



Volodymyr Ulyanovskyy

Licenciatura em Engenharia dos Materiais

Materiais celulósicos que mudam de forma por resposta a gradientes de humidade

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia dos Materiais

Orientador: Professora Doutora Maria Helena Godinho, Professora
Auxiliar com agregação,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa

Co-Orientador: Doutor João Paulo Heitor Godinho Canejo,
Investigador em Pós-Doutoramento,
Cenimat-I3N Departamento Ciências de Materiais,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

September, 2017

Materiais celulósicos que mudam de forma por resposta a gradientes de humidade

Copyright © Volodymyr Ulyanovskyy, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostava de fazer um agradecimento especial à Professora Helena Godinho pela dedicação com que me guiou durante este projecto. Pela motivação e dedicação que não só demonstrou mas também me transmitiu. Pela ajuda na matéria que me era menos familiar e encaminhamento nos momentos em que estive mais perdido. Tudo acima mencionado entre muitas outras coisas foram uma ajuda inigualável que me permitiu acabar a escrita desta tese.

Gostava de agradecer também o Professor João Canejo e a Ana Almeida pelo tempo que dispensaram para me ajudar quer no laboratório quer em outras questões relacionadas com o meu trabalho. Convém sem dúvida realçar a simpatia demonstrada da sua parte sempre que foi necessário dispensar algum tempo.

Gostava também de agradecer aos meus colegas, especialmente ao Adriano Brás e Diogo Gomes, que desde o início da minha caminhada Universitária estiveram ao meu lado, e foram um enorme suporte, apoio e incentivo para chegar a esta fase.

Por fim gostava de agradecer os meus pais, que para além de potenciarem-me este percurso académico, foram incansáveis na motivação que me transmitiram.

Abstract

Polymeric cross-linked networks with oriented mesogenic units can react to external stimuli, such as humidity. A change in orientational order results in mechanical strains, which makes them a very promising product for future technologies. Various examples of this behaviour are being studied, although not many viable applications were yet introduced.

One of the studies performed was the response of films produced from cellulosic aligned networks to humidity. In the presence of water vapour the anisotropic film bends around an axis parallel to the molecular orientation. Moisture reduces locally the order parameter that is responsible for the increase of the thickness of the rod-like fragments and the bending of the sample.

In this work, we produced humidity-induced bend responsive cellulosic aligned films from different liquid crystalline solutions using simple Couette and Cone and Plate geometries. The bending of the films, compared to the initial shear rate direction, was tuned. The films were cut into different shapes allowing also the production of 3D humidity responsive structures.

This work proved that the film bending direction can be controlled and depends on the sample alignment, which opens new possibilities to the fabrication of new type of humidity driven devices.

Keywords: Liquid crystal, aligned networks, bending, humidity, cellulose

Resumo

Redes poliméricas reticuladas com unidades mesogênicas orientadas podem reagir a estímulos externos, tais como humidade, resultando a mudança da ordem orientacional em tensões mecânicas que fazem o material mudar de forma. Este tipo de resposta torna estas redes num produto bastante promissor para aplicação em novas tecnologias. Vários exemplos deste comportamento estão a ser estudados, contudo não existem ainda muitas aplicações viáveis.

Um dos trabalhos realizados nesta área foi a resposta de filmes, produzidos a partir de redes celulósicas orientadas, à humidade. Na presença de vapor de água, os filmes anisotrópicos curvam em torno de um eixo paralelo à direcção de cisalhamento. A presença de humidade reduz localmente o parâmetro de ordem o que resulta no aumento da espessura dos bastonetes que formam as unidades mesogénicas fazendo variar a curvatura da amostra.

Neste trabalho, foram produzidos filmes celulósicos, capazes de variar a forma quando sujeitos a um gradiente de humidade. Os filmes foram produzidos a partir de diferentes soluções líquidas cristalinas usando uma geometria Couette simples e de cone e prato. A variação da forma dos filmes foi ajustada em relação à direcção do cisalhamento. Os filmes foram cortados em diferentes formas, permitindo também a produção de estruturas 3D a partir de 2D sensíveis à humidade.

Este trabalho prova que a direcção da curvatura dos filmes pode ser controlada dependendo do parâmetro ordem da amostra. O que abre novos horizontes para a produção de sensores accionados pela humidade.

Palavras-chave: Cristal líquido, redes poliméricas alinhadas, curvatura, humidade, celulose

Abreviaturas

C	Curvatura
HPC	Hidroxipropil celulose
CL	Cristais Líquidos
LCD	Liquid-Crystal Displays
MFC	Celulose microfibrilada
NFC	Celulose nanofibrilada
POM	Microscopia óptica polarizada
S	Parâmetro de ordem

Símbolos

\overline{SM}	Eterificação molar
\overline{GS}	Grau de substituição médio
\overline{Mw}	Massa molecular média em peso
\overline{Mn}	Massa molecular média em número
\overline{GE}	Grau de eterificação
\overline{GA}	Número de grupos éster adicionados ao éter inicial
λ_0	Comprimento de onda correspondente à máxima reflectância no vácuo
\bar{n}	Índice de refração médio
P	Passo helicoidal
φ	Fracção volúmica
σ	Tensão
E	Módulo de Young
ε	Extensão
η	Viscosidade
R	Raio
(w/w)	Peso por peso

Índice

Agradecimentos	v
Abstract	vii
Resumo	ix
Abreviaturas	xi
Símbolos	xiii
Índice	xv
Lista de figuras.....	xvii
Lista de tabelas.....	xix
1 Introdução	1
2 Parte Experimental.....	7
2.1 Preparação das soluções	7
2.2 Preparação dos Filmes	7
2.2.1 Utilização de geometria Couette linear.....	7
2.2.2 Utilização de geometria Cone e Prato.....	7
2.3 Corte de amostras	8
2.4 Testes ópticos.....	8
2.5 Resposta à humidade	8
2.6 Ensaios mecânicos.....	8
3 Resultados e discussão	9
3.1 Propriedades ópticas.....	9
3.2 Espiral e estrutura em flor.....	13
3.3 Propriedades mecânicas	15
3.3.1 Concentração	15
3.3.2 Taxa de cisalhamento.....	19
3.3.3 Temperatura.....	20
3.3.4 Anisotropia dos filmes.....	21
3.4 Modelos teóricos.....	23
3.4.1 Modelo de Maxwell.....	23
3.4.2 Modelo de Voigt	24
3.4.3 Modelos mais complexos	24
3.4.4 Resultados experimentais vs modelos teóricos	25
4 Conclusões e perspectivas futuras	28
5 Referências	30

Lista de figuras

Figura 1.1- a) Unidade repetitiva da celulose; b) Di-acetato de celulose (grau de acetilação igual a 2); c) Unidade repetitiva da hidroxipropil celulose (grau de substituição (GS) =2.5, substituição molar (SM) = 4); d) 1 – Representação da orientação molecular de um cristal líquido colestérico. 2-Representação esquemática do comportamento do cristal líquido colestérico quando irradiado por luz branca. 3- Representação esquemática do comportamento de duas camadas de colestérico separadas por uma camada anisotrópica quando irradiadas com luz branca. e) Diagrama de fase HPC/água [11] e as respectivas cores das soluções com diferentes concentrações de HPC quando irradiadas por luz branca; f) Cristal líquido colestérico encapsulado entre duas folhas poliméricas, antes e depois da compressão [12].	2
Figura 2.1- Preparação de filmes sólidos a partir de soluções de HPC. a) Aplicador automático de filmes BRAIVE instruments usado para produzir filmes utilizando geometria Couette. b) 1-Filme produzido na geometria Couette a velocidade de cisalhamento constante de $0,12\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. 2- Filme produzido na geometria Couette a velocidade de cisalhamento constante de $1,42\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; c) Reómetro rotacional HAAKE MK500 usado para produzir filmes na geometria cone e prato; d) Filme produzido na geometria cone e prato pelo reómetro rotacional “HAAKE MK500”	7
Figura 3.1 - a) Representação de luz transmitida através de um polarizador e através de polarizadores cruzados a1-a3) Fotografias de filme observadas entre polarizadores cruzados, orientação do filme: a1) horizontal, a3) vertical e a2) apresentando uma inclinação cerca de 45° em relação a ambos os polarizadores; a4) Filme produzido pela geometria cone e prato observado entre polarizadores cruzados; a5) “Snap-shot” tirado pelo microscópio óptico da extremidade direita do filme representado em a4; a6) “Snap-shot” tirado pelo microscópio óptico do “canto inferior direito” do filme representado em a4; b) amostras de filme de HPC. Filme colocado em cima de um papel poroso que cobre o copo do qual é evaporada a água; b1-b5: Sequência de reacção ao gradiente de humidade da amostra com orientação do cisalhamento paralela relativamente ao lado maior do filme, Dimensão da amostra: $18,1\times 10\text{mm}$; b6-b10: Sequência de reacção ao gradiente de humidade da amostra com orientação do cisalhamento fazendo um ângulo de 45° relativamente ao lado maior do filme, Dimensão da amostra: $18,0\times 10\text{mm}$; b11-b15: Sequência de reacção ao gradiente de humidade da amostra com orientação do cisalhamento perpendicular relativamente ao lado maior do filme, Dimensão da amostra: $14,5\times 10\text{mm}$.	10
Figura 3.2 – Projecções 2D de movimento de um único ponto do filme. Foram registados os movimentos de filmes com orientação de cisalhamento paralela, perpendicular, e fazendo um ângulo de 45° relativamente ao lado maior do filme	12
Figura 3.3 – a, b, c) Estruturas de espirais estudadas; a ₁ : Espiral baseada na geometria “a” obtida experimentalmente; b ₁ : Espiral baseada na geometria “b” obtida experimentalmente; d, e, f) Geometrias complexas de estruturas em forma de flor; f ₁ : Estrutura em flor baseada na geometria “f” obtida experimentalmente	14
Figura 3.4 - Curvatura obtida quando uma estrutura em flor é sujeita a vapor de água proveniente da evaporação térmica da água através do aquecimento; filme colocado em cima de um tecido poroso que cobre o copo do qual é evaporada a água; a) Amostra antes de ser sujeita a humidade; b) amostra quando é sujeita à humidade	15
Figura 3.5- Curva típica da variação da viscosidade em função da concentração de polímero para soluções de derivados celulósicos para uma dada taxa de cisalhamento. [10]	16
Figura 3.6 – Variação das propriedades mecânicas de filmes produzidos a partir de soluções com diferentes concentrações em HPC. A temperatura envolvente foi fixada em 23°C ; Azul - filmes preparados a partir de solução com 60% de concentração em HPC; Vermelho - filmes preparados a partir de solução com 60% de concentração em HPC; Preto - filmes preparados a partir de solução com 65% de concentração em HPC; À esquerda filmes com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção; À direita, filmes com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção.	17

<i>Figura 3.7- Variação de propriedades mecânicas das amostras em função da taxa de cisalhamento na preparação dos filmes; Filmes com 60% w/w de concentração em HPC foram usados. A temperatura envolvente foi fixada em 23°C; Preto - V_1 (0,12 mm.s⁻¹). Vermelho - V_2 (1,42 mm.s⁻¹); À esquerda amostras com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção; À direita amostras com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção</i>	<i>19</i>
<i>Figura 3.8 - Variação das propriedades mecânicas em função da temperatura envolvente; Vermelho – Temperatura mais elevada; Preto - Temperatura mais baixa; Filmes com 60% w/w de concentração em HPC foram usados; À esquerda amostras com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção; À direita amostras com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3.9 – Propriedades mecânicas das mostras em função da sua direcção de cisalhamento relativamente à direcção de tracção; Filmes com 63% w/w de concentração em HPC foram usados; A temperatura envolvente foi fixada nos 22°C.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3.10 – Vários tipos de modelos resultantes da adição de um elemento extra ao modelo de Voigt ou Maxwell.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.11 – Modelação do modelo de Maxwell e Tipo II através do ajuste de uma equação exponencial dos pontos experimentais utilizando MatLAB; filmes com direcção de cisalhamento paralela relativamente ao lado maior do filme.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3.12 - Modelação do modelo de Voigt através do ajuste linear dos pontos experimentais utilizando MatLAB; filmes com direcção de cisalhamento paralela ao lado maior do filme</i>	<i>27</i>

Lista de tabelas

<i>Tabela 1-Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, para amostras com a direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 2 - Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, para amostras com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 - Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, para amostras com direcção de cisalhamento paralela e perpendicular à direcção de tracção, produzidos a duas taxas de cisalhamento distintas (V_1: $0,12 \text{ mm.s}^{-1}$ e V_2: $1,42 \text{ mm.s}^{-1}$); Filmes com 60% w/w de concentração em HPC foram usados.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 4 - Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, para amostras com direcção de cisalhamento paralela e perpendicular à direcção de tracção, traccionados a duas temperaturas distintas; Filmes com 60% w/w de concentração em HPC foram usados.</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 5 - Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, em função da direcção de cisalhamento em relação à direcção de tracção; Filmes com 63% w/w de concentração em HPC foram usados. A temperatura envolvente foi fixada nos 22°C.</i>	<i>22</i>

1 Introdução

Materiais flexíveis, resistentes, facilmente degradáveis e amigos do ambiente estão a ser desenvolvidos em larga escala de modo a substituir os plásticos [1]. A grande maioria dos derivados celulósicos não é tóxica. Podem ser dissolvidos em água, o que permite a sua utilização em diversas aplicações industriais, tais como aditivos alimentares[2] ou dispositivos biomédicos [3]. A celulose pode ser aplicada em áreas como filmes transparentes e reactivos [4], mostradores flexíveis [5], implantes biomédicos [6], libertação de fármacos [7], fibras e têxteis [8] ou baterias [9]. A celulose é um biopolímero fascinante que existe em quantidade quase inesgotável.

