade da Borracha SMP | 13 |
| 2.1.3 Indução Elétrica..... | 16 |
| 2.2 Indução Luminosa..... | 16 |
| 2.3 Indução Química..... | 18 |
| 3. Principais Materiais utilizados com Memória de Forma..... | 18 |
| 3.1 Polinorborneno..... | 18 |
| 3.2 Copolímeros de estireno-butadieno(SBR)..... | 19 |
| 3.3 <i>Trans</i> – 1,4 – poliisopreno (TPI)..... | 19 |
| 3.4 Poliuretano com memória de forma..... | 20 |
| 4. Processos de fabricação para PMF..... | 20 |
| 4.1 Injeção..... | 21 |
| 4.2 Extrusão..... | 22 |
| 4.3 Sopro..... | 22 |
| 4.4 Termoformagem..... | 23 |
| 5. Aplicação..... | 24 |
| 5.1 Filme-etiqueta de Segurança de Polímeros com Memória de Forma (Shape-Memory Polymer Security Label Film)..... | 24 |
| 5.2 Selante auto-curável para juntas de dilatação baseado em Polímeros com Memória de Forma..... | 26 |
| 5.3 Extensores Vasculares (Vascular Stents)..... | 29 |
| 5.4 Cadeira Multi-pé..... | 30 |

| | |
|-------------------------------|----|
| 5.5 Cirurgia Endoscópica..... | 31 |
| 6. Perspectiva..... | 32 |
| 7. Bibliografia..... | 34 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 : Uma representação esquemática do efeito da memória de forma..... | 10 |
| Figura 2 : Estrutura molecular da cadeia polimérica do polietileno..... | 12 |
| Figura 3 : Representação esquemática de cristalites num polímero semicristalino..... | 13 |
| Figura 4 : Comportamento no aquecimento..... | 14 |
| Figura 5 : Diagrama de deformação por temperatura do material polimerico..... | 15 |
| Figura 6 : A representação esquemática de reticulação reversível..... | 17 |
| Figura 7 : Estrutura molecular da cadeia polimérica do Polinorborneno (C_7H_{10})..... | 18 |
| Figura 8 : Estrutura molecular da cadeia polimérica do Copolímeros de estireno-butadieno.. | 19 |
| Figura 9 : Estrutura molecular da cadeia polimérica do <i>Trans</i> – 1,4 – poliisopreno (TPI)..... | 19 |
| Figura 10 : processo de injeção..... | 21 |
| Figura 11 : esquema de um extrusora com suas diversas partes funcionais..... | 22 |
| Figura 12 : processo de sopro..... | 23 |
| Figura 13 : processo de termoformagem..... | 24 |
| Figura 14 : Antes da ativação do Filme-Etiqueta de Segurança de Polímeros com Memória de Forma (com a mensagem secreta gravada)..... | 25 |
| Figura 15 : A mensagem gravada na memória de forma do filme-etiqueta polimérico após a ativação..... | 25 |
| Figura16 : (a) Programação 2-D em três passos;(b) a instalação; e(c) comportamento do vedante com o aumento da temperatura..... | 28 |
| Figura 17 : Extensores vasculares esquemáticos..... | 30 |

| | |
|--|----|
| Figura 18 : Deformação esquemática de cadeira multi-pernas..... | 30 |
| Figura 19 : Alterações morfológicas do filamento com a variação térmica..... | 31 |

1. Introdução

Polímeros com Memória de Forma “PMF” (Shape-Memory Polymers, SMPs) são materiais poliméricos inteligentes, dotados de uma forma inicial e que, depois de deformação e fixação dessas deformações, podem retornar à forma original por meio de aquecimento ou outros métodos.

Em 1950 nos Estados Unidos da América, o cientista A. Charlesby ocasionalmente descobriu, aquecendo o Polietileno o fenômeno de memória de forma por tração.

Em 1970, a NASA percebeu que o efeito de memória de forma tem enormes potenciais de aplicações no campo da aeronáutica. Em seguida, reiniciou os programas de investigações relevantes de polímeros com memória de forma.

O conceito de Polímeros com Memória de Forma foi proposto pela primeira vez no Japão, em 1984. No mesmo ano, o primeiro Polímero com Memória de Forma do mundo (Polibornoneno) foi desenvolvido com sucesso pela empresa francesa CDF Chimie. À partir desta época Polímeros com Memória de Forma têm se desenvolvido rapidamente, surgindo assim uma grande variedade destes.

Em comparação com as Ligas de outros materiais com Memória de Forma, os Polímeros com Memória de Forma têm maior grau de deformação, facilitando tanto a moldagem de sua forma como também o ajuste de temperatura necessário para a recuperação de sua forma inicial. Propiciam também melhor isolamento elétrico e efeito de isolamento térmico, além de não oxidarem, permitirem fácil tingimento e impressão, serem leves e duráveis, e também baratos. Sua ampla gama de aplicações, portanto, tornou-se motivo de atenção nos anos recentes.

Para atingir as condições de estímulos externos para a ativação da memória de forma são utilizados fatores físicos (por exemplo, calor, luz, eletricidade) ou fatores químicos (por exemplo, pH). Tais fatores podem ser providos através de indução

térmica, indução luminosa, indução química, entre outras. A indução térmica sobre Polímeros com Memória de Forma foi a mais amplamente estudada.

2. Conceito

A principal característica de um material com memória de forma é a possibilidade de deformá-lo sob determinada condição e mantê-lo em sua nova forma mesmo com a mudança de tal condição. No entanto, quando necessário, aplicando determinados métodos; por exemplo: aquecimento, luz, eletricidade, tratamento químico, o material rapidamente retorna à sua forma original.

Isso significa que um material com memória de forma, como descrevemos, quando moldado em diferentes formas, mantém as características especiais próprias de sua forma inicial, adquiridas ao longo da vida, memorizadas. Mesmo quando forçado a alternar sua forma verdadeira, poderá rapidamente restaurar sua forma original, desde que as condições sejam adequadas. Tais alterações podem ser revertidas muitas vezes, até mesmo dezenas de milhares de vezes.

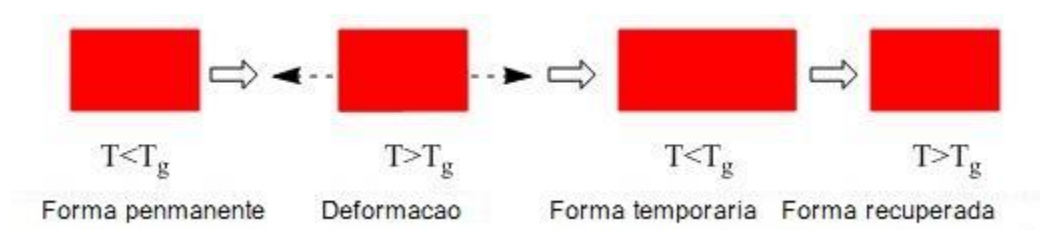


Figura 1: Uma representação esquemática do efeito da memória de forma. [i]

T_g é a temperatura de transição vítrea.

Atualmente temos os PMF com duas fases de memória de forma, isto é aquele dotado de uma forma inicial e outra temporária, sendo capaz de manter-se moldado nesta última. Sob determinada condição, pode retornar à sua forma inicial, obtendo-se

assim uma fase reversível secundária. A estrutura de duas fases da substância consiste na estrutura múltipla dos polímeros com memória de forma e uma seção de ligações flexíveis entre essas estruturas.

- As fases descritas acima, podem ser basicamente divididas em três categorias:

- indução térmica , por exemplo: aquecimento por meio de imersão em líquido aquecido ou numa estufa aquecida.
- indução luminosa ,por exemplo: ultravioleta.
- indução química ,por exemplo: PH (Ácido/Base)

O mais antigo e mais usado Polímero com Memória de Forma é o Termicamente Induzido (TPMF).

