



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E DINÂMICO-MECÂNICA DE  
POLIURETANOS BIOCAMPATÍVEIS COM MEMÓRIA DE FORMA**

**KANANDA PEREIRA FERNANDO**

Foz do Iguaçu  
2022



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO  
(ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E DINÂMICO-MECÂNICA DE  
POLIURETANOS BIOCOMPATÍVEIS COM MEMÓRIA DE FORMA**

**KANANDA PEREIRA FERNANDO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.Dr. Heitor Ornaghi Jr.

Foz do Iguaçu  
2022

KANANDA PEREIRA FERNANDO

## **CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E DINÂMICO-MECÂNICA DE POLIURETANOS BIOCAMPATÍVEIS COM MEMÓRIA DE FORMA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Heitor Ornaghi Jr  
UNILA

---

Ma. Roberta Neves  
UFRGS

---

Prof. Dr. Rafael Drumond Mancosu  
UNILA

Foz do Iguaçu, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2022.

## TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Kananda Pereira Fernando

Curso: Engenharia de Materiais

	Tipo de Documento
(X) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	( X ) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: **CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E DINÂMICO-MECÂNICA DE POLIURETANOS BIOCMPATÍVEIS COM MEMÓRIA DE FORMA**

Nome do orientador(a): Heitor Ornaghi Jr.

Data da Defesa: 01 / 4 / 2022

### Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2022.

---

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho aos meus pais que, desde cedo, me ensinaram o valor e a importância do conhecimento.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus e ao Universo por todo o aprendizado e desenvolvimento pessoal e acadêmico que conquistei nesses anos de graduação.

Agradeço aos meus pais, Rubens e Wândila, por todos os seus esforços em prol da minha educação. Sou muito grata pelo apoio, incentivo e inspiração que encorajaram tantos passos importantes para que eu pudesse chegar até aqui.

Gratidão a todos os professores que tive, os quais contribuíram muito para o meu desenvolvimento dentro e fora de sala de aula. Em especial, agradeço ao meu professor orientador Heitor Ornaghi Jr por toda a atenção, disponibilidade e excelentes orientações para que a conclusão deste trabalho fosse possível, apesar do contexto pandêmico e do curto prazo. Agradeço também aos membros da banca examinadora Roberta Neves, Rafael Mancosu e Gislaine Ferreira pela disponibilidade e por todas as observações e considerações, as quais agregaram mais clareza e acuracidade a este trabalho.

Agradeço aos amigos mais próximos, que estiveram comigo nos bons e, principalmente, nos maus momentos. Todo o apoio e afeto foram fundamentais e eu sou profundamente grata pela amizade verdadeira e sólida que construímos. Também agradeço aos colegas e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com a minha jornada.

Por último, porém não menos importante, agradeço à UNILA por proporcionar a rica experiência da multiculturalidade em seus espaços e por trazer à luz a ótica latino-americana para a nossa educação.

*“Existem muitas hipóteses na ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas”.*

**Carl Sagan**

FERNANDO, Kananda Pereira. **CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E DINÂMICO-MECÂNICA DE POLIURETANOS BIOCMPATÍVEIS COM MEMÓRIA DE FORMA** 2022. 55 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMO

O uso de molas descartáveis de Guglielmi para procedimentos de embolização endovascular para tratamento de aneurismas intracranianos é uma alternativa às cirurgias de clipagem, à qual reduz o risco de morte dos pacientes durante a cirurgia por ser um procedimento menos invasivo. No entanto, sua utilização vem apresentando baixas taxas de sucesso devido à oclusão incompleta dos aneurismas saculares. Em busca de novas alternativas de materiais a serem utilizados em tais procedimentos, este trabalho visa caracterizar as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas de poliuretanos biocompatíveis com memória de forma para este tipo de aplicação. Este trabalho reutilizou os dados produzidos e disponibilizados por Fisher et al. no artigo "*Thermomechanical data of polyurethane shape memory polymer: Considering varying compositions*", com o intuito de complementar o trabalho realizado por Kunkel et al. no artigo "*Synthesis and characterization of bio-compatible shape memory polymers with potential applications to endovascular embolization of intracranial aneurysms*", em que amostras poliuretano foram obtidas por meio da síntese dos monômeros diisocianato de hexametileno (HDI), etilenodiamino-N,N,N',N'-tetra-2-propanol (HPED) e trietanolamina (TEA), com diferentes proporções. Após a síntese, as amostras foram submetidas a diversos ensaios. Os dados dos ensaios térmico de termogravimetria (TGA), dinâmico-mecânico (DMA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de tração foram reutilizados neste trabalho para a caracterização das propriedades das amostras com o objetivo de realizar uma interpretação da relação estrutura vs propriedade dos materiais das amostras, trazendo uma abordagem diferente da apresentada pelo trabalho já existente.

**Palavras-chave:** caracterização; polímeros com memória de forma; poliuretanos; polímeros biocompatíveis; embolização endovascular de aneurisma intracraniano.



FERNANDO, Kananda Pereira. **THERMAL, MECHANICAL AND DYNAMIC-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF BIOCOMPATIBLE POLYURETHANES WITH SHAPE MEMORY**. 2022. 55 p. Final paper (Bachelor's Degree in Materials Engineering) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## ABSTRACT

The use of disposable Guglielmi coils for endovascular embolization procedures for the treatment of intracranial aneurysms is an alternative to clipping surgery, which reduces the risk of death of patients during surgery as it is a less invasive procedure. However, its use has shown low success rates due to incomplete occlusion of saccular aneurysms. In order to find new alternative materials to be used in such procedures, this study aims to characterize the thermal, dynamic-mechanical and mechanical properties of shape memory biocompatible polyurethanes for this type of application. This study reused the data produced and made available by Fisher et al. in the article "*Thermomechanical data of polyurethane shape memory polymer: considering varying compositions*", in order to complement the work done by Kunkel et al. in the article "*Synthesis and characterization of bio-compatible shape memory polymers with potential applications to endovascular embolization of intracranial aneurysms*", in which polyurethane samples were obtained through the synthesis of hexamethylene diisocyanate (HDI), ethylenediamine-N,N,N',N'-tetra-2-propanol (HPED) and triethanolamine (TEA), with different proportions. After synthesis, the samples were subjected to several tests. Data from thermogravimetry (TGA), dynamic-mechanical (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile tests were reused in this work to characterize the properties of the samples in order to perform an interpretation of the structure versus properties of the sample materials, bringing a different approach from that presented by the existing study.

**Key words:** characterization; shape memory polymers; polyurethanes; biocompatible polymers; endovascular embolization of intracranial aneurysm.