A celulose pode ser encontrada em plantas, formando uma organização hierárquica a vários níveis, que se estende da escala molecular, passando pela nanoescala, até à microescala (celulose microfibrilar (MFC)). A maior fonte de celulose é a madeira. Outros materiais que na sua constituição englobam celulose são resíduos agrícolas, plantas marinhas, ervas e bactérias [10]. Para além da celulose as plantas contêm também hemiceluloses, lignina e ainda uma pequena parte de outros compostos químicos. A principal fonte da celulose utilizada para fins industriais é a madeira e o algodão.

A celulose é um polímero linear constituído por moléculas de glucose com uma conformação "ribbon-like". A sua unidade repetitiva é constituída por anéis de anidrogucose ((C₆H₁₀O₅)_n; n = 10 000 to 15 000, onde n depende da fonte de obtenção da celulose). Estes anéis estão ligados entre si por ligações covalentes entre o carbono 1 (C1) de um anel, e o carbono 4 (C4) do anel seguinte (ligação 1-4) originando ligações glucosídicas β-1, 4 (Figura 1.1a). Os grupos volumosos de -CH₂ presentes nos carbonos 5 (C5) de cada anel surgem de lados opostos da ligação, de forma a manterem o estado de menor energia da unidade glucosídica.

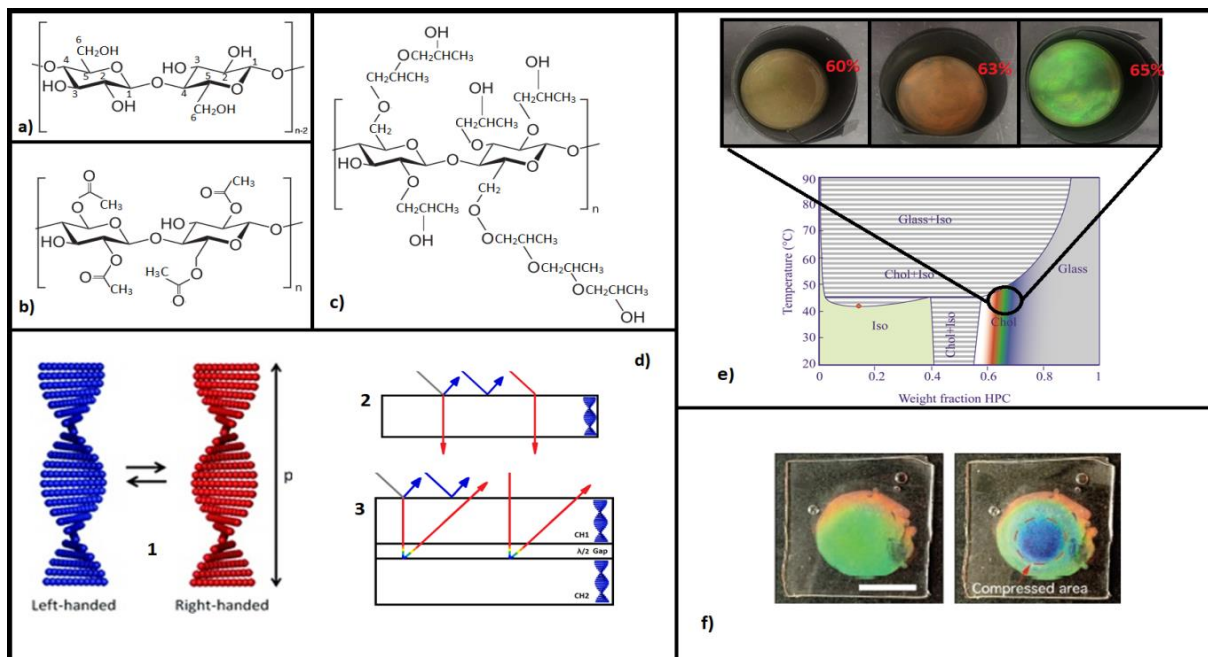


Figura 1.1- a) Unidade repetitiva da celulose; b) Di-acetato de celulose (grau de acetilação igual a 2); c) Unidade repetitiva da hidroxipropil celulose (grau de substituição (\overline{GS}) = 2.5, substituição molar (\overline{SM}) = 4); d) 1 – Representação da orientação molecular de um cristal líquido colestérico. 2-Representação esquemática do comportamento do cristal líquido colestérico quando irradiado por luz branca. 3- Representação esquemática do comportamento de duas camadas de colestérico separadas por uma camada anisotrópica quando irradiadas com luz branca. e) Diagrama de fase HPC/água [11] e as respectivas cores das soluções com diferentes concentrações de HPC quando irradiadas por luz branca; f) Cristal líquido colestérico encapsulado entre duas folhas poliméricas, antes e depois da compressão [12].

As ligações de hidrogénio dentro da molécula que se estabelecem entre os grupos hidroxilo e os oxigénios presentes na unidade glucosídica estabilizam a configuração linear da celulose, enquanto as ligações de hidrogénio entre moléculas estabelecem o empilhamento das cadeias formando agregados celulósicos.

Estes agregados estão na origem de fibras, que por sua vez podem originar a formação de microfibrilhas de maiores dimensões (5-50 nm em diâmetro e comprimentos micrométricos). A rede de ligações por pontes de hidrogénio (intra e inter moleculares) faz da celulose um polímero relativamente estável, e oferece às fibras celulósicas uma elevada rigidez axial. As fibrilas celulósicas são o principal material de reforço das árvores, plantas, algumas espécies marinhas (tunicatos), algas e bactérias (como a agrobacterium ou os alcaligenes). Na ausência destas fibrilhas, existem zonas onde a cadeia celulósica apresenta um arranjo cristalino, e regiões amorfas. A estrutura e a distribuição destas zonas continua a ser tema de investigação.

Os derivados celulósicos podem originar a formação de fases líquidas cristalinas.

Os cristais líquidos (CLs) correspondem a uma fase intermediária entre a fase isotrópica e a fase cristalina. Os CLs apresentam propriedades mecânicas dos líquidos (fluem) e simultaneamente propriedades ópticas dos cristais, como a birrefringência (diferentes velocidades de propagação da luz em diferentes direcções do material). A velocidade de propagação da luz nos CLs é diferente consoante a direcção de alinhamento das moléculas o que se traduz pelo aparecimento de texturas características quando observados entre polarizadores cruzados [13]. Os CLs podem ser divididos

em termotrópicos e/ou liotrópicos. Os termotrópicos são os que exibem a fase líquida cristalina para um certo domínio de temperaturas. Os liotrópicos são os que exibem a fase líquida cristalina para uma certa gama de concentrações para valores de pressão e temperatura constantes. As várias fases líquidas cristalinas (denominadas mesofases) podem ser caracterizadas pela sua orientação molecular, definida pelo parâmetro de ordem, S . O parâmetro de ordem é, $S = 0$, na fase isotrópica e $S = 1$ na fase cristalina. A fase líquida cristalina mais estudada é a fase nemática que pode ser formada por moléculas com a forma de bastonetes ou de discos. Na fase nemática uniaxial a posição dos centros de massa das moléculas estão aleatoriamente distribuídos como num líquido, mas os seus eixos principais mantêm orientação a longa distância. Os nemáticos fluem de modo semelhante a um líquido e as suas moléculas podem ser facilmente alinhadas por um campo externo, o que os torna bastante úteis para o fabrico de mostradores a cristal líquido (LCD) [13]. O nemático quirais, também conhecido como colestérico, revela uma torção natural em torno de um eixo perpendicular ao director devido a presença de moléculas quirais (Figura 1.1 d₁) [14–16].

Os colestéricos são caracterizados pelo seu passo, P , que se refere à distância entre a qual as moléculas rodam de 2π (Figura 1.1d₁). O passo é responsável pela gama de cores apresentada pela fase colestérica. Nalguns sistemas de CLs, o passo é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz da luz visível, o que proporciona a estes sistemas propriedades ópticas únicas, como por exemplo reflexão de Bragg. Os CLs colestéricos reflectem luz circularmente polarizada porque podem apresentar uma torção à esquerda ou à direita (Figura 1.1d₁). A maioria das estruturas colestéricas encontradas nos sistemas naturais possui uma torção esquerda pelo que a luz polarizada à esquerda é reflectida enquanto a luz polarizada à direita é transmitida. Um exemplo deste tipo de estrutura pode ser em carapaças de escaravelhos [17]. Existem também carapaças de escaravelhos capazes de reflectir luz polarizada à esquerda e à direita. Estes escaravelhos apresentam na sua carapaça camadas constituídas por dois colestéricos esquerdos, com diferentes passos, separados por uma camada anisotrópica, que funciona como retardador de fase. Quando a luz interage com o primeiro colestérico, a luz polarizada à esquerda é reflectida enquanto a luz polarizada à direita é transmitida. A luz transmitida é retardada pela camada anisotrópica incidindo no segundo colestérico como luz polarizada à esquerda sendo reflectida. Ao passar novamente pela camada anisotrópica obriga a sua incidência na primeira camada colestérica a ser direita e por isso é por esta transmitida (Figura 1.1d₃)

Tal como referido anteriormente a celulose e os seus derivados podem originar a formação de fases liotrópicas a partir das quais filmes e fibras orientados podem ser obtidos. Por exemplo o acetato de celulose tal como hidroxipropil celulose (HPC) (ver Figura 1.1b e Figura 1.1c respectivamente) dissolvem-se facilmente em acetona e água, respectivamente. Os derivados de celulose são produzidos pela substituição de grupos hidroxilo (OH) existentes ao longo da principal cadeia de celulose. Cada anel de anidroglicose apresenta três grupos –OH que podem reagir e originar derivados de celulose com diversas características. Para entender melhor a reacção de polimerização, é dado o exemplo do acetato de celulose (Figura 1.1b). Os grupos hidroxilo ligados ao segundo e quinto carbono reagem com ácido acético ($C_2H_4O_2$) para originar um derivado de celulose.

O acetato de celulose pode ser usado em diferentes aplicações e as suas propriedades tais como a transparência e permeabilidade ao vapor de água são altamente apreciadas na forma de filme [18]. Este é um exemplo de material formado a partir de celulose que pode originar fases liotrópicas em, por exemplo, acetona, ácido acético ou dimetilacetamida para condições específicas de pressão, temperatura e condições de concentração. A formação de fases liotrópicas é altamente dependente das características do polímero, tais como por exemplo, o grau de substituição médio (\overline{GS}), a massa molecular média em peso (\overline{Mw}) e em número \overline{Mn} . Nestes tipos de polímero podemos variar o grau de eterificação (\overline{GE}), que é o número médio de grupos hidroxilo eterificados por unidade glucosídica, a eterificação molar (\overline{SM}), que é o número médio de grupos éter por unidade glucosídica, e por fim o número máximo de grupos éster adicionados ao éter inicial (\overline{GA}), que em derivados de celulose pode ser no máximo três porque cada monómero só apresenta três grupos hidroxilo [18]. A HPC é um outro polímero resultante dos grupos hidroxilo da celulose, só que neste caso com óxido de propileno (C_3H_7O) cujo produto final é representado na Figura 1.1c. Cada grupo já polimerizado continua a possuir um grupo hidroxilo, o que significa que a reacção de polimerização pode-se repetir na presença de óxido de propileno. Como podemos concluir, o \overline{GA} de HPC é 3, visto que todos os grupos hidroxilo reagiram, \overline{SM} é 4, porque cinco grupos éter estão presentes num dos anéis da estrutura final e três noutra. Por fim, a HPC apresenta um \overline{GE} de 2.5, porque cinco dos 6 grupos hidroxilo reagiram.

A HPC já está a ser empregue na indústria, alimentação, farmácia e cosmética, contudo é escassamente conhecida pelas suas propriedades líquidas cristalinas. Depois da ocorrência das reacções de substituição e da formação de novas estruturas, com características completamente distintas da celulose, a HPC é solúvel numa vasta gama de solventes, particularmente em água.

O diagrama de fases de HPC em água, representado na Figura 1.1e, revela vários domínios dependentes da concentração de polímero. Para as soluções preparadas a temperatura ambiente (cerca de 25°C), é possível observar que para concentrações <40% w/w as soluções são isotrópicas. Para altas concentrações em polímero, > 68% w/w, as soluções apresentam um comportamento vítreo. A fase líquida cristalina existe entre 40% e 68% w/w de HPC dissolvida em água, mais precisamente, entre 40%-50% w/w uma bifase pode ser observada, e para concentrações maiores que 55% w/w a solução torna-se completamente colestérica. Soluções com concentração entre 60% w/w e 65% w/w foram estudadas de modo a evitar a região bifásica.