2.1 Indução Térmica

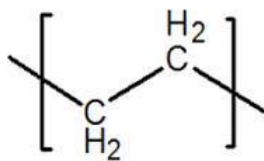
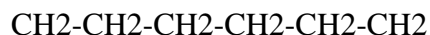
Polímeros com Memória de Forma Termicamente Induzidos utilizam-se de variação térmica para sua ativação. Podem apresentar deformação fixa de longo prazo e ser armazenados em temperatura ambiente. Depois de aquecidos a uma determinada temperatura, podem rapidamente restaurar a forma polimérica original voltando à temperatura inicial.

2.1.1 Estrutura dos polímeros – polímeros amorfos e cristalinos

Para se compreender a estrutura dos polímeros é necessário visualizar-se as suas dimensões e a forma das macromoléculas que o constituem e o modo como estas se orientam umas em relação às outras.

Para se obter uma ideia do tamanho de uma macromolécula de um polímero,

considere-se a estrutura mais simples possível, que é a do polietileno:



PE (polietileno)

Figura2. Estrutura molecular da cadeia polimérica do polietileno (PE)

Dado que o valor médio típico da massa molecular relativa deste polímero é de 350 000 [g/mol] e a massa molecular relativa associada à unidade repetitiva, um átomo de carbono e dois átomos de hidrogénio, que é 14, então poder-se-á concluir que existem cerca de 25 000 unidades repetitivas na cadeia, ou seja, 25 000 átomos de carbono ligados a 50 000 átomos de hidrogénio. Isto significa, por exemplo, que se se tentasse escrever completamente a estrutura acima apresentada, seria necessária uma cadeia com 230 m de comprimento. Considerando a distância entre os centros dos átomos de carbono na cadeia (0,154 nm), o comprimento real da macromolécula seria de aproximadamente 3 µm. Esta dimensão, que já se aproxima dos valores para os quais temos sensibilidade no dia-a-dia, é várias ordens de grandeza superior às moléculas simples, e é responsável pelas propriedades que os polímeros apresentam.

Da análise efetuada, facilmente se verifica que as cadeias não se dispõem linearmente, como se apresentou a molécula de polietileno. A forma de uma macromolécula aproxima-se muito da de um fio enovelado, sendo a distância entre as extremidades da cadeia muito menor que o seu comprimento caso a macromolécula se apresentasse na forma de um arame rígido e direito. Uma estrutura molecular como a descrita corresponde à inexistência de qualquer ordem estrutural e o material, nestas condições, considera-se amorfo. Alguns exemplos de polímeros amorfos são o poliestireno e o poli metil metacrilato, assim como cerca de 40 % dos termoplásticos e

todos os termoendurecíveis. Os polímeros amorfos são transparentes e possuem uma rigidez e fragilidade semelhantes às do vidro.

Existem, também, alguns polímeros que apresentam um alinhamento de parte das suas cadeias umas em relação às outras, formando zonas chamadas cristalites.

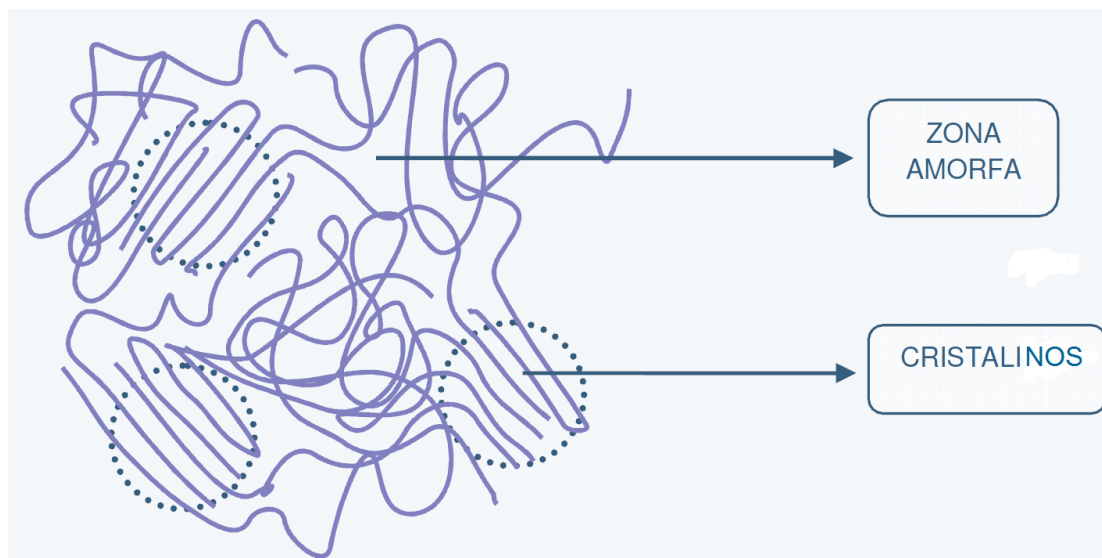


Figura 3: Representação esquemática de cristalites num polímero semicristalino.

Os semicristalinos apresentam duas zonas: zona amorfa e zona cristalina.

Os polímeros que apresentam cristalinos embebidos em zonas amorfas são parcialmente cristalinos. A cristalinidade confere aos polímeros maior densidade, maior resistência e menor dureza, devido ao empacotamento das macromoléculas que se verifica nestas zonas. Exemplos de polímeros semi-cristalinos são o polietileno, o polipropileno e as poliamidas, que possuem moléculas relativamente lineares, pouco ramificadas e sem grupos laterais volumosos. No caso particular do polietileno de alta densidade, a percentagem de cristalinidade pode atingir 90% em volume.

2.1.2 Características de memória de forma através da Teoria da Elasticidade da Borracha PMF

Os polímeros amorfos são constituídos por um emaranhado de moléculas longas distribuídas aleatoriamente no espaço. Os polímeros amorfos são mais flexíveis que os correspondentes polímeros semi-cristalinos, são atacados pelos solventes com

maior facilidade, e, passam para o estado fundido a temperaturas inferiores em que os movimentos moleculares das regiões amorfas restringem-se a vibrações moleculares onde as cadeias de polímero não podem mover-se livremente no espaço – o polímero, ou as regiões amorfas do polímero, encontra-se no estado vítreo. Este “estado vítreo” corresponde a um comportamento rígido, de elevada fragilidade do polímero, como se encontra num sólido cristalino, mas retém a desordem molecular de um líquido. Elevando a temperatura, a partir de determinado valor os segmentos das cadeias entrelaçadas passam a ter liberdade de rotação e atingem a temperatura de transição vítrea. Acima desta temperatura o polímero amorfo “amolece”.