FERNANDO, Kananda Pereira. **CARACTERIZACIÓN TÉRMICA, MECÁNICA Y DINÁMICA-MECÁNICA DE POLIURETANOS BIOCOMPATIBLES CON MEMORIA DE FORMA**. 2022. 55 p. Trabajo de Finalización de Curso (Grado en Ingeniería de Materiales) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMEN

El uso de espirales desechables de Guglielmi para procedimientos de embolización endovascular para el tratamiento de aneurismas intracraneales es una alternativa a la cirugía de clipaje, que reduce el riesgo de muerte de los pacientes durante la cirugía al ser un procedimiento menos invasivo. Sin embargo, su uso ha mostrado bajas tasas de éxito debido a la oclusión incompleta de los aneurismas saculares. En busca de nuevos materiales alternativos para ser utilizados en dichos procedimientos, este trabajo tiene como objetivo caracterizar las propiedades térmicas, dinámico-mecánicas y mecánicas de los poliuretanos biocompatibles con memoria de forma para este tipo de aplicación. Este trabajo reutilizó los datos producidos y puestos a disposición por Fisher et al. en el artículo "*Termomecánica de datos del polímero con memoria de forma de poliuretano: considerando composiciones variables*", con la intención de complementar el trabajo realizado por Kunkel et al. en el artículo "*Síntesis y caracterización de polímeros con memoria de forma biocompatibles con aplicaciones potenciales a la embolización endovascular de aneurismas intracraneales*", en el que se obtuvieron muestras de poliuretano mediante la síntesis de hexametildisocianato (HDI), etilendiamina-N,N,N monómeros', N'-tetra-2-propanol (HPED) y trietanolamina (TEA), en diferentes proporciones. Después de la síntesis, las muestras se sometieron a varias pruebas. En este trabajo se reutilizaron datos de termogravimetría (TGA), dinámico-mecánica (DMA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y ensayos de tracción para caracterizar las propiedades de las muestras con el fin de realizar una interpretación de la estructura vs propiedades de los materiales de la muestra, trayendo un enfoque diferente al presentado por el trabajo existente.

**Palabras clave:** caracterización; polímeros con memoria de forma; poliuretanos; polímeros biocompatibles; embolización endovascular de aneurisma intracraneal.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Representação da estrutura química básica de uma cadeia polimérica...	13
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática das estruturas moleculares linear, ramificada, com ligações cruzadas e em rede.....	14
<b>Figura 3</b> - Representação esquemática das estruturas moleculares do PEBD e do PEAD.....	15
<b>Figura 4</b> - Esquema representativo de um ciclo termomecânico do efeito de memória de forma.....	18
<b>Figura 5</b> - Esquema do mecanismo molecular do efeito de memória de forma termicamente induzido para um polímero com memória de forma.....	19
<b>Figura 6</b> - Estrutura geral de um poliuretano.....	20
<b>Figura 7</b> - Esquema da síntese convencional de um poliuretano.....	20
<b>Figura 8</b> - Representação do procedimento de embolização de aneurisma sacular intracraniano.....	22
<b>Figura 9</b> - Representação da estrutura molecular dos monômeros precursores.....	28
<b>Figura 10</b> - Esquema do equipamento e aparatos utilizados para a realização da síntese das amostras.....	30
<b>Figura 11</b> - Esquema da etapa de mistura dos monômeros com auxílio de um agitador magnético.....	31
<b>Figura 12</b> - Fluxograma da síntese dos poliuretanos.....	33
<b>Figura 13</b> - Esquema das etapas do ensaio de tempo de recuperação de forma para cada amostra mediante às temperaturas de aquecimento.....	38
<b>Figura 14</b> - Curvas obtidas pelo ensaio de TGA.....	41
<b>Figura 15</b> - Curvas obtidas pelo ensaio de DSC.....	42
<b>Figura 16</b> - Curvas obtidas pelo ensaio de DMA.....	44
<b>Figura 17</b> - Curvas da variação de $\tan(\delta)$ em função da temperatura.....	45
<b>Figura 18</b> - Curvas de tensão x deformação das amostras SMP 4 obtidas pelo ensaio de tração.....	46
<b>Figura 19</b> - Curvas de tensão x deformação das amostras obtidas pelo ensaio de tração.....	47
<b>Figura 20</b> - Curva de tensão x deformação (%) da amostra SMP 4 obtida pelo ensaio de tração cíclico.....	48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Combinação das porcentagens de monômeros precursores e intervalos de tempo de agitação da mistura para a síntese das amostras.....	29
<b>Tabela 2</b> - Taxa de aquecimento utilizada no procedimento de cura para cada amostra.....	34

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SMP	<i>Shape Memory Polymers</i>
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinila
PS	Poliestireno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
BDI	1,4- butanodiisocianato
LDI	Lisina diisocianato
IPDI	Diisocianato de isoforona
HDI	Hexametileno diisocianato
HPED	Etilenodiamino-N,N,N',N'-tetra-2-propanol
TEA	Trietanolamina
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
TGA	Termogravimetria
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DMA	Análise dinâmico-mecânica
T	Temperatura
T <sub>trans</sub>	Temperatura de transição
F	Força
d	Diâmetro
AVC	Acidente vascular cerebral
AVCI	Acidente vascular cerebral isquêmico
AVCH	Acidente vascular cerebral hemorrágico
GDC	<i>Guglielmi Detachable Coils</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
tan (δ)	Ângulo de perdas
E'	Módulo de armazenamento
E	Módulo de elasticidade

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2 DESENVOLVIMENTO</b>	<b>13</b>
2.1 POLÍMEROS	13
2.2 POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE FORMA	16
2.2.1 Mecanismo de ativação do efeito de memória de forma por indução térmica	18
2.2.2 Poliuretano	20
2.3 EMBOLIZAÇÃO ENDOVASCULAR DE ANEURISMA INTRACRANIANO	21
2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS	23
<b>3 METODOLOGIA</b>	<b>27</b>
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	27
3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	29
<b>4 CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>35</b>
4.1 ENSAIOS TÉRMICOS	35
4.2 ENSAIO DINÂMICO-MECÂNICO	35
4.3 ENSAIOS MECÂNICOS	35
4.4 QUANTIFICAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE FORMA	37
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>39</b>
5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS TÉRMICOS	39
5.2 RESULTADOS DO ENSAIO DINÂMICO-MECÂNICO	42
5.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS	45
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>49</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Polímeros com memória de forma (SMP – *shape memory polymers*) representam uma classe especial de polímeros no qual o polímero é capaz de recuperar sua forma programada quando aquecido em uma determinada faixa de temperatura. Esses materiais, em determinadas condições de temperatura e tensão na qual estejam submetidos, são capazes de memorizar uma forma temporária que pode ser revertida através de variações específicas de temperatura, entre outros estímulos físicos.

Além das suas propriedades já conhecidas como alta capacidade de deformação, baixo custo de matéria-prima e facilidade na composição dos copolímeros, os materiais poliméricos com memória de forma ainda possuem outras vantagens de utilização em comparação com outras classes de materiais como metais e cerâmicas com memória de forma. Devido às suas propriedades térmicas, podem ser processados em faixas de temperatura relativamente baixas, não demandando altas energias para realização do processamento, possui tolerância a grandes deformações com altas taxas de alongação e possibilidade de inserção de cargas para formação de material compósito de matriz polimérica. Outra propriedade importante é a de biocompatibilidade, tornando uma ótima opção para aplicações em que é demandado comportamento químico inerte e/ou biodegradável. Dentre essas aplicações na medicina, um material polimérico com memória de forma biocompatível que se destaca é o poliuretano, sendo um material que pode ser empregado em cirurgias minimamente invasivas, em que a aplicação exige uma combinação específica de propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas para que o material desempenhe sua função no corpo humano através da sua habilidade de recuperação de forma.