Mesmo sendo esta fase colestérica estudada ao longo de décadas, parecem sempre existir campos desconhecidos. A fase colestérica, tal como referido anteriormente, apresenta uma elevada actividade óptica para λ_0 (que representa o comprimento de onda correspondente à máxima reflectância no vácuo [12]) que depende da concentração nos sistemas liotrópicos. As amostras obtidas por dissolução de HPC em água reflectem luz polarizada à direita num comprimento de onda em torno de λ_0 quando iluminadas por luz branca dependendo de concentração da solução em HPC, como exibido na Figura 1.1e para soluções com 60%, 63% e 65% w/w de HPC em água. Este fenómeno é explicado pela teoria de de Vries. As propriedades ópticas de colestéricos planares são

descritas por recurso a um modelo constituído por um elevado número de camadas birrefringentes, cada uma com os seus eixos ópticos ligeiramente deslocados dos seus vizinhos num arranjo helicoidal (Figura 1.1d). A expressão matemática que descreve o pico de reflexão de um comprimento de onda da luz incidente ao longo do eixo do colestérico é a seguinte: $\lambda_0 = \bar{n}P$, onde \bar{n} é o índice de reflexão médio da mesofase e P o passo helicoidal. A diferença das cores estruturais das soluções de HPC representadas na Figura 1.1e é explicada pela variação do passo do colestérico que resulta do aumento da concentração em HPC. Nos seus estudos pioneiros sobre soluções líquidas cristalinas de polipeptídeos, Robinson [19] observou que o passo era inversamente proporcional ao quadrado da concentração da solução em polímero. Mais tarde [20,21] observou-se que o passo pode ser função de muitos outros factores como por exemplo a concentração, a temperatura e o peso molecular da amostra. No geral os resultados experimentais demonstraram que o comportamento de certos polímeros pode ser ajustado pela seguinte expressão: $\frac{1}{P} \propto \varphi^x$, onde φ é a fracção volúmica de polímero. Valores de x iguais a três foram relatados para o sistema HPC em água [22].

As soluções coloridas preparadas a partir de HPC podem ter inúmeras aplicações, por exemplo sensores capazes de detectar diferentes tipos de deformação tais como compressão, cisalhamento e extensão. Estes sensores são fáceis de fabricar, basta simplesmente encapsular a solução de CL entre duas folhas flexíveis, transparentes e permitir uma ancoragem planar do CL. Quando uma tensão é aplicada no sensor, o passo decresce e associado a isso a cor muda na área comprimida.

Este trabalho é baseado no estudo da resposta mecânica de redes celulósicas produzidas a partir de fases líquidas cristalinas quando sujeitas a um gradiente de humidade. Este tipo de filmes anisotrópicos consegue acoplar deformações mecânicas e o parâmetro de ordem orientacional. Uma deformação implica a variação da ordem orientacional tal como a resposta de um cristal líquido à aplicação de um campo eléctrico. Qualquer variação da ordem resulta numa deformação mecânica que provoca a mudança da forma da amostra da rede celulósica. Estes tipos de filmes podem ser explorados como sensores mecânicos que respondem à humidade [4]. O nosso principal objectivo consiste em explorar a capacidade de moldar os filmes de modo a originar movimentos complexos que permitem a obtenção de estruturas 3D a partir de filmes 2D por acção da humidade.

2 Parte Experimental

2.1 Preparação das soluções

A HPC com peso molecular 100 000 (Sigma-Aldrich) foi utilizada para a preparação das soluções aquosas. As soluções de HPC (60% w/w, 63% w/w e 65% w/w) foram preparadas misturando o polímero com água destilada, foram agitadas e posteriormente mantidas no escuro durante duas semanas de modo a homogeneizar.

2.2 Preparação dos Filmes

2.2.1 Utilização de geometria Couette linear

As soluções de HPC foram espalhadas em folhas de parafilm (“BEMIS NEENAH, WI 54956”) suportadas por substratos de vidro, usando um aplicador de filmes automático “BRAIVE instruments” (Figura 2.1a), para duas velocidades diferentes $0,12 \text{ mm.s}^{-1}$ e $1,42 \text{ mm.s}^{-1}$ (Figura 2.1b₁ e Figura 2.1b₂, respectivamente). Os filmes sólidos foram obtidos após evaporação do solvente à temperatura ambiente e guardados a esta temperatura sem atmosfera controlada.

2.2.2 Utilização de geometria Cone e Prato

Gotas das soluções de HPC em água foram colocadas entre o cone e o prato do reômetro rotacional “HAAKE MK500”, o prato foi coberto de uma camada fina de parafilm (“BEMIS NEENAH, WI 54956”) para servir de substrato. Depois do cisalhamento o prato foi lentamente separado do cone e as amostras secas à temperatura ambiente. Após secagem, os filmes foram separados do substrato e guardados à temperatura ambiente sem atmosfera controlada.

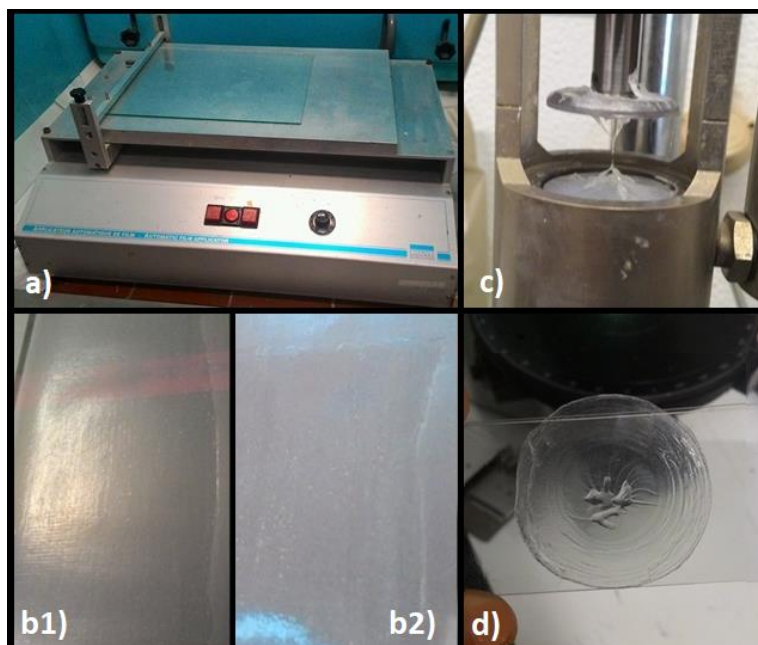


Figura 2.1- Preparação de filmes sólidos a partir de soluções de HPC. a) Aplicador automático de filmes BRAIVE instruments usado para produzir filmes utilizando geometria Couette. b) 1-Filme produzido na geometria Couette a velocidade de cisalhamento constante de $0,12 \text{ mm.s}^{-1}$. 2- Filme produzido na geometria Couette a velocidade de cisalhamento constante de $1,42 \text{ mm.s}^{-1}$; c) Reômetro rotacional HAAKE MK500 usado para produzir filmes na geometria cone e prato; d) Filme produzido na geometria cone e prato pelo reômetro rotacional “HAAKE MK500”

2.3 Corte de amostras

Os filmes sólidos foram cortados de modo a originar amostras para a realização dos testes das propriedades mecânicas e da resposta à humidade. Foram cortados com o auxílio da máquina de corte “Silhouette Portrait”. Os filmes produzidos a partir da geometria Couette linear foram cortados na forma de espiral (1 a 3 cm de diâmetro) e rectangular (2x1 cm²). Os filmes rectangulares foram cortados ao longo, perpendicularmente e fazendo ângulos de 30°, 45° e 60°, relativamente à direcção de cisalhamento.

Os filmes produzidos a partir da geometria cone e prato foram cortados na forma de uma estrutura semelhante a uma flor.

2.4 Testes ópticos

As amostras foram observadas ao microscópio óptico com luz polarizada (Olympus BX51) equipado com polarizadores cruzados e acoplado a uma máquina fotográfica Olympus DP73. As amostras foram também observadas macroscopicamente entre duas folhas de polarizadores.

2.5 Resposta à humidade

Os filmes foram colocados em cima de um tecido poroso que se encontrava fixado na parte superior de um copo graduado com 25 ml de água que se colocou numa placa de aquecimento. A humidade relativa dos filmes foi controlada pela evaporação da água, isto é, pela temperatura da placa de aquecimento (45°C). O movimento dos filmes foi registado por uma máquina fotográfica. As imagens foram analisadas com o auxílio do programa imageJ 1.51K.

2.6 Ensaaios mecânicos

As experiências de tracção uniaxial foram realizadas recorrendo a uma máquina de tracção Rheometric Scientific, Minimat model-Firmware 3.1. Os ensaios foram realizados a uma taxa de deformação constante de 5 mm/min. Um mínimo de seis amostras foram testadas para cada uma das seguintes condições:

- Concentração inicial da solução em HPC (60%, 63% e 65%),
- Velocidade de cisalhamento do filme (V_1 : 0,12mm/s e V_2 : 1,42mm/s)
- Temperatura (entre 23,0°C e 26,1°C)
- Orientação do cisalhamento (0°, 30°, 45°, 60° e 90°) relativamente à direcção de tracção

Ao longo deste trabalho, mais do que cem amostras foram sujeitas aos ensaios de tracção e posteriormente analisadas.

3 Resultados e discussão

Neste capítulo serão abordados aspectos relacionados com a anisotropia dos filmes celulósicos preparados e a sua resposta mecânica quando sujeitos a um gradiente de humidade.

Apresentam-se também resultados sobre a influência da concentração inicial da HPC em solução, da velocidade de cisalhamento na preparação dos filmes, da temperatura, e da anisotropia dos mesmos relativamente ao comportamento mecânico. As propriedades mecânicas de amostras preparadas nas direcções paralela, perpendicular e de 30°, 45° e 60° relativamente à direcção do cisalhamento foram estudadas. O comportamento mecânico dos filmes foi ajustado aos modelos propostos por Voigt e Maxwell, assim como a um outro modelo que também tem em conta o comportamento viscoelástico dos materiais.

3.1 Propriedades ópticas

Como foi referido anteriormente, os filmes de HPC reagem mecanicamente a um gradiente de humidade. Estes filmes apresentam duas superfícies distintas. Uma junto do substrato e outra modulada periodicamente que se encontra virada para o ar [4].

A reacção da superfície que se situa junto do substrato aquando da formação do filme é maioritariamente imprevisível, pelo que o estudo foca-se na superfície virada para o ar, que reage numa maneira previsível dobrando a volta de um eixo paralelo à orientação provocada pelo cisalhamento. Este movimento do filme é explicado pela expansão desta superfície. Esta expansão é expectável pela redução do parâmetro de ordem provocada pela presença do solvente. É expectável que a presença das moléculas de água entre as cadeias nos segmentos rígidos leve ao aumento da espessura de moléculas em forma de bastonetes. Quando o filme seca, este desenrola assumindo a forma original [4].

A reacção à humidade foi observada para filmes com orientação do cisalhamento fazendo um ângulo de 0°, 45° e 90° relativamente ao lado maior do filme.

Antes de analisar a reacção dos filmes à humidade, é necessário confirmar que a orientação obtida pelo cisalhamento foi a desejada. É possível opticamente demonstra-lo com a ajuda de polarizadores cruzados. Polarizadores só deixam passar um único plano de polarização da luz. Quando cruzados, a luz que passa no primeiro polarizador, só passa pelo segundo se a orientação da luz for coincidente com o seu plano de orientação. Por esse motivo (como se pode ver na Figura 3.1a) quando cruzados, os polarizadores extinguem a luz. Filme polimérico proveniente de uma solução de CL, pode servir de unidade de distorção da luz, criando a possibilidade da reorganização da luz, de forma a ganhar uma componente no sentido de orientação do segundo polarizador. Contudo, quando a orientação molecular dos filmes é coincidente com a direcção de orientação de um dos polarizadores, a distorção é inexistente. Figura 3.1a₁ e Figura 3.1a₃ representam fotos em que a orientação das moléculas da amostra é coincidente com um dos polarizadores e como se pode ver, a luz é extinta.

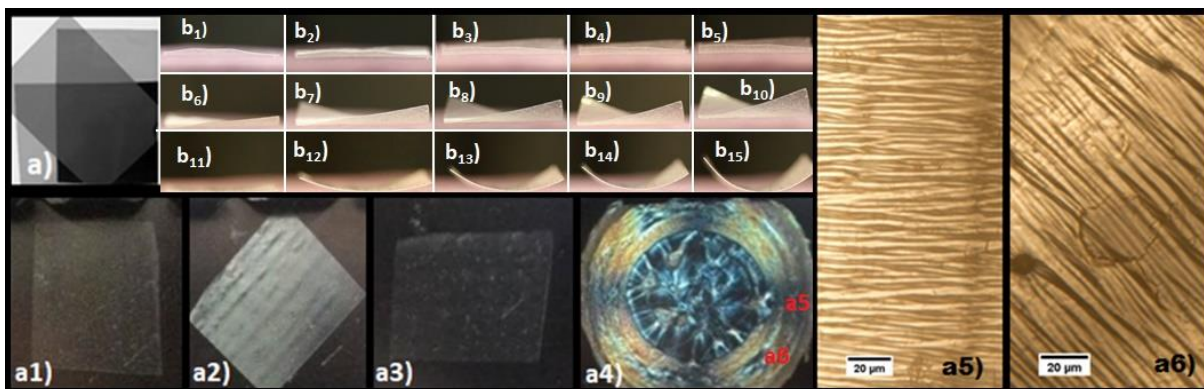


Figura 3.1 - a) Representação de luz transmitida através de um polarizador e através de polarizadores cruzados a1-a3) Fotografias de filme observadas entre polarizadores cruzados, orientação do filme: a1) horizontal, a3) vertical e a2) apresentando uma inclinação cerca de 45° em relação a ambos os polarizadores; a4) Filme produzido pela geometria cone e prato observado entre polarizadores cruzados; a5) “Snap-shot” tirado pelo microscópio óptico da extremidade direita do filme representado em a4; a6) “Snap-shot” tirado pelo microscópio óptico do “canto inferior direito” do filme representado em a4; b) amostras de filme de HPC. Filme colocado em cima de um papel poroso que cobre o copo do qual é evaporada a água; b1-b5: Sequência de reacção ao gradiente de humidade da amostra com orientação do cisalhamento paralela relativamente ao lado maior do filme, Dimensão da amostra: 18,1x10mm; b6-b10: Sequência de reacção ao gradiente de humidade da amostra com orientação do cisalhamento fazendo um ângulo de 45° relativamente ao lado maior do filme, Dimensão da amostra: 18,0x10mm; b11-b15: Sequência de reacção ao gradiente de humidade da amostra com orientação do cisalhamento perpendicular relativamente ao lado maior do filme, Dimensão da amostra: 14,5x10mm.