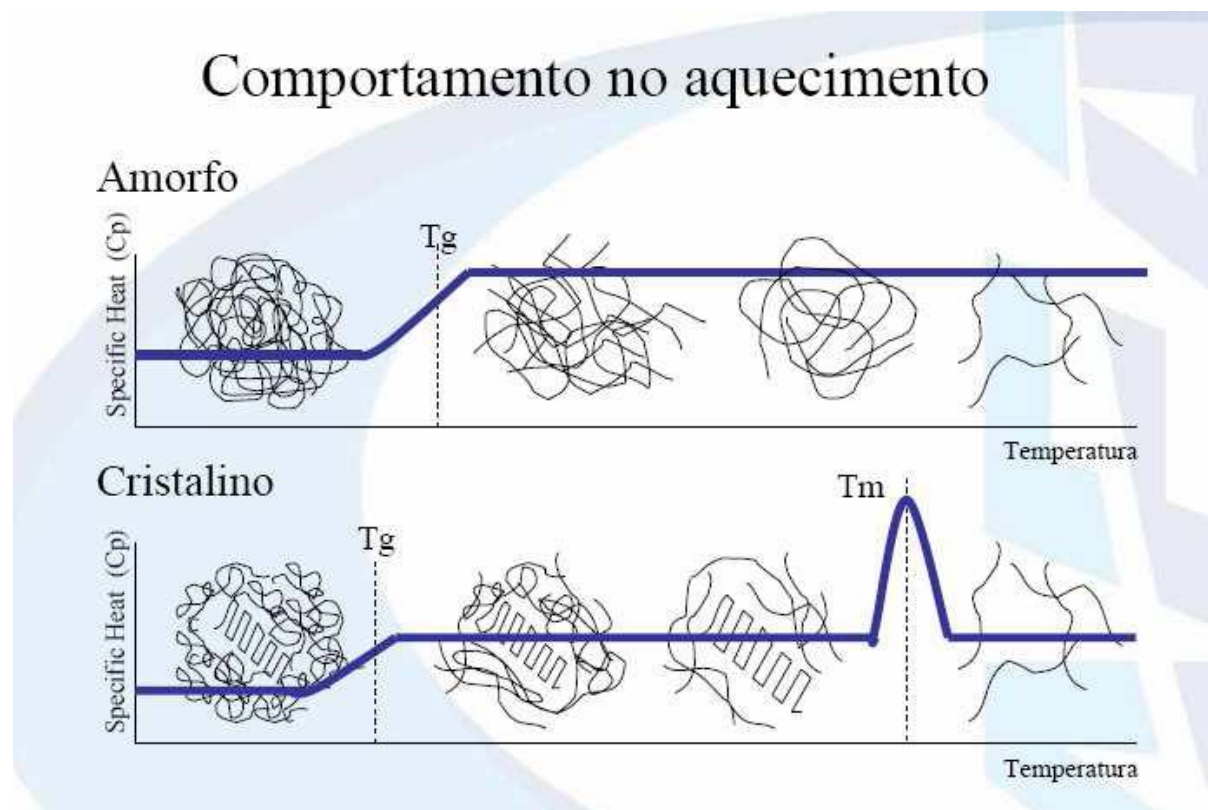


Figura 4 : Comportamento no aquecimento [ii]

O polímero amorfo apresenta estrutura entrelaçada até o T_g , depois T_g estrutura abrandada

O polímero cristalino apresenta estrutura cruzada até o T_m , depois T_m estrutura abrandada e não cruzada.

T_g é a temperatura de transição vítrea (onde o material vítreo atinge uma temperatura crítica e um estado físico semelhante à borracha). T_m : é o valor médio

da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas. Neste ponto a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias de fase cristalina, mudando do estado borrachoso para estado viscoso (fluido).

Este fenômeno só ocorre na fase cristalina, portanto só tem sentido de ser aplicada em polímeros semicristalinos. É uma mudança termodinâmica de primeira ordem.

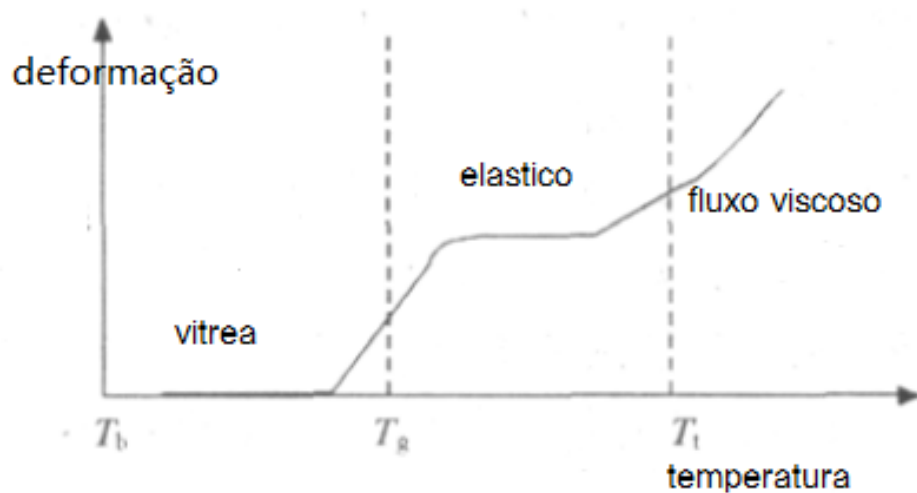


Figura 5 : Diagrama de deformação por temperatura do material polimérico. [iii]

Na figura 5, T_t é a temperatura de fluxo viscoso. A borracha apresenta-se no estado elástico em temperatura ambiente, enquanto que o plástico encontra-se no estado vítreo. Isto se deve à estrutura molecular e massa molecular relativa diferentes, além de outros fatores. Se a temperatura de transição vítrea do material for superior à temperatura ambiente, este estará em estado vítreo à temperatura ambiente. Se a temperatura de transição vítrea do material for inferior à temperatura ambiente, seu estado será altamente elástico à temperatura ambiente.

À temperatura ambiente, em estado altamente elástico, um tubo de borracha pode ser alongado através da aplicação de certa força externa e voltar ao seu comprimento original assim que essa força deixar de ser aplicada. Mas, quando colocado em nitrogênio líquido, o tubo perderá sua elasticidade, podendo facilmente ser quebrado como vidro caso sofra alguma batida. Se for retornado à temperatura ambiente, a sua

temperatura subir lentamente até a temperatura ambiente, e o tubo retornar ao estado de borracha elástica. Essa é uma característica da borracha com memória de forma: a borracha reticulada pode memorizar sua forma original, além de poder fixar sua forma temporária no estado viscoso. Então plásticos comuns precisam ser aquecidos até o estado de fluxo viscoso para depois serem resfriados na forma do produto desejado." [iv]

- Existem muitos métodos para a indução térmica de estímulos sobre um Polímero com Memória de Forma, descrevemos abaixo alguns :

- aquecimento resistivo ;
- aquecedores incorporados ;
- aquecimento de contato ;
- aquecimento por indução ;
- aquecimento dielétrico ;
- aquecimento por microondas ;
- aquecimento por radiação infravermelha ;

2.1.3 Indução Elétrica

Polímeros com Memória de Forma Termicamente Induzidos que apresentam propriedades condutoras podem utilizar o calor gerado por correntes elétricas para sua ativação.

Além da condutividade, também apresentam uma boa função de memória de forma.

2.2 -Indução Luminosa

Polímeros com Memória de Forma Ativados pela Luz (LAPMF) utilizam os processos de foto-reticulação e foto-clivagem para mudar a T_g .

A foto-reticulação é obtida através do uso de um comprimento de onda de luz, enquanto outro comprimento de onda de luz corta de forma reversível os laços foto-reticulados. O efeito resultante é que o material pode ser alternado de forma reversível entre um elastômero e um polímero rígido. A luz não altera a temperatura, apenas a densidade de reticulação no interior do material.