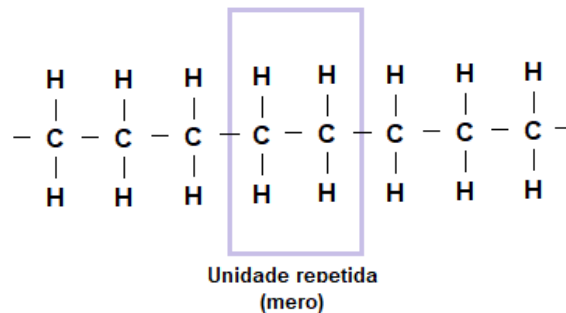
Neste presente trabalho será realizado um estudo de caso do artigo “*Synthesis and characterization of bio-compatible shape memory polymers with potential applications to endovascular embolization of intracranial aneurysms*”, com o intuito de gerar uma interpretação da relação entre a estrutura vs propriedade dos materiais complementando os resultados obtidos pelos autores, através da reutilização os dados provenientes dos ensaios mecânicos, térmicos e dinâmico-mecânicos disponibilizados por Fisher *et al.* no artigo “*Thermomechanical data of polyurethane shape memory polymer: Considering varying compositions*”.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 POLÍMEROS

Polímeros são materiais cuja cadeia principal consiste basicamente em átomos de carbono e hidrogênio unidos por meio de ligações covalentes. A unidade característica chamada de monômero, quando ligadas umas às outras, gera uma cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2010). A figura 1 mostra uma representação da estrutura química básica de uma cadeia polimérica de polietileno.

**Figura 1** - Representação da estrutura química básica de uma cadeia polimérica.



Fonte: A autora, 2022.

Os arranjos das macromoléculas no material polimérico podem variar de acordo com os tipos de monômeros utilizados e os métodos de síntese adotados, o que permite a obtenção de materiais poliméricos com diferentes estruturas moleculares (microestruturas). Dentre essas microestruturas, existem quatro tipos principais: linear, ramificada, com ligações cruzadas e em rede (CALLISTER, 2012), conforme descritos abaixo e representados na figura 2.

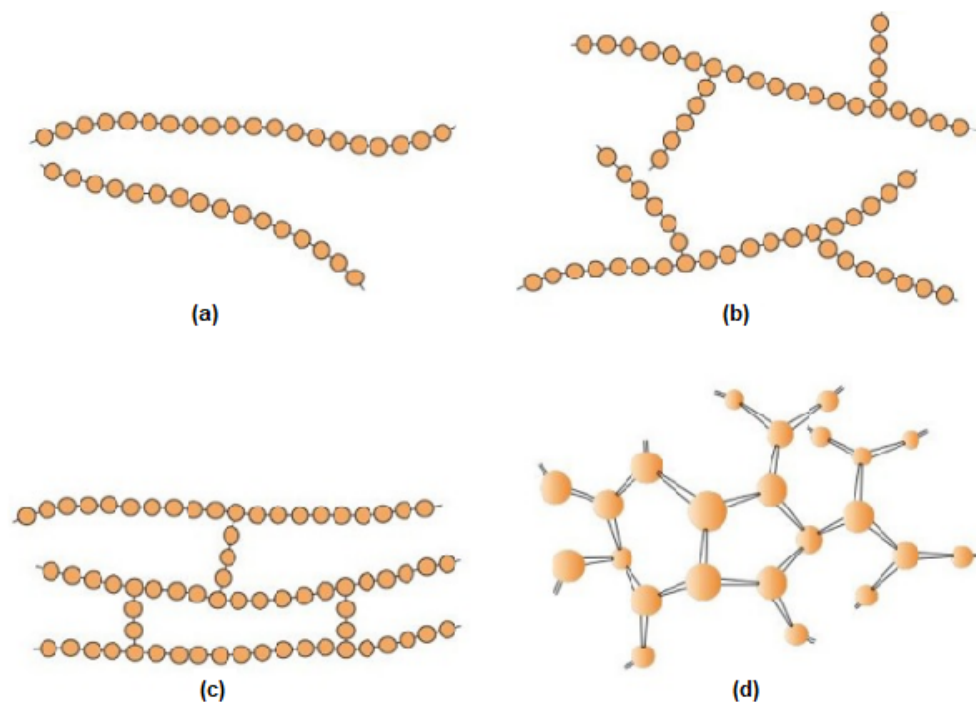
- (a) Polímeros lineares: as cadeias poliméricas são únicas e longas, sendo bastante comum haver ligações de Van der Waals e de hidrogênio entre as cadeias. Dentre os polímeros lineares podemos destacar o polietileno de alta densidade (PEAD), policloreto de vinila (PVC) e o poliestireno (PS).
- (b) Polímeros ramificados: as cadeias poliméricas mais longas são consideradas as principais, enquanto que outras cadeias poliméricas secundárias mais curtas são



ligadas na cadeia principal, formando ramificações. Estas ramificações tendem a diminuir a área de contato entre as cadeias principais e, por consequência, diminuir a massa específica do polímero, por exemplo. Um exemplo mais comum de polímero ramificado é o polietileno de baixa densidade (PEBD).

- (c) Polímeros com ligações cruzadas: este tipo de estrutura apresenta cadeias lineares interligadas em diversos pontos por outras cadeias lineares através de ligações covalentes. Exemplos desse tipo de estrutura são os elastômeros (incluindo alguns poliuretanos) e borrachas.
- (d) Polímeros em rede: polímeros com muitas ligações cruzadas, bem como monômeros com mais de três ligações covalentes ativas formam a estrutura molecular em rede. Exemplos mais comuns desse tipo de polímero são as resinas epóxi e poliuretanos.

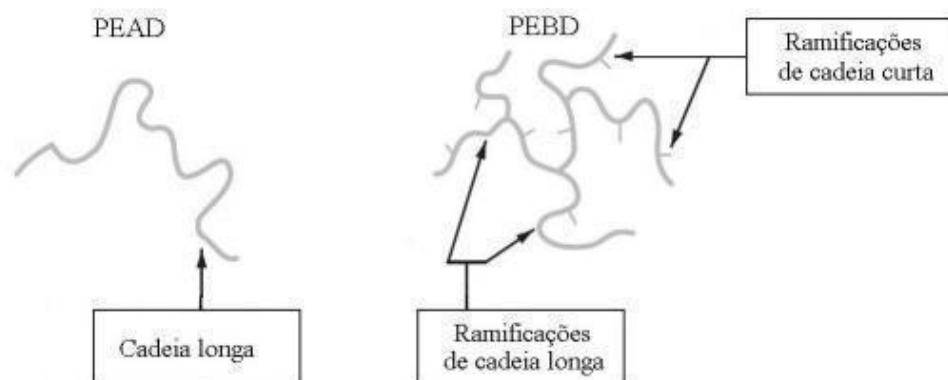
**Figura 2** - Representação esquemática das estruturas moleculares (a) linear, (b) ramificada, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Cada círculo laranja representa um monômero da cadeia polimérica.