A Figura 3.1a₂ representa o filme entre polarizadores numa direcção oblíqua a ambos. Neste caso ocorre a distorção, e a luz é transmitida. Este simples sistema confirmou que obtivemos filmes anisotrópicos.

O mesmo método foi usado para confirmar a anisotropia de filmes circularmente orientados. A Figura 3.1a₄ revela uma foto da amostra observada entre polarizadores cruzados. A parte interior não revela qualquer tipo de anisotropia, contudo, na parte exterior do filme são claramente visíveis regiões com comportamentos ópticos provando assim a anisotropia destes filmes.

Observações por POM foram realizadas de modo a confirmar ao certo que a anisotropia desejada foi mesmo obtida. Figura 3.1a₅ e Figura 3.1a₆ são “snap-shots” da amostra observada através de microscópio óptico. Na extremidade direita da amostra (Figura 3.1a₅) as bandas estão orientadas horizontalmente, o que permite concluir que o cisalhamento foi feito na orientação vertical nessa zona específica da amostra. No caso da zona referente à Figura 3.1a₆, as bandas estão orientadas a 45° na direcção noroeste-sudeste, o que permite concluir que a o cisalhamento nessa zona específica da amostra foi feito na direcção nordeste-sudoeste. Todas as zonas da amostra observadas através de microscópio óptico confirmaram a orientação do cisalhamento circular da amostra.

A Figura 3.1b também é uma demonstração clara da capacidade de resposta dos filmes quando sujeitos a um gradiente de humidade, para além disso, é um sinal de que estes podem reagir em quase qualquer direcção, simplesmente impondo a direcção de cisalhamento desejada.

. Figura 3.1b₁-b₅ representa a reacção à humidade de filmes cuja direcção de cisalhamento é perpendicular relativamente ao lado maior da amostra. A reacção prevista era o dobrar dos filmes à volta de um eixo paralelo relativamente ao lado maior do filme o que foi confirmado pela experiência.

A Figura 3.1b₁₁-b₁₅ representa uma amostra com orientação do cisalhamento perpendicular em relação ao lado maior do filme. Esta sequência revela a extrema capacidade de resposta dos filmes, e mais uma vez confirma o dobrar à volta de um eixo paralelo à direcção do cisalhamento. Este tipo de filmes já foram obtidos e testados anteriormente, contudo ainda não tinha sido provado que os filmes iriam preservar este comportamento para direcções de cisalhamento diferentes de 0° ou 90°. O nosso objectivo era demonstrar que os filmes eram capazes de dobrar numa direcção controlada. Figura 3.1b₆-b₁₀ apresenta um exemplo deste tipo. Neste caso a direcção do cisalhamento é de 45° relativamente ao lado maior do filme. O dobrar do filme foi registado, e a curvatura calculada pela seguinte expressão:

$$\text{Curvatura } (C) = \frac{1}{R} \quad (1)$$

Onde R é o raio de uma circunferência ajustada à curvatura dos filmes observada em “snap-shots” tirados ao longo do tempo (como na Figura 3.1b).

A geometria dos filmes é fundamental para a medida de curvatura porque pode promover resistência mecânica.

Depois de concluir que a direcção do cisalhamento é o factor responsável pela direcção do dobrar do filme, podemos definir quantitativamente a curvatura dos filmes. A circunferência imaginária foi ajustada manualmente. A máxima curvatura obtida era semelhante para todas as amostras independentemente da direcção do cisalhamento, a volta de $0,79 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$.

Existem vários casos de estudo de reacções mecânicas de filmes quando sujeitos a um gradiente de humidade. Um deles foi desenvolvido pelo Miao Wang. Neste trabalho filmes finos de nanocelulose foram preparados por filtração de uma dispersão aquosa de celulose nanofibrilada (NFC) seguida de secagem em condições ambientais. O autor sugere que este mecanismo é baseado na formação de uma estrutura dinâmica em bi-camada, que consiste no contraste entre a superfície impregnada por água, e a superfície oposta, onde a água é evaporada. A curvatura máxima obtida foi $0,75 \text{ cm}^{-1}$ [23].

Outro exemplo de filmes poliméricos que reagem a gradientes de humidade é o filme compósito com propriedades fotónicas formado por nanocristais de celulose. Estes filmes foram preparados colocando uma camada uniaxial de polyamida-6 entre duas camadas constituídas por nanocristais de celulose. Estes filmes dobram na direcção oposta relativamente à fonte de humidade. O dobrar é explicado pelo aumento do passo na superfície junto a fonte de humidade, que leva a uma expansão assimétrica da estrutura ensanduichada de filme nanocompósito. A máxima curvatura obtida foi $0,8 \text{ cm}^{-1}$ no caso de 100% de humidade relativa [24]. Os resultados obtidos encontrados na literatura são concordantes com os nossos.

A Figura 3.1b demonstra claramente o dobrar dos filmes à volta de um eixo paralelo à direcção do cisalhamento, contudo uma confirmação mais precisa foi efectuada.

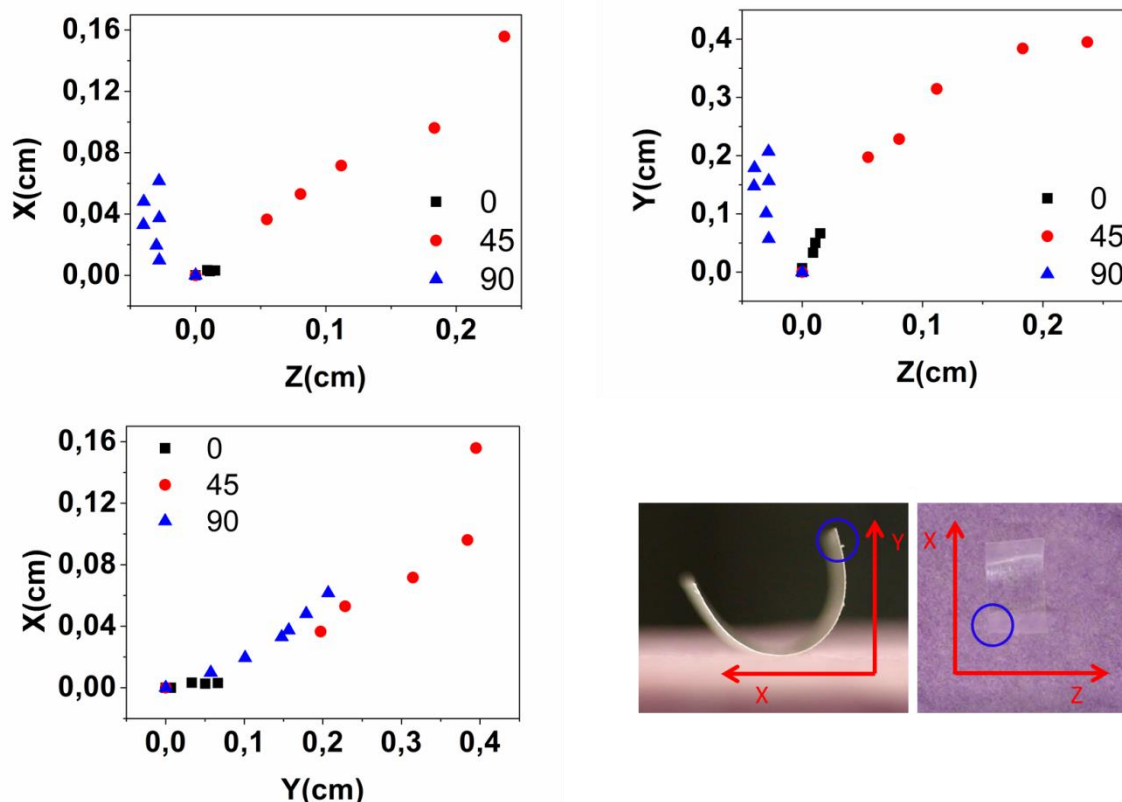


Figura 3.2 – Projecções 2D de movimento de um único ponto do filme. Foram registados os movimentos de filmes com orientação de cisalhamento paralela, perpendicular, e fazendo um ângulo de 45° relativamente ao lado maior do filme

A Figura 3.2 representa o movimento dos filmes em projecções 2D. Neste caso um único ponto de cada filme foi seleccionado (ver Figura 3.2, marcado com uma circunferência), cujo movimento foi seguido e registado. As imagens foram tiradas em dois planos, plano XY e plano ZX (ver Figura 3.2). Ao analisar cada plano de projecções do movimento do ponto filme podemos obter o seu movimento 3D. No plano ZX, para os filmes com direcção do cisalhamento paralela relativamente ao lado maior dos mesmos, é expectável que o ponto seleccionado tenha um movimento somente no eixo Z, pois a Direcção do cisalhamento é paralela ao eixo X. Contrariamente, para filmes com direcção de cisalhamento perpendicular ao lado maior dos filmes, o ponto seleccionado apresenta somente movimento no eixo X, pois a sua direcção de cisalhamento é paralela ao eixo Z. Os filmes com direcção de cisalhamento de 45° relativamente ao lado maior do filme, apresentam um movimento do ponto em ambos os eixos pois as moléculas não são paralelas a nenhum dos dois eixos.

No plano ZY, para os filmes com a direcção de cisalhamento paralela relativamente ao lado maior dos mesmos, é expectável que o ponto seleccionado tenha um movimento em ambos os eixos, porque a sua direcção de cisalhamento não é paralela a nenhum dos dois eixos. Para filmes com direcção de cisalhamento perpendicular ao lado maior dos filmes, o ponto seleccionado apresenta somente movimento no eixo Y, pois a sua direcção de cisalhamento é paralela ao eixo Z. Os filmes com direcção de cisalhamento de 45° relativamente ao lado maior do filme, apresentam um movimento do ponto em ambos os eixos pois as moléculas não são paralelas a nenhum dos dois eixos.

No plano XY, para os filmes com direcção de cisalhamento paralela ao lado maior dos mesmos, é expectável que o ponto seleccionado tenha um movimento somente no eixo Y, pois a direcção de cisalhamento é paralela ao eixo X. Para filmes com direcção de cisalhamento perpendicular ao lado maior dos filmes, o ponto seleccionado apresenta movimento em ambos os eixos porque a sua direcção de cisalhamento é perpendicular a ambos os eixos. Os filmes com direcção de cisalhamento de 45° relativamente ao lado maior do filme, apresentam um movimento do ponto em ambos os eixos pois as moléculas não são paralelas a nenhum dos eixos.

Mesmo sendo a direcção de cisalhamento o factor predominante, a geometria dos filmes também influencia a curvatura final. O valor máximo de curvatura obtida foi observado no caso em que a curvatura foi registada no lado mais curto da amostra (1 cm), o que significa que o filme teria menos peso para sustentar, e dobrar mais facilmente, comparativamente aos filmes cuja curvatura registada foi sobre um lado com 1,5 cm, o que o tornava mais pesado. Contudo isto não implica que se o lado de curvatura do filme fosse ainda menor, a curvatura seria maior, visto que a resistência mecânica do mesmo seria maior. A curvatura mais pequena registada foi no caso de filmes com direcção de cisalhamento 45°, o que uma vez mais pode ser explicado pelo elevado comprimento do seu “lado” que dobra (lado está entre pelicas porque não se trata exactamente de um lado de um filmes, mas sim a linha perpendicular à direcção de cisalhamento, que passa por dentro do filme). Para este caso a geometria rectangular também afecta a curvatura, porque ao dobrar, dois vértices opostos não se conectam como aconteceria numa amostra quadrada.

3.2 Espiral e estrutura em flor

Os filmes com direcção de cisalhamento circular são uma tecnologia completamente inovadora que necessita de investigação adicional para ser aperfeiçoada, contudo esta já revelou alguns resultados interessantes. As moléculas de CL são facilmente orientadas na direcção do cisalhamento. Os CLs colestéricos apresentam um comportamento reológico muito interessante, após a extinção do cisalhamento estes desenvolvem uma estrutura de bandas característica [25]. As bandas são perpendicularmente orientadas em relação a direcção de cisalhamento. A relaxação após o cisalhamento é incrível, depois de cessão do fluxo, aparece, após certo tempo, um fenómeno transitório que dá linhas longas e equidistantes, conhecidas como textura da banda perpendicular à direcção do corte, vistas entre polarizadores cruzados [26].