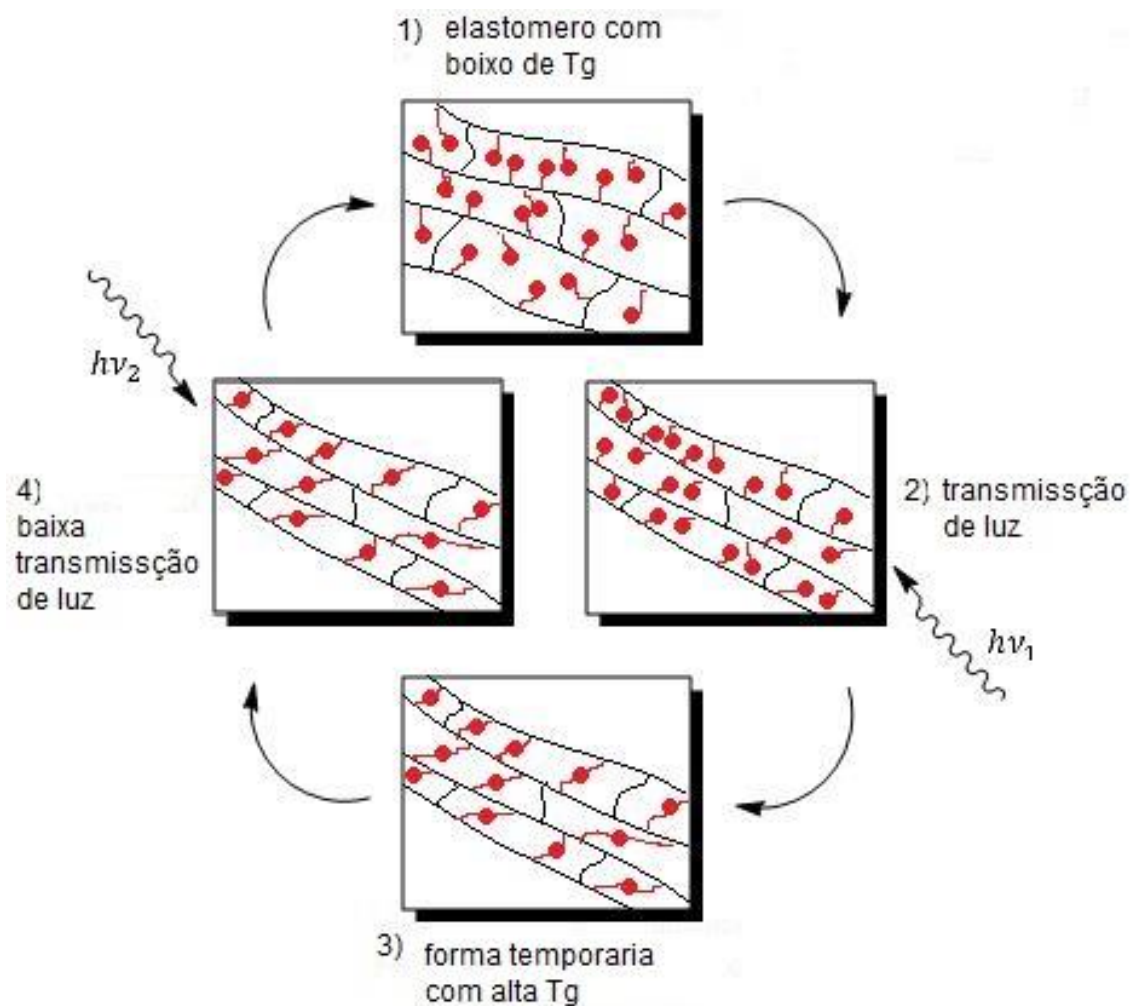


Figura 6 : A representação esquemática de reticulação reversível

Polímeros com Memória de Forma indução luz ainda não tem aplicação, porque deformação dele muito pequeno, menos que 2%.

2.3 Indução Química

A utilização de indução química em Polímeros com Memória de Forma baseia-se na mudança da natureza do meio circundante para estimular a deformação do material e a sua recuperação. Alguns métodos de indução química comuns são: mudança de ácido / base, substituição de íons de equilíbrio, reação de quelação e reação de oxirredução. (processo em fase de laboratório ainda não aplicado.)

Polímeros com Memória de Forma Indução Química também ainda não tem aplicação. Mas, prototipada em sal, a estrutura vai danar e quebrar para encolher, depois em baixa densidade de líquido ácido, o cristalino restaura e regenera, volta forma original. Pode ser o material deformado e volta a forma na mesma temperatura.

3. Principais Materiais utilizados com Memória de Forma

3.1 Polinorborneno

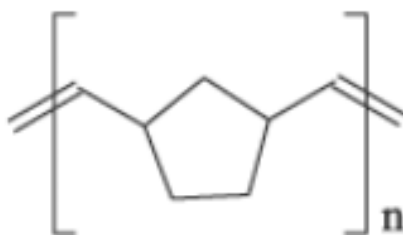


Figura 7 : Estrutura molecular da cadeia polimérica do Polinorborneno (C_7H_{10}) [v]

O Polinorborneno é um termoplástico, com peso molecular de 3,000.000 g/mol, 100 vezes mais elevado do que os plásticos comuns.

T_g dele é 35°C, perto de temperatura do corpo. É rígido à temperatura ambiente, depois da cura a uma temperatura superior a 40 °C, em um período muito curto de tempo para restaurar a forma inicial, e quanto maior for a temperatura ocorre uma

recuperação mais rápida.

Principal utilização na fabricação de tecidos.

3.2 Copolímeros de estireno-butadieno (SBR)

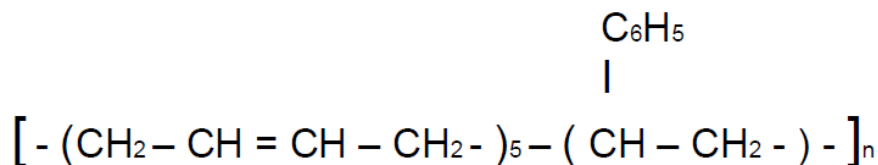


Figura 8 : Estrutura molecular da cadeia polimérica do Copolímeros de estireno-butadieno [vi]

Fase estacionária: A temperatura do fluxo viscoso (T_m) do poliestireno cristalino (PS) é 120 °C.

Fase reversível: A temperatura do fluxo viscoso (T_m) do polibutadieno cristalino (PB) é 60 °C.

Copolímeros de estireno-butadieno são de moldagem fácil, e a forma de recuperação rápida. Quando à presença de temperatura ambiente a recuperação da forma é pequena. Boa resistência ao ácido / base (PH), fácil para colorir e viscosidade ajustável. Deformação até 400% , pode repetição a deformação até mais de 200 vezes.

Desvantagem: não repete o retorno com precisão.

3.3 *Trans* – 1,4 – poliisopreno (TPI)

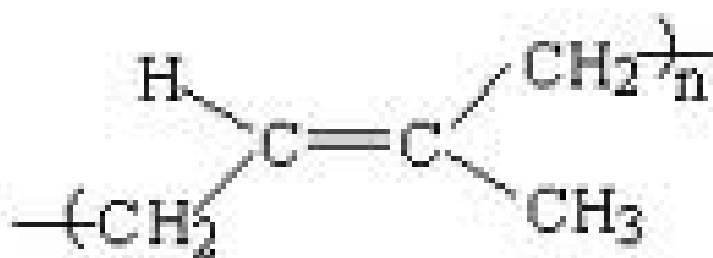


Figura 9 : Estrutura molecular da cadeia polimérica do *Trans* – 1,4 – poliisopreno (TPI)

[vii]

Fase estacionária é depois da vulcanização as estruturas da rede de ligações são cruzadas.

Fase reversível é a parcela amolecida e cristalina que fica parcialmente reversível.

Esse material tem a deformação rápida, maior força de restauração, e taxa de recuperação de deformação é boa. Mas são materiais termofixos, o processamento não pode ser repetido e a resistência ao calor e intempéries é pobre.

3.4 Poliuretano com memória de forma

É formado pela polimerização de dois materiais mais uma resina base :

politetrametileno glicol (PTMG)

4,4-Difenilmetano diisocianato (MDI)

essa mistura atribui ao material uma maior elasticidade

É um polímero linear com um estado parcialmente cristalino. Tg é ajustando a proporção de matéria-prima, A Tg pode ser ajustada de acordo com a proporção da Matéria-Prima. Pode-se obter uma resposta diferente de Tg para poliuretano com memória de forma. Por exemplo : Tg de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C de poliuretano com memória de forma variando a proporção da Matéria-Prima utilizada.