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2012.

Além das características de estrutura molecular, existem diversos efeitos que ocorrem nas interações entre as cadeias poliméricas devido às configurações moleculares que as macromoléculas podem assumir. Tais efeitos são decorrentes das variações de posições de grupos laterais que podem se apresentar ao longo das cadeias poliméricas, adotando estados isoméricos que influenciam fortemente nas propriedades físicas dos polímeros (CALLISTER, 2012). Na figura 3 é possível observar um esquema representativo dos polímeros PEBD e PEAD, os quais se tratam de materiais com mesma composição química, porém com graus de ramificação (microestruturas) diferentes. Devido à presença de ramificações, o PEBD possui uma menor área de contato efetivo entre as cadeias principais do material, o que acarreta em um menor grau de empacotamento das cadeias poliméricas e maior emaranhamento das cadeias nas regiões amorfas, fazendo com que o PEBD seja menos cristalino e, conseqüentemente, menos denso que o PEAD. Isto corrobora para que, apesar de ambos os polímeros apresentarem a mesma composição química, existam diferenças de comportamento reológico e de propriedades entre eles, tais como, por exemplo, a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a resistência mecânica. O PEBD apresenta  $T_m$  no valor de 110 °C e resistência à tração de 24 MPa, enquanto que o PEAD apresenta  $T_m$  maior que 130 °C e resistência à tração de 43 MPa. Comparando estas diferenças de valores entre o PEBD e o PEAD é possível constatar a influência do grau de ramificação das cadeias nas propriedades que os polímeros apresentam (COUTINHO et al., 2013).

**Figura 3.** Representação esquemática das estruturas moleculares das cadeias poliméricas do PEBD (polietileno de baixa densidade) e do PEAD (polietileno de alta densidade)



Fonte: COUTINHO et al., 2013. Adaptado.

Duas das propriedades físicas mais importantes dos materiais poliméricos são as propriedades mecânicas e térmicas. Para diferentes tipos de polímeros existem comportamentos térmicos e mecânicos distintos, os quais são reflexos de um conjunto dos fatores relacionados à natureza química dos monômeros precursores, massa molecular, das configurações das cadeias, entre outros (CALLISTER, 2012). Essas características definem aspectos tais como: grau de mobilidade, grau de cristalinidade e empacotamento das cadeias poliméricas, bem como a intensidade das forças de interações química entre elas, o que acarreta as propriedades físicas do material (temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, resistência mecânica, etc), influenciando diretamente em seu comportamento (CANEVAROLO, 2010).

## 2.2 POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE FORMA

Os polímeros com memória de forma, conhecidos pela sigla SMP (do inglês *shape memory polymers*), são materiais poliméricos que possuem a capacidade de recuperar uma forma específica pré-definida. Esses materiais, assim como alguns outros materiais de outras classes, são denominados materiais com memória de forma porque, em determinadas condições de temperatura e tensão na qual estejam submetidos, são capazes de memorizar uma forma temporária que pode ser revertida através de estímulos externos (BEHL; LENDLEIN, 2007). Tais estímulos externos podem variar desde a utilização de luz, eletricidade, campo magnético, interações químicas até variação de temperatura (HU, 2014).

A estrutura química e a morfologia das macromoléculas dos polímeros são fatores fundamentais para se definir a propriedade de memória de forma dos polímeros. Dentre as variedades de tipos de polímeros, sendo termoplásticos, termorrígidos ou elastômeros, o mecanismo de ativação da memória de forma e o comportamento do polímero podem variar. Para cada característica de estrutura química e, conseqüentemente, de força de ligação entre as macromoléculas, existe uma temperatura específica que é capaz de promover a flexibilidade e movimentação das cadeias poliméricas que possibilitam o comportamento de memória de forma. Essa temperatura pode ser a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) ou a temperatura de fusão ( $T_m$ ), cujo valor depende do tipo de polímero em questão (LENDLEIN, 2002). Isto ocorre devido às características destes materiais, que são constituídos por cadeias poliméricas,

apresentando regiões chamadas cristalinas, em que as cadeias se encontram orientadas e compactadas, e regiões chamadas amorfas em que as cadeias se encontram emaranhadas (CANEVAROLO, 2010). Justamente nas regiões amorfas, quando o material polimérico com memória de forma é submetido a uma temperatura maior que a sua  $T_g$ , as cadeias poliméricas emaranhadas ganham energia suficientemente alta para permitir a movimentação, o que propicia a deformação do material mediante a uma aplicação de tensão (LENDLEIN; KELCH, 2002).

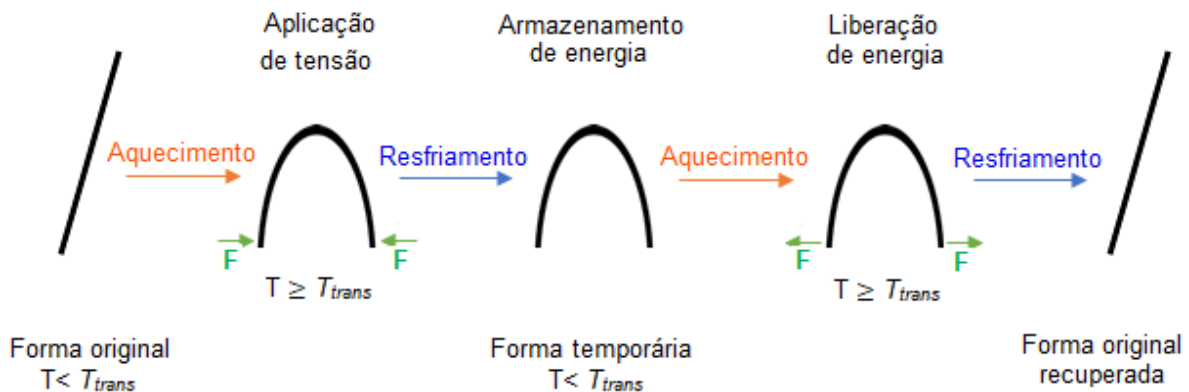
A escolha de se utilizar a temperatura  $T_g$  ou  $T_m$  para a ativação do efeito de memória de forma do SMP depende, além das características intrínsecas dos polímeros, da sua aplicação desejada. Para casos em que se almeja uma recuperação de forma mais rápida, em que é necessária uma resposta mais imediata de mudança de forma do polímero, é preferível utilizar a  $T_m$ . Em contrapartida, para algumas aplicações como as biomédicas, por exemplo, em que um movimento brusco e rápido demais pode danificar algum tecido ou prejudicar a funcionalidade do material, é mais adequado optar por utilizar a  $T_g$  como temperatura de gatilho para a recuperação de forma, pois tende a apresentar uma resposta mais lenta que a  $T_m$  (HU, 2014).