Como já foi mencionado, a ideia deste trabalho consiste em produzir materiais capazes de criar estruturas 3D a partir de filmes poliméricos. A primeira abordagem passou por recortar uma espiral de um filme com direcção de cisalhamento linear. Pensamos que a direcção de cisalhamento da espiral seria diferente ao longo da mesma, e a capacidade de dobrar do filme quando sujeito a um gradiente de humidade faria esta expandir em volume (vários tipos de geometrias de espirais que achamos que seriam interessantes de abordar estão representados na Figura 3.3a-c).

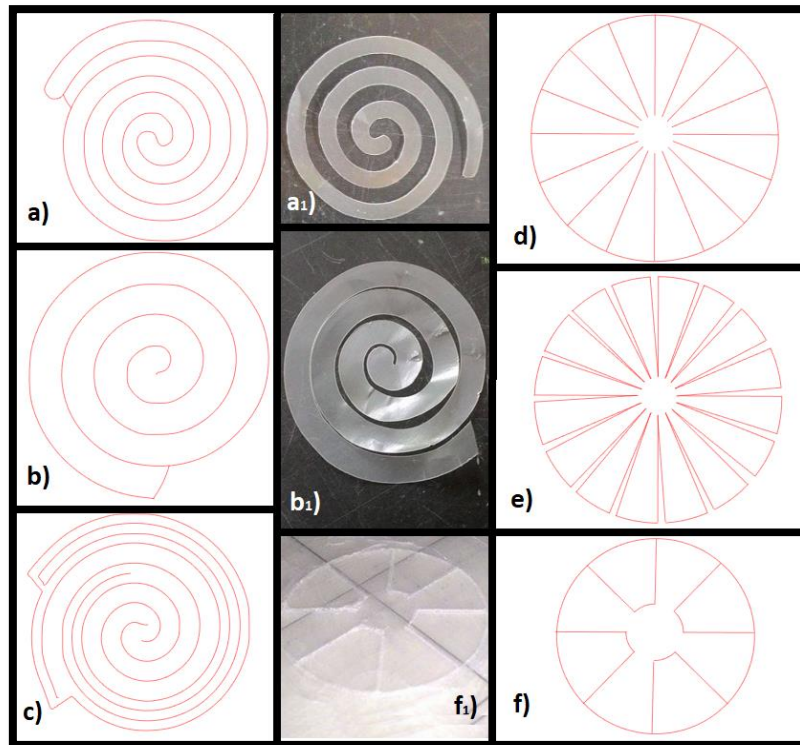


Figura 3.3 – a, b, c) Estruturas de espirais estudadas; a₁: Espiral baseada na geometria “a” obtida experimentalmente; b₁: Espiral baseada na geometria “b” obtida experimentalmente; d, e, f) Geometrias complexas de estruturas em forma de flor; f₁: Estrutura em flor baseada na geometria “f” obtida experimentalmente

Para este propósito uma vasta gama de espirais de variadas dimensões (diâmetros entre 1cm e 3cm) foi produzida. A espiral representada na Figura 3.3a foi a primeira a ser testada. Infelizmente, os resultados obtidos não foram os esperados, porque a direcção de cisalhamento nestas espirais permaneceu unidireccional (conforme a direcção de cisalhamento do filme), e o movimento registado foi um simples curvar da espiral, e não uma expansão 3D. A espiral representada na Figura 3.3b revelou resultados semelhantes, contudo a parte central de espirais de menores dimensões revelou um pequeno movimento de contracção. Infelizmente para a totalidade da extensão da espiral o movimento predominante continuou a ser um simples curvar. As espirais representadas na Figura 3.3c não revelaram qualquer resultado devido a sua complexa geometria, que dificulta a resposta mecânica da espiral.

Esta pequena decepção levou-nos a pensar sobre filmes com direcção de cisalhamento circular, que possivelmente possam providenciar a tal desejada expansão 3D. Para este caso a ideia foi de reproduzir uma estrutura em flor Figura 3.3, fazendo dobrar as “pétalas” da mesma. É importante de sublinhar que a direcção de cisalhamento é tal, que quando sujeito a gradiente de humidade, cada pétala terá tendência de curvar, no final originando uma estrutura em flor.

Para este propósito vários tipos de geometria foram seleccionados (Figura 3.3d-f). As geometrias representadas na Figura 3.3d-e não revelaram qualquer tipo de resposta, o que pode ser justificado pelo facto da proximidade das suas “pétalas” (cada “pétala” prejudica o movimento da “pétala” vizinha). Assim tentamos produzir uma geometria com espaço suficiente entre as “pétalas” (Figura

3.3f). Esta geometria revelou ser capaz de curvar as pétalas, de forma a obter uma estrutura 3D em forma de flor.

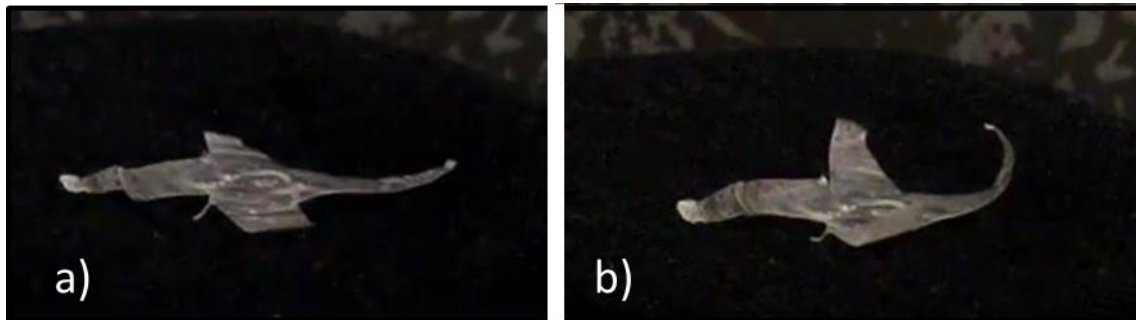


Figura 3.4 - Curvatura obtida quando uma estrutura em flor é sujeita a vapor de água proveniente da evaporação térmica da água através do aquecimento; filme colocado em cima de um tecido poroso que cobre o copo do qual é evaporada a água; a) Amostra antes de ser sujeita a humidade; b) amostra quando é sujeita à humidade

A Figura 3.4 representa a extrema capacidade que os filmes com orientação circular revelam para curvar. Nesta figura está representada uma amostra recortada de um filme com direcção de cisalhamento circular, colocada. Já foi mencionado anteriormente que o peso do filme tem de ser controlado de forma a este ter força suficiente para curvar. A amostra representada na Figura 3.4 foi produzida de forma a demonstrar as limitações que estes filmes podem revelar. A pétala representada à esquerda foi cortada de forma a ter peso suficiente para não permitir a curvatura. As pétalas representadas no meio foram cortadas praticamente a direito, diminuindo o peso na ponta, o que facilita a sua curvatura, mas não é a conformação ideal. A melhor estrutura das pétalas, é a representada pela pétala a direita na figura, em que a pétala se apresenta sob a forma de uma asa de avião, sendo mais estreita na parte de fora do que na parte de dentro, permitindo assim obter uma curvatura apreciável.

3.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são influenciáveis por múltiplos factores. Neste capítulo iremos abordar a influência nas propriedades mecânicas dos nossos filmes de tais factores como a concentração inicial em polímero, velocidade de cisalhamento do filme, temperatura, e por fim, a direcção de cisalhamento relativamente a direcção de tracção.

3.3.1 Concentração

Como a concentração da solução em celulose é suficientemente alta, os fragmentos mesogénicos podem ser alinhados uniformemente pelo cisalhamento. Este processo produz filmes cujas superfícies apresentam características distintas, superfície em contacto com o aplicador e a superfície em contacto com o substrato de vidro [4]. Na superfície livre o processo produz uma monocamada nemática. Como indicaram análises de Raios-X [27], o director alinha segundo a direcção de cisalhamento. Ao longo da evaporação, a ordem orientacional continua a crescer devido ao aumento da densidade de fragmentos em forma de bastonete junto da superfície, que conseqüentemente causa alongamento no filme paralelamente ao director, e como as dimensões da superfície em

contacto com o substrato de vidro são fixas, a superfície de cima curva, formando um conjunto de sulcos [28].

A viscosidade é um factor importante nas propriedades mecânicas de qualquer material produzido a partir de soluções poliméricas. A concentração tem um papel importante na viscosidade da solução, contudo não existe uma teoria completamente satisfatória que descreva a dependência da viscosidade com a concentração. Resultados experimentais mostram que a viscosidade de soluções poliméricas podem variar com concentração de polímero seguindo uma lei de potência, onde os expoentes podem ser entre 1 e 14. Pode-se assim pensar que as propriedades mecânicas serão completamente distintas para cada uma das concentrações de solução em HPC (60%, 63% e 65%) testadas, contudo depois da evaporação completa da água, os filmes serão compostos por moléculas de HPC orientadas, o que leva a crer que as propriedades mecânicas sejam semelhantes para cada uma das concentrações testadas. Também a concentração alta de polímero na solução pode sugerir que a sua viscosidade seja demasiado elevada para a criação dos filmes. Contudo, observando a Figura 3.5 [10], podemos ver que a viscosidade cai a pique quando a fase líquida cristalina é formada (a volta de 47% w/w de HPC), o que permite a formação de filmes uniformes.

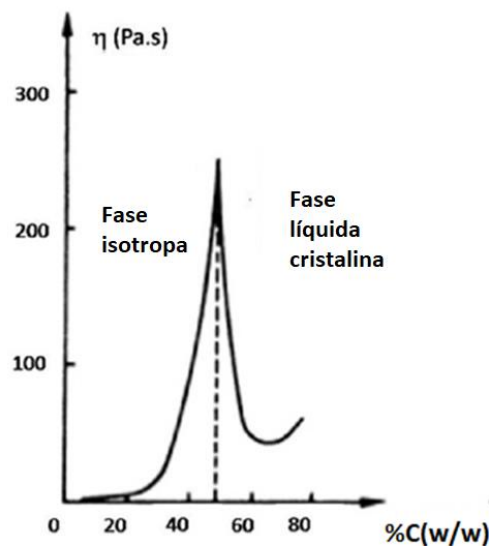


Figura 3.5- Curva típica da variação da viscosidade em função da concentração de polímero para soluções de derivados celulósicos para uma dada taxa de cisalhamento. [10]

A Figura 3.6 representa duas típicas curvas de tracção de filmes formados à partir de soluções com diferentes concentrações em HPC com direcção de cisalhamento paralela e perpendicular à direcção de tracção. Os filmes com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção apresentam um comportamento frágil, já os filmes com a direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção apresentam um comportamento dúctil. A passagem do estado de deformação elástica para o estado de deformação plástica também é claramente visível. Como se pode ver pela figura, as respostas mecânicas mantêm-se praticamente inalteráveis independentemente da concentração inicial da solução em HPC.

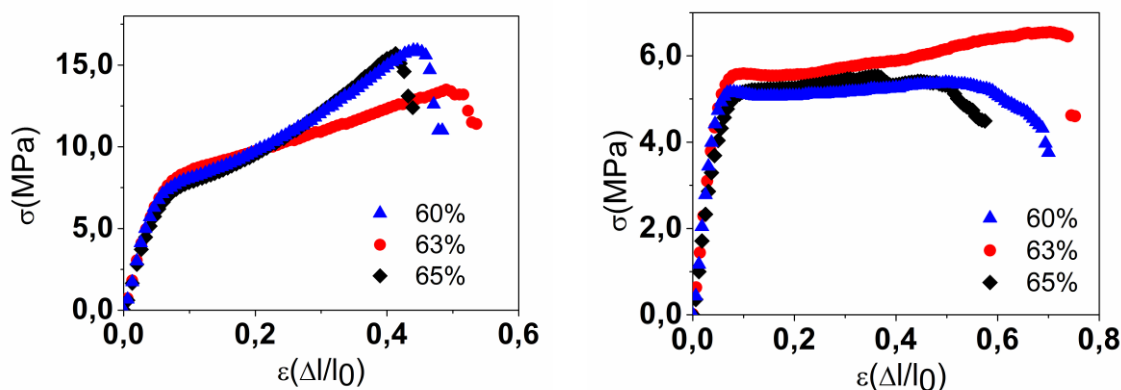


Figura 3.6 – Variação das propriedades mecânicas de filmes produzidos a partir de soluções com diferentes concentrações em HPC. A temperatura envolvente foi fixada em 23°C; Azul - filmes preparados a partir de solução com 60% de concentração em HPC; Vermelho - filmes preparados a partir de solução com 60% de concentração em HPC; Preto - filmes preparados a partir de solução com 65% de concentração em HPC; À esquerda filmes com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção; À direita, filmes com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção.

As tabelas 1 e 2 representam os resultados quantitativos das propriedades mecânicas das amostras. O módulo de Young e a tensão de cedência são aproximadamente da mesma ordem de grandeza independentemente da concentração inicial em HPC. A pequena discrepância entre os valores de módulo de Young e de tensão de cedência obtidos para os filmes com 63% w/w concentração em HPC e as restantes amostras pode ser explicada pelo facto destas terem sido testadas num dia diferente porque as propriedades mecânicas destes filmes é substancialmente influenciada pelas condições de temperatura (explicado adiante) e humidade (não foi possível de ser controlada). A humidade influencia fortemente as propriedades mecânicas. O seu aumento leva ao inchamento das moléculas na estrutura, provocando assim uma diminuição do parâmetro de ordem, o que leva ao amolecimento dos filmes. Podemos encontrar valores de módulo de Young de 263 ± 39 MPa para os filmes com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção, e de 140 ± 9 MPa para os filmes com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção. A discrepância entre os valores da literatura e os valores obtidos neste trabalho são precisamente explicados pelo método de secagem dos filmes (ambiente com 20% de humidade na literatura e ambiente sem controlo da humidade no nosso caso), e consequente humidade a que os filmes se encontram.