4. Processos de fabricação para PMF [viii]

Os polímeros com memória de forma podem ser processados pelos mesmos processos dos polímeros comuns:

Injeção

Extrusão

Sopro

Termoformagem

E outros

4.1 Injeção

A matéria-prima amolecida pelo calor dentro do cilindro de injeção e sob pressão é injetada através de canais de injeção do molde para o interior das cavidades, as quais reproduzem o produto a ser fabricado. A máquina utilizada neste processo, denomina-se injetora. O produto é extraído depois de resfriado o suficiente para manter a forma e as dimensões necessárias.

É um dos processos mais versáteis e modernos no campo de transformação e processamento dos plásticos. Tem como vantagem o fato das peças poderem ser produzidas de modo mais econômico, em grandes volumes e com poucas operações de acabamento. É um método de produção em massa. Este processo é capaz de produzir peças com diferentes tamanhos e de complexidade variável.

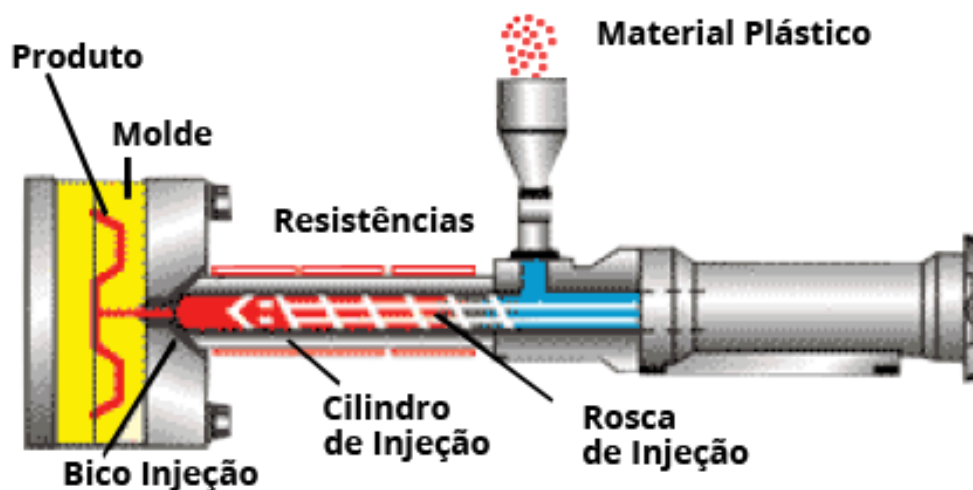


Figura 10 : processo de injeção [ix]

4.2 Extrusão:

A matéria-prima é amolecida sua saída é forçada através de uma matriz instalada na extremidade do equipamento, produzindo um produto que conserva a sua forma ao longo de sua extensão, após seu resfriamento.

Aplicação: fabricação de produtos com formas variáveis: tubos, madeiras, canaletas, chapas, perfis rígidos e flexíveis etc.

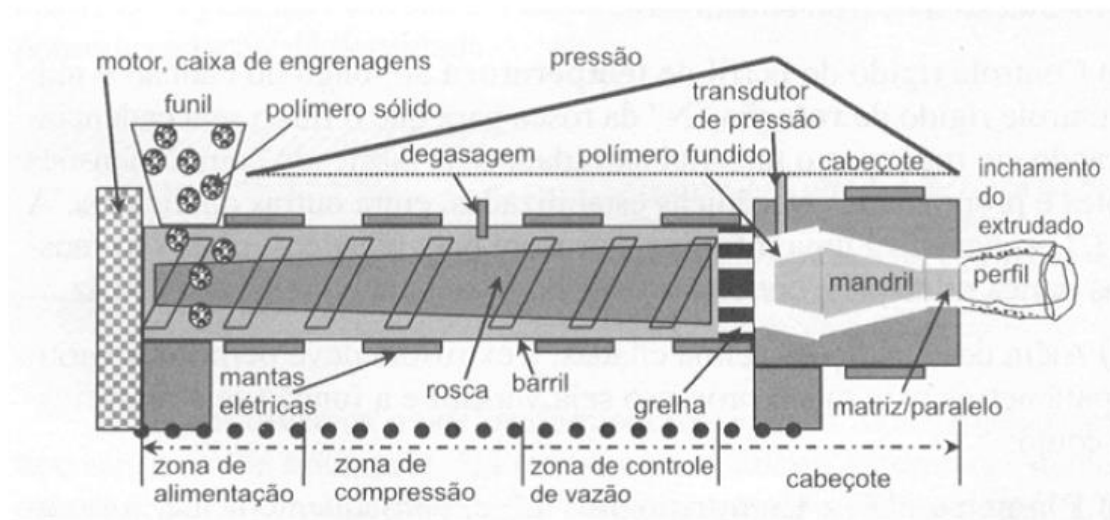


Figura 11 : esquema de um extrusora com suas diversas partes funcionais [x]

4.3 Sopro

A matéria-prima amolecida pelo calor no canhão da extrusora, é forçada através de uma matriz e ou fiação, formando uma mangueira. Quando o molde fecha sobre esta mangueira é introduzido uma agulha onde o ar é soprado, forçando o material a ocupar as paredes ocas do molde formando a peça. Após o resfriamento a peça é extraída.

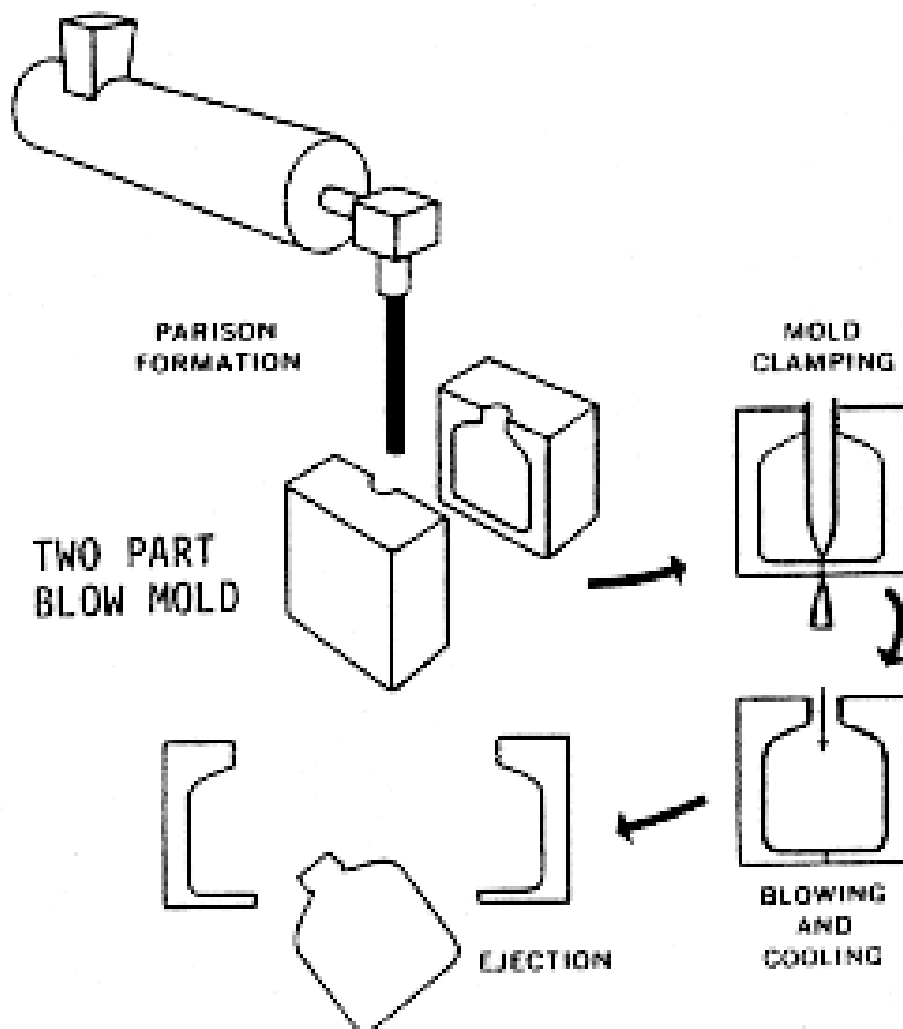


Figura 12 : processo de sopro

4.4 Termoformagem

É um processo de moldagem de produtos a partir do aquecimento de uma chapa de resina termoplástica, que é introduzida no molde fixado em uma prensa que quando acionado, molda o produto. A moldagem pode ser feita com a utilização de ar quente, o qual suga a chapa dentro da cavidade ou aquecimento do molde, moldando a chapa sem utilização de ar.