Em relação às aplicações, os polímeros com memória de forma vêm despertando cada vez mais o interesse da comunidade científica para o estudo de suas funcionalidades e vantagens de utilização em relação a outros materiais com memória de forma (MORGADO; LANTADA, 2014). Primeiramente porque, devido ao conjunto de atributos dos materiais poliméricos, tais como o baixo custo de matéria-prima, facilidade na composição dos copolímeros, alta capacidade de deformação, alta capacidade de usinagem em uma vastidão de formas e com baixas temperaturas requeridas no processamento, os materiais poliméricos são utilizados em larga escala em diversos tipos de aplicação, desde industriais à utilização doméstica (BRADY et al., 2004). Adicionalmente a isto, a propriedade de biocompatibilidade dos polímeros torna essa classe de materiais ainda mais interessante para aplicações que requerem característica química biodegradável ou inerte, revelando um grande potencial de uso em diversos setores da biomedicina (KUNKEL et al.; 2018). Dentre essas aplicações, um material polimérico com memória de forma biocompatível que se destaca é o poliuretano (PU), sendo um material que pode ser empregado em cirurgias minimamente invasivas, em que a aplicação exige uma combinação específica de propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas para que o material desempenhe sua função no corpo humano através da sua capacidade de recuperação de forma (KUNKEL et al.; 2018).

### 2.2.1 Mecanismo de ativação do efeito de memória de forma por indução térmica

A ativação do efeito de memória de forma do SMP ocorre em duas etapas: programação e recuperação. A figura 4 mostra uma representação esquemática que representa o SMP sendo submetido a variações de temperatura e de tensão para a programação de sua forma temporária, seguido da recuperação da forma original permanente, conforme detalhado a seguir (HU, 2014).

**Figura 4** - Esquema representativo de um ciclo termomecânico do efeito de memória de forma. T: temperatura;  $T_{trans}$ : Temperatura de transição; F: força aplicada.

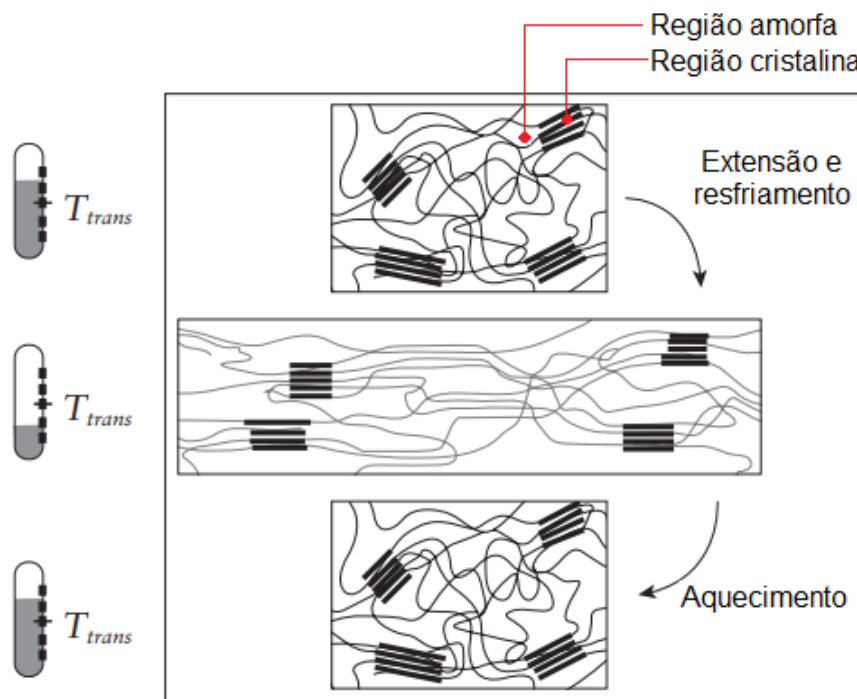


Fonte: HU, 2014. Adaptado.

Primeiramente, o SMP em sua forma original, antes de qualquer deformação, é submetido ao processo de programação. Este processo consiste em aquecer o SMP a uma temperatura maior que a temperatura de transição ( $T_{trans}$ ) para que as cadeias poliméricas possam ter mobilidade suficiente para favorecer a deformação. Então é aplicada uma tensão de deformação para moldar o material em uma forma temporária desejada, seguido do resfriamento abaixo da  $T_{trans}$  para que ocorra a manutenção da forma temporária (LENDLEIN; KELCH, 2002). Esta manutenção é obtida graças às regiões amorfas do SMP, uma vez que as cadeias poliméricas estiradas devido à deformação são resfriadas abaixo da  $T_{trans}$  e perdem a mobilidade, “congelando” a forma temporária. É importante que essa forma temporária seja estável e que seja alterada somente mediante a um estímulo específico, como uma determinada temperatura de transição ( $T_g$  ou  $T_m$ ) de gatilho para que ele recupere a sua forma original (HU, 2014).

O SMP em sua forma original (permanente), antes do processo de programação, possui tensão interna praticamente nula. As ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, que podem ser estabelecidas química ou fisicamente, são responsáveis pela recuperação da forma permanente do material (LENDLEIN; KELCH, 2002). No processo de programação da forma temporária, a aplicação de tensão sobre o material gera tensões internas, as quais acarretam em armazenamento de energia no interior do material em função da entropia e elasticidade das ligações cruzadas. Esta energia interna armazenada é mantida enquanto o SMP estiver em sua forma temporária, sendo liberada somente quando se eleva a temperatura acima da  $T_{trans}$ , desencadeando o processo de recuperação da forma original (permanente) do SMP (HU, 2014). A figura 5 a seguir ilustra o mecanismo molecular do efeito de memória de forma, em que podem ser observadas regiões cristalinas e amorfas do SMP, o comportamento termomecânico frente à variação da temperatura e aplicação de tensão.

**Figura 5** - Esquema do mecanismo molecular do efeito de memória de forma termicamente induzido para um polímero com memória de forma.  $T_{trans}$ : Temperatura de transição.

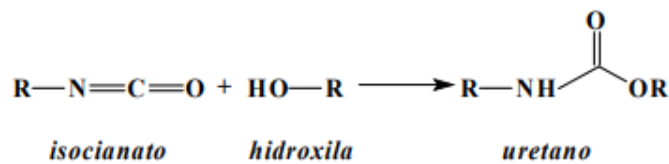


Fonte: HU, 2014. Adaptado.

### 2.2.2 Poliuretano

O poliuretano, conhecido pela sigla PU, é uma família de copolímeros sintéticos composta por grupos uretanos em suas cadeias poliméricas. Sintetizado pela primeira vez em 1937, possui aplicações diversas, sendo as mais comuns em elastômeros, espumas, tintas e adesivos (VERMETTE et al., 2001). Na figura 6, é mostrada a ligação uretânica que compõe a estrutura geral do poliuretano.