Tabela 1-Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, para amostras com a direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção.

	60%			63%			65%		
σ_y (MPa)	7,1	±	0,4	8,4	±	0,2	7,4	±	0,1
UTS (MPa)	16,4	±	1,9	15,0	±	0,8	18,1	±	0,9
E (MPa)	148,0	±	8,6	141,3	±	14,3	142,2	±	6,4
ϵ_{Tot}	0,6	±	0,1	0,8	±	0,1	0,6	±	0,1
$\epsilon_{Uniforme}$	0,5	±	0,1	0,6	±	0,1	0,5	±	0,1

Tabela 2 - Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, para amostras com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção.

	60%			63%			65%		
σ_y (MPa)	5,0	±	0,6	5,5	±	0,5	5,0	±	0,5
UTS (MPa)	5,7	±	0,9	6,7	±	0,9	5,9	±	0,5
E (MPa)	107,5	±	9,2	101,5	±	19,8	90,0	±	11,4
ϵ_{Tot}	0,9	±	0,2	0,9	±	0,2	0,7	±	0,1
$\epsilon_{Uniforme}$	0,7	±	0,2	0,7	±	0,2	0,5	±	0,1

Existem outros métodos de obtenção de mesofases líquidas cristalinas baseadas em HPC. J. Wang e M. M. Labes no seu estudo obtiveram mesofase de cristal líquido ao dissolver HPC em ácido acético. A concentração de HPC usada pelos autores foi de 37% w/w. Após a homogeneização da solução, os filmes foram preparados usando um aplicador de filmes automático. Posteriormente, várias amostras (13 mm x 3 mm) foram preparadas com o seu lado maior paralelo ou perpendicular relativamente à direcção de cisalhamento e traccionadas. Os resultados revelaram um módulo de Young entre 16,43 kgf.mm⁻² e 25,19 kgf.mm⁻² (161,08 MPa e 246,46 MPa) e uma tensão de cedência entre 0,51 kgf.mm⁻² e 1,12 kgf.mm⁻² (5,00 MPa e 10,98 MPa) para as amostras com direcção longa paralela à direcção de cisalhamento. O módulo de Young e tensão de cedência obtidos para os filmes com a direcção longa perpendicular à direcção de cisalhamento foram entre 4,80 kgf.mm⁻² e 14,48 kgf.mm⁻² (47,06 MPa e 141,96 MPa) e entre 0,08 kgf.mm⁻² e 0,16 kgf.mm⁻² (0,78 MPa e 1,57 MPa) respectivamente [25]. Os nossos resultados revelaram um módulo de Young entre 141,25±14,29MPa e 148,00±8,63 MPa e uma tensão de cedência entre 7,09±0,37 MPa e 8,40±0,21 MPa para as amostras com a direcção de cisalhamento paralela ao lado maior do filme e módulo de Young entre 90,00±11,38 MPa e 107,55±9,19 MPa e tensão de cedência entre 5,00±0,54 MPa e 5,50±0,47 MPa para amostras com a direcção de cisalhamento perpendicular ao comprimento do lado maior do filme. Como se pode observar os resultados são da mesma ordem de grandeza. A única excepção é a tensão de cedência das amostras com o lado comprido perpendicular à direcção de cisalhamento, que aparenta ser um valor demasiado baixo no caso da literatura (acreditamos que os nossos resultados sejam mais precisos, pois efectuamos diversos testes com os filmes com essa direcção de cisalhamento específica, e os resultados obtidos foram sempre na ordem de 5,00 MPa). Neste caso os autores não especificam o método de secagem dos filmes, o que nos leva a crer que tenha sido em condições ambientais, tal como os filmes preparados por nós, justificando assim a discrepância entre os valores de módulo de Young e tensão de cedência entre os nossos filmes, e os filmes secos num ambiente de humidade controlada. Disto podemos também concluir que filmes de HPC produzidos de variadas formas podem revelar propriedades mecânicas semelhantes.

Por fim, após a análise dos resultados obtidos podemos concluir que para esta gama de concentrações, as propriedades mecânicas dos filmes são praticamente constantes.

3.3.2 Taxa de cisalhamento

Como a concentração inicial em HPC praticamente não afecta as propriedades mecânicas finais dos filmes, a solução com 60% de concentração em HPC foi escolhida para testar diferentes velocidades de cisalhamento na preparação dos filmes. A velocidade V_2 é elevada, tal como a viscosidade das soluções, torna complicado produzir filmes uniformes, pelo que a solução menos concentrada (consequentemente menos viscosa) foi escolhida para maximizar a uniformidade do nosso produto final.

Como já foi mencionado a direcção de cisalhamento é crucial para o comportamento mecânico de filmes de HPC. Velocidades inferiores de cisalhamento implicam uma orientação molecular mais baixa. Isto é explicado pelo facto das moléculas terem tempo de enovelar para um estado de energia mais baixo. Por sua vez, uma maior velocidade de cisalhamento não permite a reorganização das moléculas, o que resulta numa maior orientação molecular. Assim, o expectável é obter módulo de Young e tensão de cedência superiores em filmes cuja preparação tenha sido efectuada a uma velocidade de cisalhamento superior.

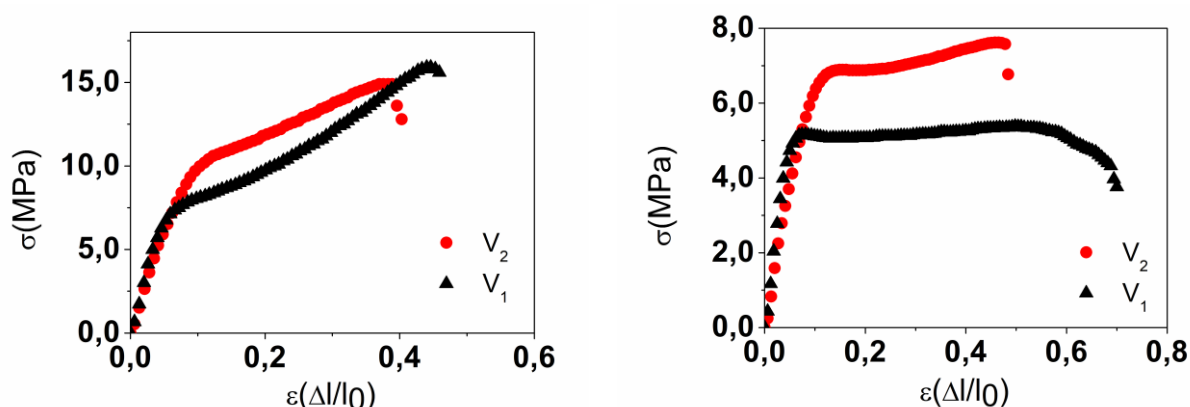


Figura 3.7- Variação de propriedades mecânicas das amostras em função da taxa de cisalhamento na preparação dos filmes; Filmes com 60% w/w de concentração em HPC foram usados. A temperatura envolvente foi fixada em 23°C; Preto - V_1 (0,12 mm.s⁻¹). Vermelho - V_2 (1,42 mm.s⁻¹); À esquerda amostras com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção; À direita amostras com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção

A Figura 3.7 representa curvas típicas de tracção de filmes com direcção de cisalhamento paralela e perpendicular à direcção de tracção, produzidos a diferentes velocidades de cisalhamento (0,12 mm.s⁻¹ e 1,42 mm.s⁻¹). Como é possível observar pela figura, para uma maior velocidade de cisalhamento aquando da formação do filme, as amostras tendem a demonstrar um comportamento mais frágil. Contrariamente, para as velocidades de cisalhamento mais baixas, as amostras tendem a ter um comportamento mais dúctil. A tabela seguinte descreve quantitativamente as propriedades mecânicas das amostras produzidas a duas diferentes velocidades de cisalhamento:

Tabela 3 - Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, para amostras com direcção de cisalhamento paralela e perpendicular à direcção de tracção, produzidos a duas taxas de cisalhamento distintas (V_1 : 0,12 mm.s⁻¹ e V_2 : 1,42 mm.s⁻¹); Filmes com 60% w/w de concentração em HPC foram usados.

	Paralelo V_1	Paralelo V_2	Perpendicular V_1	Perpendicular V_2
σ_y (MPa)	7,1 ± 0,4	10,2 ± 0,4	5,0 ± 0,6	7,9 ± 0,2
UTS (MPa)	16,4 ± 1,9	15,4 ± 0,8	5,7 ± 0,9	9,0 ± 0,9
E (MPa)	148,0 ± 8,6	127,7 ± 6,0	107,6 ± 9,2	95,6 ± 14,9
ϵ_{Tot}	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,6 ± 0,1
$\epsilon_{Uniforme}$	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,1

Como se pode observar pela Tabela 3 A concordância dos resultados permite concluir que as propriedades mecânicas dos filmes podem ser controladas, controlando a velocidade de cisalhamento aquando da formação dos mesmos.

3.3.3 Temperatura

As propriedades mecânicas dos polímeros são extremamente influenciáveis pela temperatura ambiente. Os polímeros sofrem um amolecimento gradual com o aumento da temperatura, que causa o enfraquecimento das ligações secundárias entre as cadeias poliméricas, o que no final resulta em menor resistência mecânica.

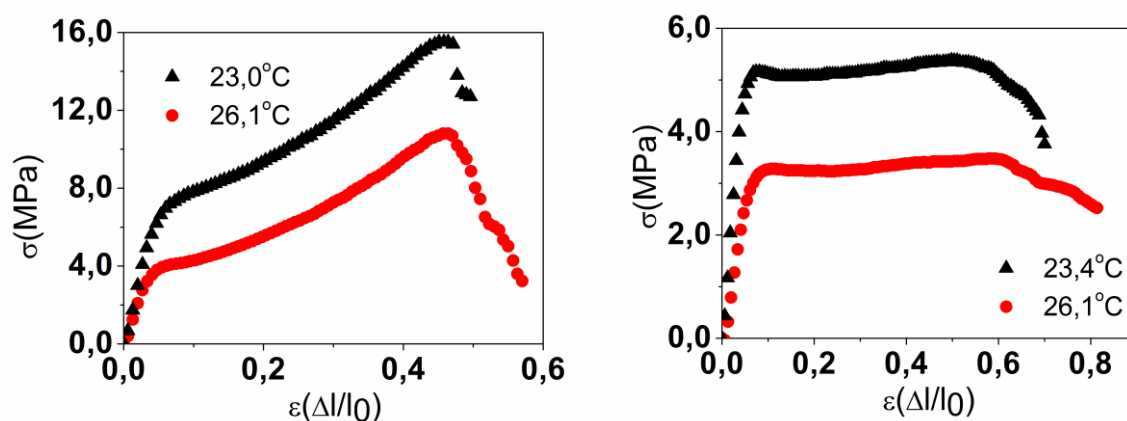


Figura 3.8 - Variação das propriedades mecânicas em função da temperatura envolvente; Vermelho – Temperatura mais elevada; Preto - Temperatura mais baixa; Filmes com 60% w/w de concentração em HPC foram usados; À esquerda amostras com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção; À direita amostras com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção.

A Figura 3.8 representa curvas de tracção de amostras exactamente iguais, mas em condições de temperatura ambiente distintas. O resultado revela o quão drasticamente as propriedades mecânicas dos polímeros são influenciadas pela temperatura. Os triângulos pretos representam o comportamento mecânico de filmes testado a uma temperatura controlada de 26,1°C para ambos os filmes com direcção de cisalhamento paralela e perpendicular à direcção de tracção. Os pontos vermelhos representam comportamento mecânico de filmes testados a uma temperatura controlada

de 23,0°C no caso dos filmes com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção, e 23,4°C no caso de filmes com a direcção do cisalhamento perpendicular à direcção de tracção (esta diferença é explicada pela incapacidade de manter a sala a uma temperatura constante durante o tempo necessário para efectuar os ensaios). A tabela seguinte representa quantitativamente os resultados obtidos para as amostras testadas a diferentes temperaturas:

Tabela 4 - Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, para amostras com direcção de cisalhamento paralela e perpendicular à direcção de tracção, traccionados a duas temperaturas distintas; Filmes com 60% w/w de concentração em HPC foram usados.

	Paralelo 23.0°C	Paralelo 26.1°C	Perpendicular 23.4°C	Perpendicular 26.1°C
σ_y (MPa)	7,1 ± 0,4	3,9 ± 0,4	5,1 ± 0,6	3,2 ± 0,2
UTS (MPa)	16,4 ± 1,9	11,5 ± 1,1	5,7 ± 0,9	3,7 ± 0,3
E (MPa)	148,0 ± 8,6	94,7 ± 6,1	107,6 ± 9,2	68,0 ± 5,1
ϵ_{Tot}	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,1 ± 0,3
$\epsilon_{Uniforme}$	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,3

Como se pode observar, quer o módulo de Young quer a tensão de cedência aumentam substancialmente aquando de uma mudança de temperatura de apenas 3°C. Assim podemos concluir que a temperatura terá de ser altamente controlada nas futuras aplicações destes filmes, de modo a evitar problemas inesperados.