A termoformagem pode atingir uma ampla gama de espessuras desde as medidas finas utilizadas em embalagens de alimentos até lâminas mais grossas utilizadas na fabricação de interiores de geladeiras. O tamanho, desenho e o tipo

de peça determinam a técnica de termoformagem e o equipamento a ser utilizado. Este processo é utilizado na maioria dos produtos de vasilhames descartáveis, como copos, pratos, etc...

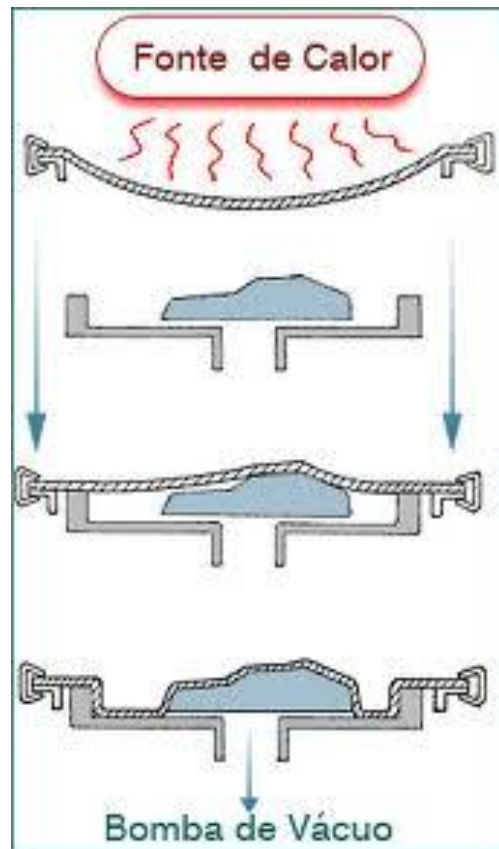


Figura13: processo de termoformagem.

5. Aplicações

Sabemos o conceito de Polímeros com Memória de Forma. Agora, vejamos alguns exemplos de suas aplicações.

5.1 Filme-etiqueta de Segurança de Polímeros com Memória de Forma (Shape-Memory Polymer Security Label Film)

Polímeros com Memória de Forma são materiais avançados que podem "lembrar" mais de uma forma e transitar facilmente entre essas formas com o mínimo de força e

sem perda de integridade mecânica. Polímeros com Memória de Forma Identificadores Anti-Falsificação (chamados “etiquetas de segurança”) oferecem vantagens sobre as etiquetas de segurança tradicionais pois a tecnologia de memória de forma permite a gravação em alto relevo sobre o filme-etiqueta de uma mensagem secreta que só se tornará visível após a ativação da memória de forma, tornando mais fácil para o usuário final controlar e verificar se o produto é original.

Filme-Etiqueta de Segurança de Polímero com Memória de Forma é um tipo especial de filme-etiqueta para impressão de etiquetas de segurança e de embalagens, desenvolvidos pela Manborui Tecnologia de Materiais, fornecidos em rolos ou em folhas, com uma mensagem secreta em alto relevo escondida no filme. Alimentados pela tecnologia revolucionária de polímeros com memória de forma, permitem que qualquer um dos projetos da etiqueta possa ser impresso/transferido para etiquetas de segurança únicas, impossibilitando cópias.



Figura 14 :Antes da ativação do Filme-Etiqueta de Segurança de Polímeros com Memória de Forma (com a mensagem secreta gravada).



Figura 15 :A mensagem gravada na memória de forma do filme-etiqueta polimérico após a ativação.

Filmes-Etiqueta de Segurança de Polímeros com Memória de Forma podem armazenar informações gravadas (como logotipo ou texto) sobre um filme sintético semelhante a papel e liberar essas informações em poucos segundos quando expostos a 65 °C de calor. [xi]

5.2 Selante auto-curável para juntas de dilatação baseado em Polímeros com Memória de Forma

As juntas de dilatação são elos frágeis presentes em pontes e sistemas de pavimento de concreto. Falhas na junta de dilatação são uma das principais causas de danos estruturais em superestruturas de pontes e calçadas de concreto. Vários tipos de vedantes já foram utilizados para fixar juntas de dilatação em tabuleiros de pontes de pequena extensão e pavimentos de concreto. Estes selantes são tipicamente vertidos aquecidos, frios ou pré-formados. Uma ampla revisão dos selantes existentes usados em pavimentos de concreto e pontes mostrou que o fracasso destes produtos reside em falhas de adesão e de coesão, além de seu envelhecimento. A necessidade de um selante que não sofra destes pontos fracos tornou-se óbvia.

Recentemente, um novo selante à base de espuma de silicone foi desenvolvido. Uma vantagem deste novo material é a sua elevada ductilidade. Uma vez que a acomodação de movimento por selantes é realizada através da elevada ductilidade do selante sob tensão e compressão, a adesão à borda concreto e a coesão no próprio selante são críticos. No entanto, um problema do selante à base de espuma comum usado em juntas seladas por compressão é a perda de compressão com o tempo. Foi relatado que grandes tensões de compressão forçam o ar para fora do selante (vazamento de gás), podendo este não se recuperar quando a junta expandir-se, provocando assim a perda de compressão na junta selada sob carregamento cíclico. Outro problema do selante de espuma é o preenchimento de células abertas (vácuo) pela água após longo tempo de serviço. Este problema pode ser acelerado e

intensificado em decorrência de microfissuras e danos causados por estresse térmico e tráfego.

É sabido que um selante ideal deve ser capaz de aplicar uma força consistente de compressão em uma parede de concreto de forma que a falha adesiva possa ser evitada. Além disso, deve se manter na fenda quando houver estreitamento da junta em decorrência da expansão térmica dos elementos estruturais. Adicionalmente, deve ser impermeável e ter a capacidade de auto-cura, permitindo assim a cura de falhas coesivas.

Para tal fim, propõe-se o uso de uma Espuma Sintética Baseada em Polímeros com Memória de Forma como selante para juntas de dilatação.

Este selante pode ser programado ou treinado por uma condição de estresse bidimensional: compressão longitudinal (na direção horizontal ou na direção do tráfego) e tensão transversal ou vertical; ver Figura 16 (a) para o processo de programação em três passos. Quando o selante é instalado sob uma temperatura inferior àquela que ele irá experimentar, ele sempre aplicará uma força de compressão na parede de concreto devido à expansão térmica e recuperação de forma; ver Figura 16 (b). Conforme o aumento da temperatura ambiente, a força compressiva aplicada sobre o selante aumenta, o que garante que o selante aplicará uma força de compressão sobre a parede de concreto, evitando assim a falha adesiva. Além disso, uma vez que a rigidez deste selante reduz conforme o aumento da temperatura, a força de compressão não se torna excessiva ao ponto de causar falha compressiva do concreto.

Um outro grande problema é que o selante pode ser espremido devido ao efeito do coeficiente de Poisson. Com o selante à base de polímeros com memória de forma e o treinamento bidimensional especial, esse problema pode ser resolvido pois a elevação térmica irá acionar o processo de recuperação de forma do selante, fazendo com que ele se contraia verticalmente. Se em saído adequadamente, o efeito de Poisson (expansão nas direções perpendiculares à compressão) e o efeito de

recuperação de forma (contração) podem ser balanceados e o selante poderá manter-se no mesmo nível; ver Figura 16 (c). Quando a temperatura cair, a recuperação de forma é finalizada e o selante volta para o estado da Figura 16 (b). Cada recuperação de forma sob compressão completa um novo ciclo de programação. Acredita-se assim que esse selante será capaz de experimentar diversos ciclos sem falha.