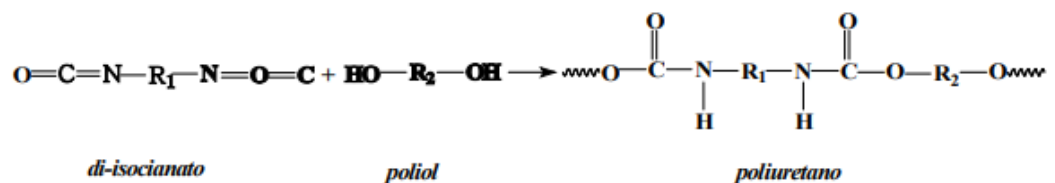
**Figura 6** - Estrutura geral de um poliuretano.



Fonte: SOARES, 2012.

Os poliuretanos são sintetizados em um processo simples de reação química entre monômeros como um di ou poliisocianato e um di ou poliálcool, gerando um padrão de ligação química que possui a fórmula geral R-N=C=O, como pode ser visto no esquema da síntese convencional de um poliuretano na figura 7. Tais polióis utilizados podem ser poliéster, poliéter, alguns polímeros naturais ou polibutadienos (CHATTOPADHYAH, 2007).

**Figura 7** - Esquema da síntese convencional de um poliuretano.



Fonte: SOARES, 2012.

Alguns fatores como o tipo de monômero selecionado, configuração das variáveis de reação, utilização facultativa de agentes de cura, agentes de expansão, catalisadores, aditivos e cargas, definem as características da estrutura química e molecular, como grau de ramificações e de ligações cruzadas, que estabelecem as propriedades do poliuretano (AYRES, 2006). Por motivos de ter composição química que pode ser facilmente adaptada e de ser passível a uma variedade de processamentos, os

poliuretanos podem apresentar propriedades químicas e físicas diversas, sendo interessantes para uma ampla gama de aplicações, o que torna este material um polímero sintético de alto desempenho (AYRES, 2006).

Para aplicações na biomedicina, uma das propriedades dos poliuretanos que se destaca é a biocompatibilidade, sendo bastante utilizados em válvulas cardíacas, órteses em tecidos ósseos, cartilagens e cateteres (GUELCHER, 2008). A biocompatibilidade permite que o material seja introduzido no corpo humano sendo aceito pelos tecidos, de forma atóxica, com comportamento bionerte ou biodegradável, dependendo do seu objetivo e período de tempo de atuação. Além desta propriedade, os poliuretanos apresentam boas propriedades termomecânicas, que são extremamente importantes para que o material possa se adaptar e desempenhar sua função adequadamente, acompanhando as movimentações e variações que ocorrem em decorrência do funcionamento do corpo humano (AYRES, 2006).

Para situações em que se deseja obter um dispositivo que deve ser instalado em algum tecido ou órgão, com um período de atuação longo, como no caso de válvulas cardíacas, o poliuretano aplicado deve apresentar características bioestáveis ou bioinertes, para que seja capaz de resistir à degradação imposta pelo organismo vivo e que possa na integridade e funcionamento duradouro. Em contrapartida, em situações em que é necessário que o material seja deteriorado, como no caso de revestimentos de fármacos a serem liberados gradualmente, é conveniente que o poliuretano apresente comportamento biodegradável, para que possa desempenhar a sua função e em seguida ser processado e eliminado do corpo humano de maneira saudável (OLIVEIRA, 2011).

Dentre os monômeros de diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos biocompatíveis, os mais comuns são: 1,4- butanodiisocianato (BDI), a lisina diisocianato (LDI), diisocianato de isoforona (IPDI) e o hexametileno diisocianato (HDI). Este último é utilizado com maior frequência em razão de sua característica atóxica e alta disponibilidade comercial (AYRES, 2006).

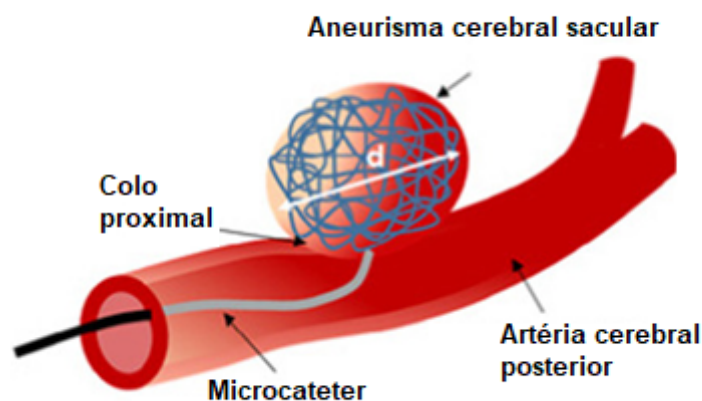
### 2.3 EMBOLIZAÇÃO ENDOVASCULAR DE ANEURISMA INTRACRANIANO

Um aneurisma intracraniano, conhecido também como aneurisma cerebral, trata-se de uma dilatação anormal de um vaso sanguíneo arterial do cérebro, o qual é causado pela pressão do próprio fluxo sanguíneo em regiões em que os vasos



sanguíneos arteriais se encontram enfraquecidos (CABRAL et al., 2009). Os aneurismas podem ser classificados de acordo com as suas características morfológicas e com o seu tamanho, existindo dois tipos: fusiforme e sacular. Este último é o mais comum e se caracteriza por uma espécie de saco, que é tecido protuberante em um vaso sanguíneo arterial, conforme pode ser observado na ilustração da figura 8. O seu tamanho é classificado em função do seu diâmetro (d), podendo variar de tamanhos pequenos ( $\leq 5$  mm) a tamanhos gigantes ( $\geq 25$  mm), sendo as variáveis tamanho, área de colo proximal e localização, aspectos importantes para se prever os riscos de ruptura do aneurisma sacular. A maioria deles são assintomáticos, sendo preocupante o seu crescimento e possibilidade de rompimento, que podem desencadear um acidente vascular cerebral (AVC) (KUNKEL et al., 2018).

**Figura 8** - Representação do procedimento de embolização de um aneurisma sacular intracraniano.



Fonte: KUNKEL et al., 2018. Adaptado.

Um acidente vascular cerebral pode ocorrer de duas formas, sendo a primeira a que ocorre por meio da obstrução de alguma artéria cerebral, causando a interrupção do fluxo sanguíneo em alguma região do cérebro, chamada de acidente vascular cerebral isquêmico (AVCI). A segunda forma, chamada de acidente vascular cerebral hemorrágico (AVCH), ocorre através do rompimento de um aneurisma, gerando o derramamento de sangue nos tecidos cerebrais. Esta segunda forma de AVC é mais letal que a primeira e pode causar muitos danos cerebrais, levando as pessoas que sofrem um AVCH a terem suas capacidades motoras e intelectuais comprometidas (CABRAL et al., 2009). Isto faz com que a comunidade científica busque encontrar formas de intervenção

cirúrgica para prevenir o rompimento dos aneurismas, aprimorando as técnicas e procedimentos, bem como encontrando materiais cada vez mais adequados para serem utilizados nesse tipo de aplicação.