3.3.4 Anisotropia dos filmes

Já demonstramos que diferentes direcções de cisalhamento das amostras resultam em diferentes direcções de dobra dos filmes., contudo, as propriedades mecânicas dos filmes são distintas para as diversas direcções de cisalhamento.

A Figura 3.9 representa o comportamento mecânico de amostras com diferentes direcções de cisalhamento relativamente à direcção de tracção, nomeadamente 0°, 30°, 45°, 60° e 90°. Estas direcções foram obtidas cortando o filme segundo diversos ângulos.

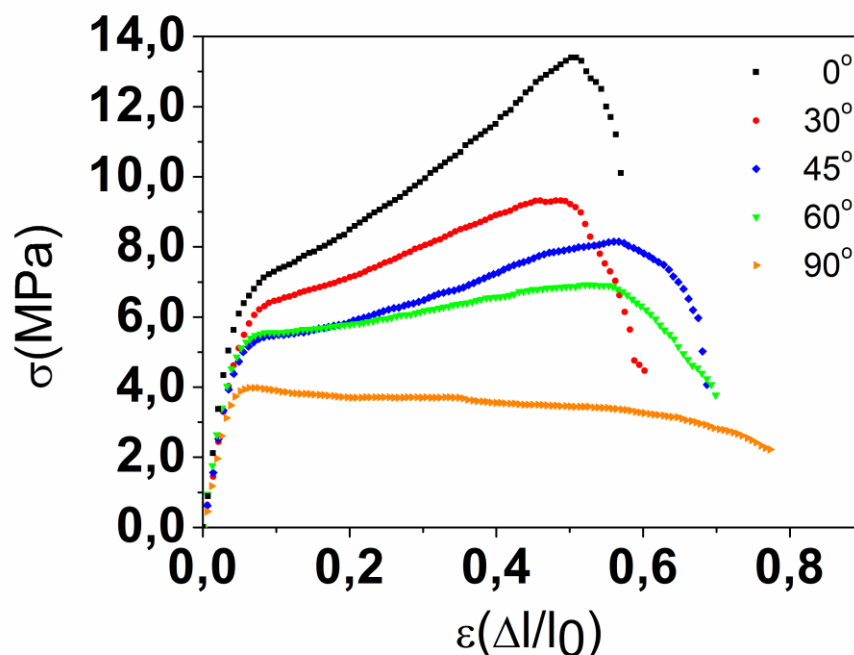


Figura 3.9 – Propriedades mecânicas das mostras em função da sua direcção de cisalhamento relativamente à direcção de tracção; Filmes com 63% w/w de concentração em HPC foram usados; A temperatura envolvente foi fixada nos 22°C.

A direcção de cisalhamento relativamente à direcção de tracção tem um papel importante nas propriedades mecânicas dos filmes. Quanto mais perto esta for de ser coincidente com a direcção de tracção, mais frágil será o comportamento demonstrado pelos filmes. Sendo assim, os filmes com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção devem apresentar o maior módulo de Young e tensão de cedência mas apresentando a menor extensão, seguido de filmes cuja direcção de cisalhamento faz um ângulo de 30° em relação à direcção de tracção, seguido de 45°, 60° e por fim, filmes com direcção de cisalhamento perpendicular à direcção de tracção, com o mais baixo módulo de Young e tensão de cedência, contudo com a maior extensão. Os resultados obtidos (Figura 3.9) são perfeitamente coerentes com a tendência acima descrita. A tabela seguinte resume quantitativamente as propriedades mecânicas dos filmes com diferentes direcção de cisalhamento:

Tabela 5 - Resultados quantitativos de Tensão de cedência, Resistência à tracção e Módulo de Young, representados em MPa, juntamente com a extensão total e uniforme, em função da direcção de cisalhamento em relação à direcção de tracção; Filmes com 63% w/w de concentração em HPC foram usados. A temperatura envolvente foi fixada nos 22°C

	0° (Paralelo)	30°	45°	60°	90° (Perpendicular)
σ_y (MPa)	6,6 ± 0,7	6,2 ± 0,5	5,3 ± 0,4	5,4 ± 0,3	3,9 ± 0,2
UTS(MPa)	14,1 ± 0,8	9,5 ± 0,3	8,4 ± 0,8	7,0 ± 0,6	4,0 ± 0,3
E(MPa)	148,2 ± 8,1	126,5 ± 11,2	118,5 ± 4,5	108,0 ± 9,6	97,7 ± 5,3
ϵ_{Tot}	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1
$\epsilon_{Uniforme}$	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1

Como se pode observar a tendência é evidente, quer o módulo de Young, quer a tensão de cedência decrescem, enquanto a extensão aumenta se abordarmos os resultados de 0° para 90°. A única exceção à regra é a tensão de cedência entre os 45° e 60°, mas mesmo neste caso os resultados são perfeitamente aceitáveis e encontram-se dentro dos limites de erro.

3.4 Modelos teóricos

É possível descrever o comportamento visco elástico por modelos mecânicos constituídos por molas (obedecem à lei de Hook) e amortecedores (obedecem a lei de Newton).

Os modelos mais simples que podem ser considerados são o modelo de Voigt (mola e amortecedor em associação em paralelo) e Maxwell (mola e amortecedor em associação em série). Modelos mais complexos podem ser considerados, pela adição de molas ou amortecedores aos modelos anteriormente descritos.

Antes de proceder à explicação das expressões que descrevem os modelos acima mencionados, é importante de sublinhar o seguinte:

- a) A expressão matemática que descreve o comportamento mecânico da mola é: $\sigma = E\varepsilon$ e o comportamento mecânico do amortecedor é: $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$.
- b) No caso de associação em paralelo a deformação de cada elemento é a mesma, que corresponde a deformação total do modelo, enquanto a tensão é distribuída pelos elementos. Assim a tensão aplicada a todo o modelo, será a soma das tensões aplicadas a cada elemento. Matematicamente: $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$ e $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n$.
- c) No caso da associação em série a tensão de cada elemento é a mesma, que corresponde à tensão total do modelo, enquanto a deformação é distribuída pelos elementos. Assim a deformação total do modelo será a soma das deformações de cada elemento. Matematicamente: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n$ e $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_n$.

Normalmente os materiais podem ser sujeitos a várias experiências de testes mecânicos, tais como tensão constante, deformação constante, carga constante, ou a experiência que nós utilizamos, taxa de deformação constante.

. Neste caso temos: $\varepsilon = \varepsilon' t$; $\frac{d\varepsilon}{dt} = \varepsilon'$ e $\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = 0$.

As diferentes respostas dos modelos são deduzidas pela integração de equações diferenciais que descrevem o comportamento do modelo, considerando o tipo de teste escolhido.

3.4.1 Modelo de Maxwell

Como explicado anteriormente, o modelo de Maxwell consiste numa mola e um amortecedor associados em série. Se considerarmos a mola o elemento 1 e o amortecedor é o elemento 2, vem:

$$\sigma_1 = E \varepsilon_1 ; \sigma_2 = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = E \frac{d\varepsilon_1}{dt} ; \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

Equação diferencial que descreve o modelo: $\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$

No caso da taxa de deformação constante, a solução da equação é a seguinte:

$$\sigma = \varepsilon' \eta + C \left(\exp\left(\frac{-E}{\eta} t\right) \right)$$

Ao considerar que no momento inicial $\sigma = 0$, podemos concluir que a constante de integração é: $C = -\varepsilon' \eta$ e a solução final é a seguinte:

$$\sigma = \varepsilon' \eta \left(1 - \exp\left(\frac{-E}{\eta} t\right) \right) \quad (2)$$

3.4.2 Modelo de Voigt

Como descrito anteriormente, o modelo de Maxwell consiste na associação da mola e amortecedor em paralelo. Como referido acima, a tensão total é a soma das tensões de ambos os elementos. A equação característica do modelo:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Se adaptarmos a equação e $\varepsilon = \varepsilon' t$ e $\frac{d\varepsilon}{dt} = \varepsilon'$ Obtemos a solução final:

$$\sigma = E\varepsilon' t + \eta\varepsilon' \quad (3)$$

Modelos com só dois elementos na maioria dos casos não descrevem totalmente o comportamento do sistema, sendo necessário três ou mais elementos. Contudo os modelos com mais elementos são bastante mais difíceis de analisar, mas na maior parte dos casos estes modelos ajustam bem o comportamento das amostras.

3.4.3 Modelos mais complexos

Quatro grupos diferentes podem surgir ao adicionar que uma mola quer amortecedor a um dos modelos previamente descritos.

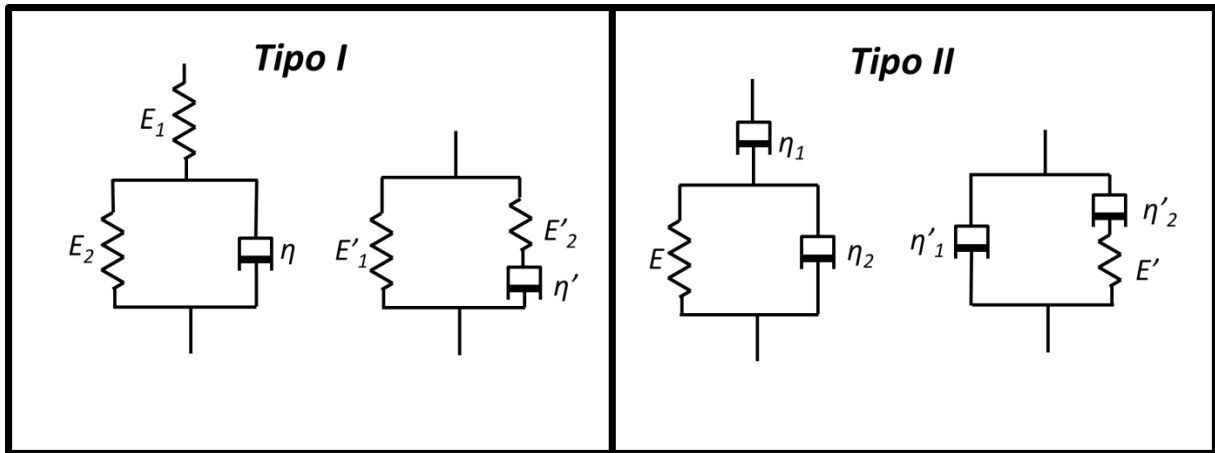


Figura 3.10 – Vários tipos de modelos resultantes da adição de um elemento extra ao modelo de Voigt ou Maxwell

Podíamos descrever o comportamento de toda a gama de modelos assim resultantes, mas para a experiência de taxa de deformação constante, o modelo que melhor ajusta ao comportamento do filme é o modelo Tipo II, e a expressão que define o mesmo é a seguinte:

$$\sigma = \frac{q_0 \varepsilon'}{p_0} + C \exp(-p_0 t)$$

Onde $p_0 = \frac{E}{\eta_1 + \eta_2}$ e $q_0 = \frac{E \eta_1}{\eta_1 + \eta_2}$

Uma vez mais, para $t = 0$, $\sigma = 0$ vem: $C = -\frac{q_0 \varepsilon'}{p_0}$ e a solução final é:

$$\sigma = \frac{q_0 \varepsilon'}{p_0} (1 - \exp(-p_0 t)) \quad (4) \quad [29]$$

3.4.4 Resultados experimentais vs modelos teóricos

Para ambos os modelos “Maxwell” e Tipo II, os parâmetros de ajuste foram determinados utilizando a função “fminsearch” do MatLAB. Esta função consegue modelar expressões do seguinte tipo:

$$y = a_0 (1 - e^{-a_1 x}) \quad (5)$$

Determinando os valores de a_0 e a_1 . A adaptação dos modelos à expressão (5) é a seguinte:

Maxwel: $y = \sigma$; $a_0 = \varepsilon' \eta$; $a_1 = \frac{E}{\eta}$; $x = t$

Tipo II: $y = \sigma$; $a_0 = \varepsilon' \eta_1$; $a_1 = \frac{E}{\eta_1 + \eta_2}$; $x = t$

Para o modelo “Voigt” os parâmetros de ajuste foram determinados usando a função de ajuste linear (regressão linear com mínimos quadrados). Esta função consegue modelar expressões do seguinte tipo:

$$y = a_1x + a_0 \quad (6)$$

Determinando os valores de a_0 e a_1 . A adaptação dos modelos à expressão (6) é a seguinte:

$$y = \sigma; \quad a_0 = \eta\varepsilon'; \quad a_1 = E\varepsilon'; \quad x = t$$

Para o ajuste dos modelos teóricos foram utilizados pontos experimentais dos filmes com 63% w/w de concentração em HPC, com direcção de cisalhamento paralela à direcção de tracção.