Para evitar o problema dos danos causados pela água, a espuma deve ser dotada de células fechadas ao invés de células abertas.

Portanto, acredita-se que a espuma sintética baseada em polímeros com memória de forma associada à programação bidimensional (compressão em uma direção e tensão na direção transversal) seria uma alternativa viável para selantes de juntas de dilatação.

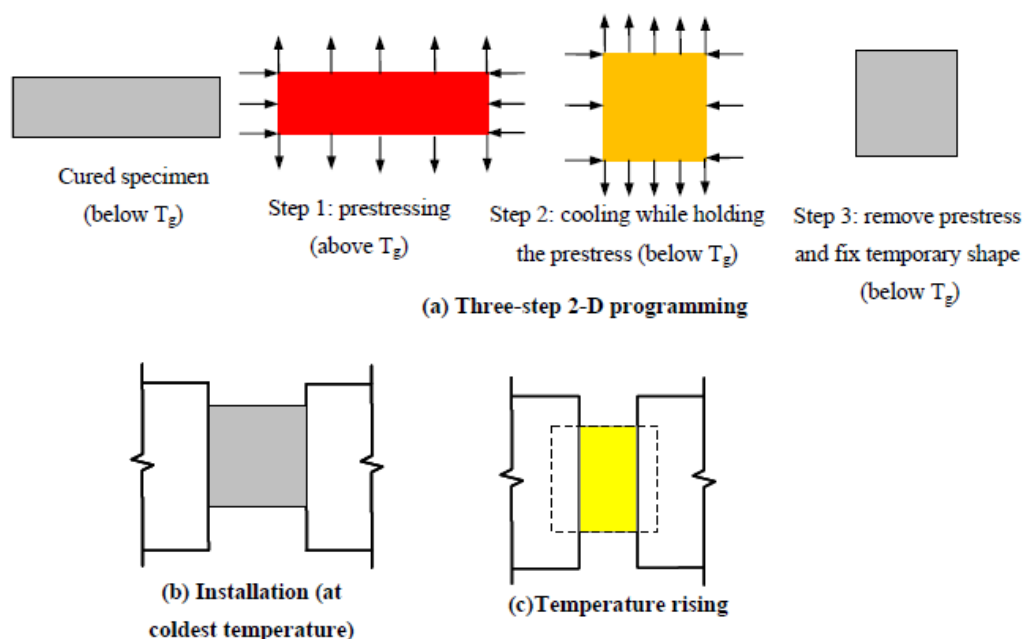


Figura 16 : (a) Programação 2-D em três passos; (b) a instalação; e (c) comportamento do vedante com o aumento da temperatura [xii]

5.3 Extensores Vasculares (Vascular Stents)

Os extensores são tubos pequenos ou malhas em formato tubular utilizados para manter ou reconstruir o tamanho do diâmetro de veias e artérias do corpo humano, como as artérias coronárias ou do esôfago. Eles são mais utilizados no tratamento da estenose (estreitamento dos vasos sanguíneos).

Podem ser utilizados como implantes ou em conjunto com uma angioplastia (técnica para alargar artérias estreitadas). As complicações mais comuns no uso de extensores são a reestenose, intra-extensor e a perda de extensor. Reestenose intra-extensor é o estreitamento do implante do extensor, que ocorre em aproximadamente 30% de todos os casos.

Para prevenir a reestenose, extensores farmacológicos têm sido desenvolvidos. Estes tem sido um sucesso até certo ponto, mas um de seus grandes problemas são seus efeitos tardios, tais como o aumento do risco de hemorragia, intoxicação aguda e a formação de tumores.

Como uma alternativa, novas microestruturas poliméricas para extensores têm sido desenvolvidas baseadas em Polímeros com Memória de Forma : exemplo poliuretano.

Abaixo da temperatura corporal, o extensor polimérico com memória de forma tem uma geometria comprimida (forma temporária, à esquerda na figura 17). Quando aquecido à temperatura corporal, sua geometria se expande (forma permanente pré-definida, à direita na figura 17).

A superfície interior do extensor é microestruturada, delimitando os fluxos laminares e prevenindo da reestenose intra-extensor, enquanto que a superfície exterior é estruturada (exemplo, microporoso), fixando o extensor e prevenindo sua perda. Pode-se concluir, portanto, que o extensor vascular baseado em polímeros com memória de forma é um dispositivo bastante seguro para procedimentos de

angioplastia.

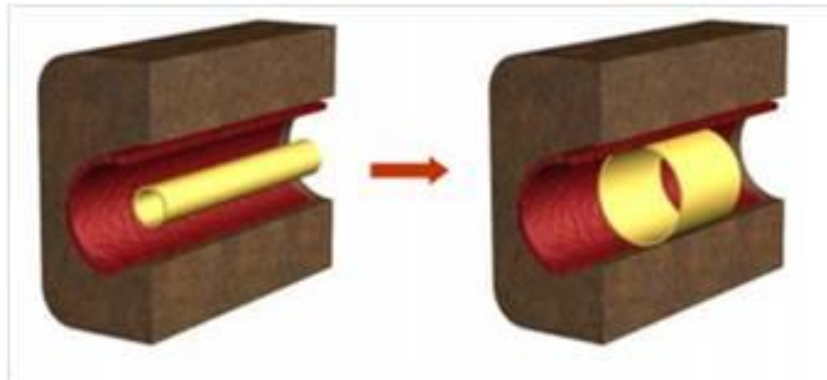


Figura 17 :Extensores vasculares esquemáticos [xiii]

5.4 Cadeira Multi-pernas

A designer nova-iorquina Francisca Bitonti é quem está por trás desta singular cadeira multi-pernas. Mas, apesar de suas assustadoras 100 pernas, seu design pode ser uma grande fonte de diversão e conforto. O segredo desta cadeira é a forma do núcleo de polímero de memória ativa anexado acima das pernas. É possível conectar esta cadeira a uma tomada elétrica comum e moldá-la para melhor conforto.

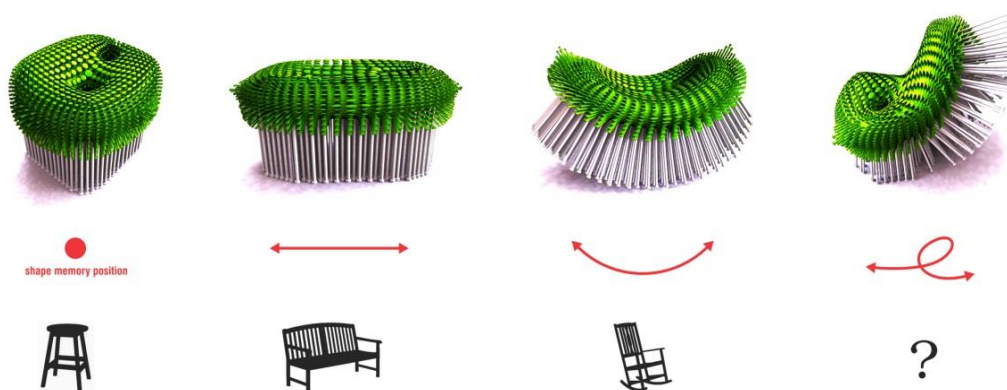


Figura 18 : Deformação esquemática de cadeira multi-pernas [xiv]

5.5 Cirurgia Endoscópica

Fechar adequadamente uma incisão ou lúmen utilizando instrumentos endoscópicos pode se apresentar como um grande desafio. Lendlein e Langer demonstraram o conceito de Suturas Biodegradáveis à Base de Polímeros com Memória de Forma Termicamente Induzidos.