Os métodos de tratamento para os aneurismas intracranianos saculares mais comuns atualmente são a clipagem e a embolização endovascular. O procedimento de clipagem foi desenvolvido há mais tempo e consiste na ideia de isolar o aneurisma sacular por meio da colocação de um clipe no colo proximal, bloqueando o fluxo sanguíneo de adentrar o aneurisma sacular e, por consequência, evitando o seu rompimento. Os principais desafios envolvidos nesse tipo de cirurgia de clipagem são a necessidade de operar uma cirurgia invasiva, com abertura do crânio do paciente e riscos de afetar as regiões adjacentes com a introdução do clipe, além de uma considerável taxa de insucesso dessas cirurgias (CABRAL et al., 2009).

Já a embolização endovascular é uma opção de cirurgia minimamente invasiva, em que a operação ocorre através da introdução de um microcateter pela artéria femoral, sendo conduzida pelo fluxo sanguíneo até o cérebro. Ao alcançar o aneurisma sacular, o microcateter ejeta molas descartáveis de Guglielmi (GDC), com o intuito de preencher todo o volume sacular do aneurisma e bloquear a circulação sanguínea, promovendo uma oclusão completa e duradoura do aneurisma. Apesar dessas vantagens que a embolização endovascular apresenta em relação à clipagem, ainda existem muitos desafios a serem vencidos para aumentar a taxa de sucesso das cirurgias, pois são relatadas situações de recorrência do aneurisma após embolia por motivos de oclusão sacular incompleta e de recanalização do aneurisma. Desta maneira, para otimizar a eficácia do tratamento de aneurismas intracranianos pelo procedimento cirúrgico de embolização endovascular, é de extrema importância o estudo e a descoberta de materiais com propriedades e funcionalidades superiores aos dos já utilizados para este tipo de aplicação (KUNKEL et. al., 2018).

## 2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

Para o estudo das propriedades de um material é necessário submetê-lo a técnicas de análises que permitam a obtenção de informações precisas sobre a mudança de propriedades dos materiais frente à variação de temperatura e solicitações mecânicas (CALLISTER, 2012). Dentre as técnicas de análises mais comuns e mais úteis

para se determinar as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas de materiais poliméricos, as que se destacam são: termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaio de tração. Através da utilização dessas técnicas para a caracterização de amostras, é possível analisar a relação entre estrutura e propriedades dos materiais (CANEVAROLO, 2003).

#### 2.4.1 Técnicas de Análise Térmicas

Para a análise térmica dos materiais poliméricos temos as técnicas de TGA e de DSC, sendo úteis para se analisar a degradação térmica de uma amostra e a variação de fluxo de calor em função da temperatura, respectivamente. Através do entendimento das curvas obtidas por estas técnicas é possível inferir as características de estrutura dos materiais analisados e as suas propriedades.

A técnica TGA nos permite obter informações sobre a estabilidade térmica do material através do comportamento das curvas obtidas no ensaio, as quais expressam a degradação térmica do material. Os parâmetros envolvidos nessa análise, tais como massa de amostra, atmosfera utilizada e taxa de aquecimento da amostra podem ser variadas, gerando curvas de resultados diferentes a serem interpretadas (CANEVAROLO, 2003).

A técnica DSC permite a obtenção de curvas que mostram a variação do fluxo de calor que ocorrem na análise com a variação da temperatura. Essas curvas podem conter picos e vales que indicam processos endotérmicos ou exotérmicos, dependendo da convenção adotada para o eixo das ordenadas, sendo possível analisar a variação de entalpia envolvida no sistema com o aquecimento ou resfriamento da amostra. Através do entendimento e interpretação dessas curvas é possível a determinação das propriedades térmicas de uma amostra, revelando sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), degradação, degradação oxidativa, cristalização, entre outros fenômenos físico-químicos (CANEVAROLO, 2003).

#### 2.4.2 Técnicas de Análise Dinâmico-Mecânica

Para a análise das propriedades viscoelásticas de amostras em função da

temperatura o ensaio de DMA é bastante útil, pois mostra os processos de relaxação do material a nível macro e microscópico, permitindo a obtenção de propriedades mais precisas que as de ensaios como o DSC, por exemplo. Este ensaio é realizado através da aplicação de uma tensão sobre o material, que pode ser senoidal, com uma determinada faixa de variação de temperatura. As curvas resultantes deste ensaio expressam o módulo de armazenamento ( $E'$ ) do material, ou seja, a sua capacidade de armazenar energia em um regime de deformação elástica e o módulo de elasticidade de perda ( $E''$ ), o qual se refere à deformação viscosa do material. Existe uma relação entre esses dois módulos conhecida como  $\tan(\delta)$ , o qual é determinado pela razão entre  $E''$  e  $E'$ , que expressa o coeficiente de amortecimento interno do material frente a uma solitação dinâmico-mecânica. Através das curvas de  $\tan(\delta)$  é possível determinar as temperaturas de transição vítrea dos materiais nas posições de intensidade máxima dos picos, sendo esses valores mais precisos que os encontrados no ensaio de DSC (CANEVAROLO, 2003).

#### 2.4.3 Técnicas de Análise Mecânica

Para analisar as propriedades mecânicas de um material, o ensaio de tração pode ser empregado. Este ensaio consiste em aplicar uma carga de tração uniaxial gradualmente sobre um corpo-de-prova de formato adequado para que seja estudado o seu comportamento de deformação frente a aplicação da tensão. O resultado deste ensaio é expresso pela curva tensão *versus* deformação, o qual permite determinar características mecânicas importantes do material analisado, tais como: módulo de elasticidade, limite de escoamento e limite de resistência à tração (CANEVAROLO, 2003).

Dependendo da carga máxima que é utilizada no ensaio, o corpo-de-prova pode vir a sofrer fratura, a qual pode ser do tipo frágil ou do tipo dúctil, a depender das características do material. Para materiais que apresentam deformação apenas em regime elástico e sofrem fratura antes de alcançarem uma deformação em regime permanente, é observado um comportamento frágil, não sendo observada alongação do corpo-de-prova ao final do ensaio, uma vez que não há deformação plástica. Em contrapartida, para materiais que apresentam deformação em regime permanente, sendo observada a alongação gradual do corpo-de-prova até a sua fratura, ocorre o comportamento dúctil. Além da classificação como frágil ou dúctil, os materiais

podem ter sua rigidez classificada como alta ou baixa a partir de comparações entre os seus módulos de elasticidade, bem como podem ter sua resistência mecânica avaliada em função dos seus limites de resistência à tração, em que quanto maior a tensão de tração que o material é capaz de resistir antes da fratura, maior a sua resistência mecânica. O ensaio de tração pode ser realizado uma única vez até a falha do material ou pode ser realizado de maneira cíclica, ou seja, em  $n$  ciclos de carga e descarga de tensão, em que a carga máxima utilizada é menor que o limite de resistência à tração do material (CANEVAROLO, 2003).