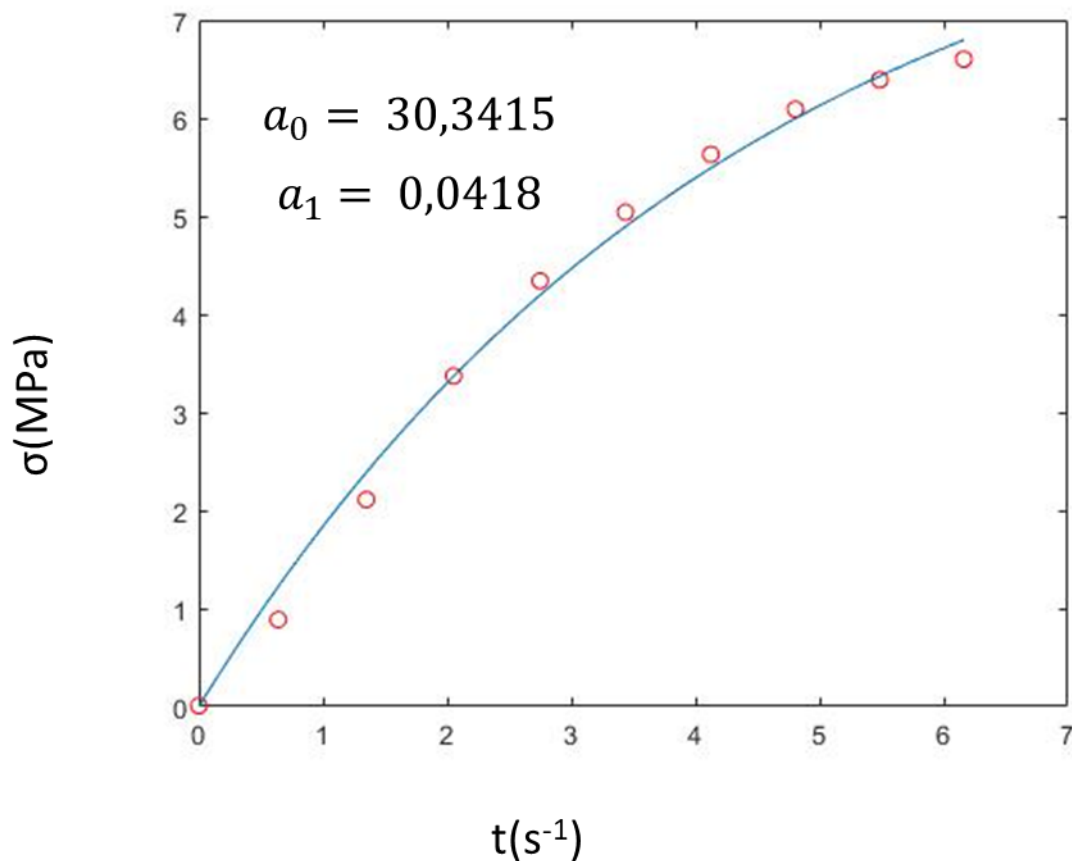


Figura 3.11 – Modelação do modelo de Maxwell e Tipo II através do ajuste de uma equação exponencial dos pontos experimentais utilizando MatLAB; filmes com direcção de cisalhamento paralela relativamente ao lado maior do filme

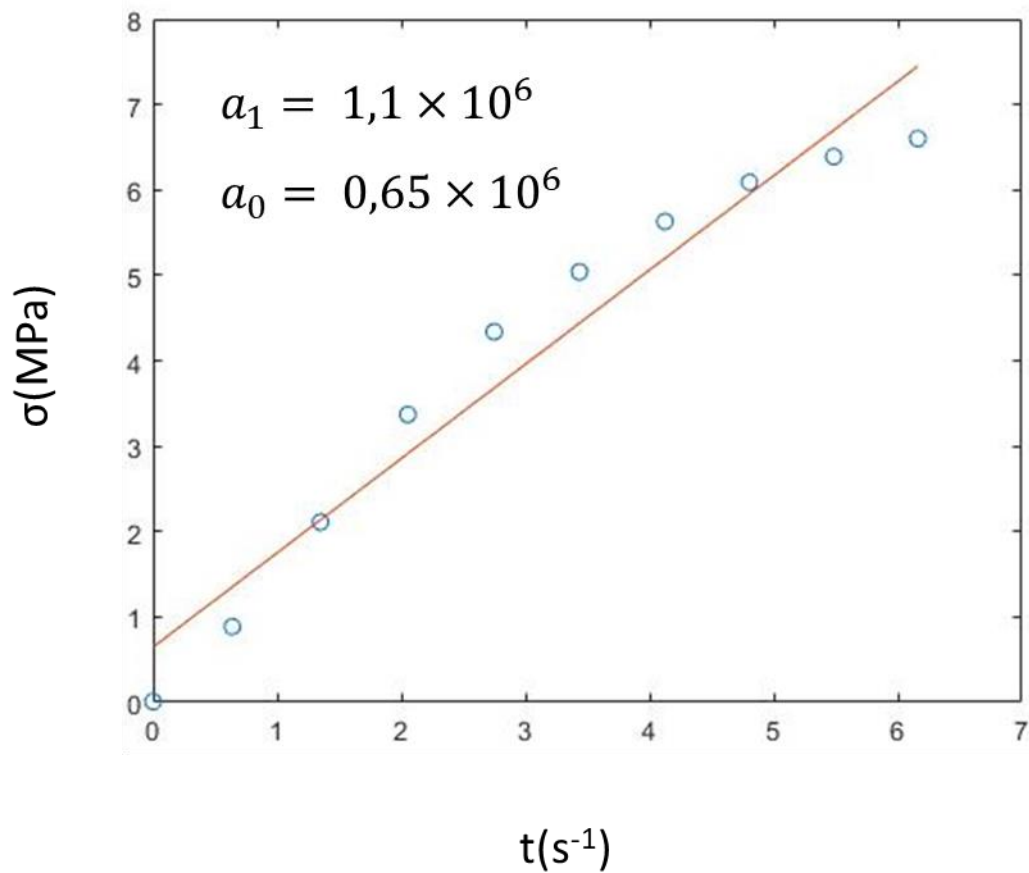


Figura 3.12 - Modelação do modelo de Voigt através do ajuste linear dos pontos experimentais utilizando MatLAB; filmes com direcção de cisalhamento paralela ao lado maior do filme

Como é possível observar pela Figura 3.11 e Figura 3.12, os modelos de Maxwell e Tipo II, providenciam uma modelação mais adequada do que o modelo de Voigt. Indicando um comportamento viscoelástico complexo entre o líquido e o sólido.

4 Conclusões e perspectivas futuras

Até agora foi provado que os filmes de HPC possuem a capacidade de encurvar em torno de um eixo perpendicular ou paralelo relativamente a um dos lados em que foi cortado o filme. O presente trabalho mostra que os filmes de HPC podem encurvar em qualquer direcção relativamente a um dos lados do filme, bastando escolher a direcção de corte relativamente ao cisalhamento imposto na preparação do filme.

Apesar da resposta interessante revelada pelos filmes quando sujeitos a um gradiente de humidade, estes revelaram ser bastante frágeis, e facilmente solúveis em água. No futuro, filmes de HPC com aditivos que possam melhorar as suas propriedades mecânicas e reduzir a sua solubilidade em água devem ser estudados de forma a otimizar o sistema.

No futuro espirais de pequenas dimensões podem ser testadas de forma a conseguir obter a desejada resposta 3D que se mostrou promissora considerando os resultados preliminares deste trabalho.

Os filmes com orientação circular também revelaram um comportamento bastante interessante de obtenção de estruturas 3D a partir de filmes 2D, sem ser necessário qualquer tipo de colagem. No futuro será interessante otimizar o processo de fabricação destes filmes de forma a maximizar a sua resposta à humidade.

Uma vez que os filmes com orientação circular são agora uma realidade, filmes com orientação concêntrica devem ser considerados como o próximo passo. Estes filmes poderiam facilitar o processo de corte, reduzindo a complexidade de geometrias necessária para produzir estruturas 3D a partir de filmes planos.

Por fim, a resposta a um gradiente de humidade dos filmes de HPC produzidos a partir de soluções em ácido acético poderá ser estudada uma vez que estes sistemas também originam a formação de fases líquidas cristalinas para o valor inferior da concentração crítica.

5 Referências

- [1] Klemm D, Heublein B, Fink HP, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2005;44:3358–3393.
- [2] Kent R, Stephens R, Westland J. Bacterial Cellulose Fiber Provides An Alternative For Thickening And Coating. *Food Technol.* 1991;45:108–108.
- [3] Czaja WK, Young DJ, Kawecki M, et al. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules.* 2007;8:1–12.
- [4] Geng Y, Almeida PL, Fernandes SN, et al. A cellulose liquid crystal motor: a steam engine of the second kind. *Sci. Rep.* [Internet]. 2013;3:1028. Available from: <http://www.nature.com/articles/srep01028>.
- [5] Okahisa Y, Yoshida A, Miyaguchi S, et al. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Compos. Sci. Technol.* [Internet]. 2009;69:1958–1961. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.04.017>.
- [6] Barthe N, Baquey C. Cellulose phosphates as biomaterials. In vivo biocompatibility studies. 2002;23:971–980. Available from: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=11791931.
- [7] Talukdar MM, Michoel A, Rombaut P, et al. Comparative study on xanthan gum and hydroxypropylmethyl cellulose as matrices for controlled-release drug delivery I. Compaction and in vitro drug release behaviour. *Int. J. Pharm.* 1996;129:233–241.
- [8] Shirgholami MA, Shateri Khalil-Abad M, Khajavi R, et al. Fabrication of superhydrophobic polymethylsilsesquioxane nanostructures on cotton textiles by a solution-immersion process. *J. Colloid Interface Sci.* [Internet]. 2011;359:530–535. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.031>.
- [9] Baptista AC, Martins JI, Fortunato E, et al. Thin and flexible bio-batteries made of electrospun cellulose-based membranes. *Biosens. Bioelectron.* [Internet]. 2011;26:2742–2745. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2010.09.055>.
- [10] Iguchi M, Yamanaka S, Budhiono A. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature’s arts. *J. Mater. Sci.* [Internet]. 2000;35:261–270. Available from: <https://books.google.pt/books?id=dMzGyWs3GKcC>.
- [11] Godinho MH, Pieranski P, Sotta P. Hygroscopic study of hydroxypropylcellulose: Structure and strain-induced birefringence of capillary bridges. *Eur. Phys. J. E.* 2016;39:89-103.
- [12] Kamita G, Frka-Petesic B, Allard A, et al. Biocompatible and Sustainable Optical Strain Sensors for Large-Area Applications. *Adv. Opt. Mater.* 2016;4:1950–1954.
- [13] Martins AF. Os cristais líquidos. *Colóquio / Ciências.* 1991;7:3-25.
- [14] de Gennes PG, Prost J. *The Physics of Liquid Crystals* [Internet]. Clarendon Press; 1995. Available from: <https://books.google.pt/books?id=0Nw-dzWz5agC>.

- [15] Dierking I. Textures of Liquid Crystals [Internet]. Wiley-VCH; 2003. Available from: <https://books.google.pt/books?id=p-0xdzDRB2kC>.
- [16] Collings PJ, Hird M. Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics [Internet]. CRC Press; 2017. Available from: <https://books.google.pt/books?id=flcODwAAQBAJ>.
- [17] Hwang J, Song MH, Park B, et al. Electro-tunable optical diode based on photonic bandgap liquid-crystal heterojunctions. *Nat. Mater.* [Internet]. 2005;4:383–387. Available from: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1377>.
- [18] Godinho MH. Tese de Doutoramento - Contribuição Para o Estudo dos Polímeros Líquidos Cristalinos Derivados Da Celulose. Universidade Nova de Lisboa; 1991.
- [19] Robinson C. Liquid-crystalline structures in solutions of a polypeptide. *Trans. Faraday Soc.* [Internet]. 1956;52:571–592. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=tf9565200571>.
- [20] Robinson C. Liquid-crystalline structures in polypeptide solutions. *Tetrahedron* [Internet]. 1961;13:219–234. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004040200192215X>.
- [21] Toriumi H, Minakuchi S, Uematsu I, et al. Concentration and temperature dependence of the helical twisting power of poly(γ -benzyl L-glutamate) liquid crystals in m-cresol. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* [Internet]. 1981;19:1167–1169. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1981.180190715>.
- [22] Onogi Y, White JL, Fellers JF. Structural investigations of polymer liquid-crystalline solutions: Aromatic polyamides, hydroxy propyl cellulose, and poly(γ -benzyl-L-glutamate). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* [Internet]. 1980;18:663–682. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1980.180180401>.
- [23] Wang M, Tian X, Ras RHA, et al. Sensitive Humidity-Driven Reversible and Bidirectional Bending of Nanocellulose Thin Films as Bio-Inspired Actuation. *Adv. Mater. Interfaces* [Internet]. 2015;2:1500080. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/admi.201500080>.
- [24] Wu T, Li J, Li J, et al. A bio-inspired cellulose nanocrystal-based nanocomposite photonic film with hyper-reflection and humidity-responsive actuator properties. *J. Mater. Chem. C* [Internet]. 2016;4:9687–9696. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TC02629J>.
- [25] Wang J, Labes MM. Control of the anisotropic mechanical properties of liquid crystal polymer films by variations in their banded texture. *Macromolecules* [Internet]. 1992;25:5790–5793. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00047a034>.
- [26] Ernst B, Navard P. Band Textures in Mesomorphic (Hydroxypropyl)cellulose Solutions. *Macromolecules* [Internet]. 1989;22:1419–1422. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00193a069>.
- [27] Godinho MH, Filip D, Costa I, et al. Liquid crystalline cellulose derivative elastomer films under uniaxial strain. *Cellulose* [Internet]. 2009;16:199–205. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10570-008-9258-9>.
- [28] Godinho MH, Fonseca JG, Ribeiro AC, et al. Atomic force microscopy study of hydroxypropylcellulose films prepared from liquid crystalline aqueous solutions. *Macromolecules* [Internet]. 2002;35:5932–5936. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma0118769>.

- [29] Mainardi F, Spada G. Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* [Internet]. 2011;193:133–160. Available from: <http://www.springerlink.com/index/10.1140/epjst/e2011-01387-1>.