Um mono filamento extrudado feito a partir de um polímero com memória de forma à base do diol oligo (ϵ -caprolactona), por exemplo, pode ser esticado sob calor e manter sua nova forma após esfriar, bem como voltar ao comprimento original quando aquecido novamente. Assim, ao suturar frouxamente uma incisão com o filamento, este volta ao seu tamanho original ao passo que se aquecer à temperatura do corpo suturado, fechando satisfatoriamente o corte.

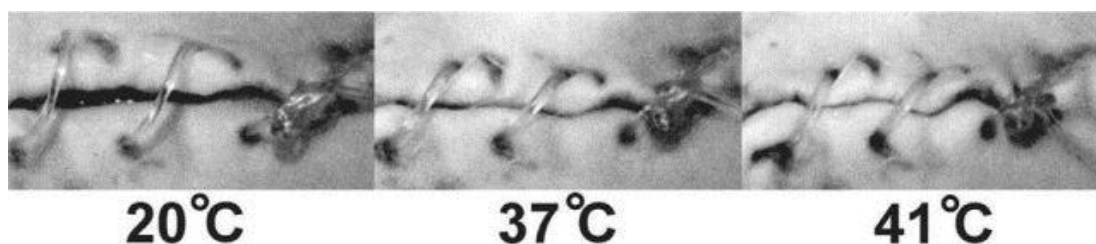


Figura 19: Alterações morfológicas do filamento com a variação térmica

A série de fotos acima foi tirada de uma experiência com suturas biodegradáveis com memória de forma usadas no fechamento de feridas abdominais em ratos e mostra (da esquerda para a direita) o encolhimento do filamento conforme o aumento de sua temperatura. [xv]

6. Perspectiva

Comparando os Polímeros com Memória de Forma (PMF) e as Ligas metálicas com Memória de Forma, os PMF apresentam vantagens como processo de baixa temperatura, processamento barato e fácil, e sua adaptação a uma ampla gama de recursos. Portanto, nos últimos anos, têm recebido uma atenção cada vez maior. O amadurecimento da tecnologia dos polímeros com memória de forma permitiu o desenvolvimento do assento de automóvel por tratamento térmico, chassis e certos componentes capazes de remover automaticamente fendas e dobras. Possibilitou também a ideia da construção de robôs com pernas de Polímeros, permitindo uma articulação mais fácil.

Com relação ao meio ambiente, uma nova ideia baseada nas propriedades da memória de forma surgiu para a reciclagem de componentes eletrônicos. Trata-se da utilização dos PMFs como parafusos, casquilhos de rosca e cliques na fixação de componentes eletrônicos. Os materiais tradicionais são de difícil manuseio, prejudicando a manipulação e, conseqüentemente, a reutilização desses componentes. As propriedades da memória de forma permitem o redimensionamento do material, facilitando assim sua remoção como também sua incorporação. Com a reutilização, é possível a redução do lixo eletrônico, devido à menor complexidade estrutural e menor dificuldade de lidar com os problemas decorrentes. Mas ainda há muitas deficiências na implementação dessas ideias, tais como a pouca força para restauração da deformação, memória unidirecional, etc.

Assim, o projeto molecular, pesquisa e outros aspectos da memória de forma ainda necessitam ser muito mais explorados em termos de desenvolvimento de aplicações e para o desenvolvimento do mercado. Com mais estudos, as propriedades de Polímeros com Memória de Forma continuarão a melhorar e seu custo diminuirá ainda mais. É esperado que eles sejam mais amplamente utilizados como novos materiais poliméricos funcionais nas indústrias automotiva, eletrônica e química, além de empregados na fabricação de embalagens, brinquedos, produtos para necessidades

di árias e em outros diversos campos, produzindo assim benefícios econômicos e sociais para toda comunidade.

7. Bibliografia.

[1] Shape-memory polymer , Disponível em:

http://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory_polymer . Acesso em : 20/05/2014

[2] Polímero com memória de forma, Disponível em:

<http://wenku.baidu.com/view/e10ef2f9c8d376eeaeaa313a.html> . Acesso em : 20/05/2014

[3] Polímeros con memoria de forma (Shape Memory Polymers “SMP”), Disponível

em:<http://www.dim.etsii.upm.es/index.php/about-joomla/75?start=2> . Acesso em : 20/05/2014

[4] Polímero com memória de forma, Disponível em:

<http://wenku.baidu.com/view/e10ef2f9c8d376eeaeaa313a.html> . Acesso em : 20/05/2014

[5] Polímero com memória de forma, Disponível em:

<http://hi.baidu.com/dwbuktqtrhbbklq/item/626c435a0a54b1978d12ed4e> . Acesso em :

20/05/2014

[i] Shape-memory polymer , Disponível em:

http://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory_polymer . Acesso em : 20/05/2014

[ii] MATERIAIS POLIMERICOS, MODULO 1 - CONCEITOS E DEFINIÇÕES, Adriano R. Kantovicki, Gerente de Engenharia de Produto, Renault do Brasil S.A. Disponível em:

<http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/automotiva/downloadsAutomot/d5matPolimMod1.pdf>

Acesso em : 20/05/2014

[iii] Shape Memory Polymers (SMP), Disponível em:

<http://www.crgpr.com/tech-center/shape-memory-polymer-overview> . Acesso em :

20/05/2014

[iv] <http://www.china-mbr.com/#!/smp-technologies/c1pna> . Acesso em : 20/05/2014

[v] Metátese de olefinas no Brasil: -"Brazil is romping it!", José Milton E. Matos; Nougá C.

Batista; Rogério M. Carvalho; Sirlane A. A. Santana; Paula N. Puzzi; Mário Sanches;

Benedito S. Lima-Neto . Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000200034&script=sci_arttext&tlng=en . Acesso em : 20/05/2014

[vi] BORRACHA DE ESTIRENO- BUTADIENO, Disponível em:
http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_ESTIRENO_BUTADIENO.pdf . Acesso em : 20/05/2014

[vii] <http://www.rubberimpex.com/info/DuZhongJiaoInfo.htm> Acesso em : 20/05/2014

[viii] Materiais Poliméricos ,Módulo 2 - Processos de Transformação de Polímeros, ADRIANO KANTOVISCKI, MAIO 2011, Disponível em:
<http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/automotiva/downloadsAutomot/d6matPolimMod2.pdf> . Acesso em : 20/05/2014

[ix] http://www.tecplasplasticos.com.br/Layouts/nossa_empresa.png . Acesso em : 20/05/2014

[x] Introdução aos materiais poliméricos , Profa. Dra. Daniela Becker, Disponível em:
http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/daniela/materiais/aula_10_polimeros.pdf . Acesso em : 20/05/2014

[xi] SMP Technologies, Disponível em:
<http://www.china-mbr.com/---!smp-label-film/cj8u#!smp-technologies/c1pna> . Acesso em : 20/05/2014

[xii] A Shape Memory Polymer Based Self-Healing Sealant for Expansion Joint, Guoqiang Li, Louisiana State University, Baton Rouge, LA. Disponível em:
http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/IDEA/FinalReports/Highway/NCHRP142_Final_Report.pdf . Acesso em : 20/05/2014

[xiii] Microstructured Polymer Stents, Disponível em:
<http://www.ipal.de/technologieangebote/Life-Science> . Acesso em : 20/05/2014

[xiv]
<http://farfromequilibrium.blogspot.com.br/2010/10/inputoutput-adaptive-materials-and.html> . Acesso em : 20/05/2014

[xv] Biomedical Applications of Thermally Activated Shape Memory Polymers, W. Small IV, P. Singhal, T. S. Wilson, D. J.Maitland , Disponível em:
<https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/372172.pdf> . Acesso em : 20/05/2014