### 3 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram reutilizados os dados disponíveis do artigo *“Thermomechanical data of polyurethane shape memory polymer: Considering varying compositions”* (FISHER et al., 2020) publicados pela revista *Data in Brief*. Nesta revista, de acesso livre, diversos pesquisadores disponibilizam os dados crus das suas práticas experimentais para que outros pesquisadores, profissionais e estudantes possam reutilizar esses dados para gerar análises, interpretações e discussões em outros trabalhos complementares. Esta prática é legal e aceita pela comunidade acadêmica, uma vez que os próprios pesquisadores disponibilizam e autorizam a livre utilização desses dados, considerando que sejam devidamente referenciados.

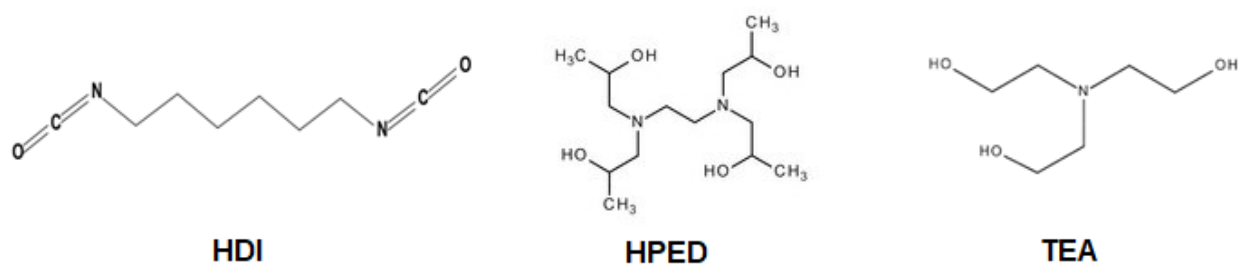
Tais dados reutilizados disponíveis no artigo de Fisher et al. são os mesmos utilizados no artigo *“Synthesis and characterization of bio-compatible shape memory polymers with potential applications to endovascular embolization of intracranial aneurysms”* (KUNKEL et al., 2018), o qual é o objeto de estudo de caso deste presente trabalho, em que amostras de polímeros com memória de forma foram sintetizados e caracterizados por diferentes tipos de ensaio para gerar os resultados a serem discutidos. Dentre os dados obtidos pelos ensaios realizados pelos autores do artigo, os dados provenientes dos ensaios mecânicos, térmicos e dinâmico-mecânicos foram reutilizados neste trabalho, com o objetivo de realizar uma interpretação da relação estrutura vs propriedade dos materiais das amostras, trazendo uma abordagem diferente da apresentada pelo trabalho já existente.

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

No artigo que é estudado neste trabalho, os monômeros precursores utilizados para a síntese das amostras foram adquiridos da empresa americana de insumos químicos Sigma-Aldrich. Tais monômeros, com seus nomes, siglas, grau de pureza e preços são mostrados no quadro 1 a seguir. Os preços são referentes a um volume de 1 litro de cada monômero e foram consultados no *site* da Sigma-Aldrich na data 02/04/2022. As respectivas estruturas moleculares dos monômeros podem ser observadas na figura 9.

**Quadro 1** - Monômeros precursores

Monômero	Sigla	Grau de pureza	Preço (R\$)
Diisocianato de hexametileno	HDI	≥99.0%	R\$ 3.368,00
Etilenodiamino-N,N,N',N'-tetra-2-propanol	HPED	≥98.0%	R\$ 1.081,00
Trietanolamina	TEA	≥99.0%	R\$ 249,00

**Figura 9** - Representação da estrutura molecular dos monômeros precursores.

Fonte: Site da Sigma-Aldrich.<sup>1</sup>

Estes materiais foram utilizados como precursores para a obtenção de poliuretano alifático através da síntese de 12 amostras (SMP – *shape memory polymers*) com combinações distintas desses monômeros, conforme estão dispostas na tabela 1 mostrada a seguir.

<sup>1</sup> Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>>. Acesso em: 12 jan. 2022.

**Tabela 1** - Combinações das porcentagens de monômeros precursores e intervalos de tempo de agitação da mistura para a síntese das amostras obtidas.

<b>Amostra</b>	<b>HDI (%)</b>	<b>HPED (%)</b>	<b>TEA (%)</b>	<b>Tempo de Agitação (segundos)</b>
SMP 1	53,5	46,5	0,0	150
SMP 2	53,9	44,5	1,6	170
SMP 3	54,3	42,5	3,2	200
SMP 4	55,1	38,4	6,5	225
SMP 5	56,0	34,1	9,9	240
SMP 6	56,9	29,7	13,4	255
SMP 7	57,8	25,1	17,1	270
SMP 8	58,8	20,4	20,8	285
SMP 9	59,7	15,6	24,7	310
SMP 10	60,7	10,6	28,7	330
SMP 11	61,8	5,4	32,8	350
SMP 12	62,3	2,7	35,0	445

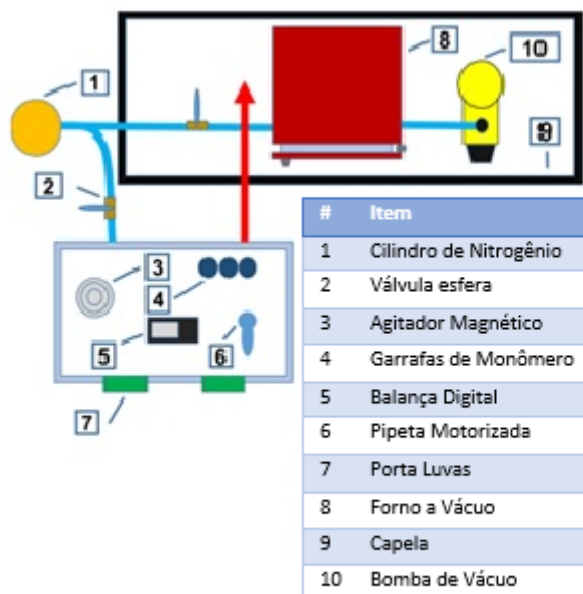
Fonte: KUNKEL et al., 2018. Adaptado.

### 3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a obtenção das amostras foram utilizados os equipamentos e aparatos representados na figura 10, em que podemos visualizar um esquema dos componentes enumerados com seus respectivos nomes.



**Figura 10** - Esquema do equipamento e aparatos utilizados para a realização da síntese das amostras.



Fonte: KUNKEL et al., 2018. Adaptado.

#### i) Preparação do ambiente de síntese

Os procedimentos de medição das massas e a mistura dos monômeros foram realizados dentro de uma cabine Glovebox sob atmosfera de nitrogênio para evitar contaminação dos monômeros. O fluxo de nitrogênio foi inserido na cabine por uma entrada na parte superior do painel traseiro e, por intermédio de uma coifa, o gás nitrogênio foi ventilado e direcionado para sua saída na parte inferior do painel traseiro. Devido à utilização desse fluxo de gás nitrogênio e a ausência de ar no interior da Glovebox, foi possível manter o ambiente de preparação de amostra livre de umidade. Este fluxo de gás nitrogênio utilizado foi redirecionado por um conjunto de válvulas de esfera para ser reaproveitado, posteriormente, no forno a vácuo no momento da síntese dos monômeros.

#### ii) Pesagem e combinações dos monômeros

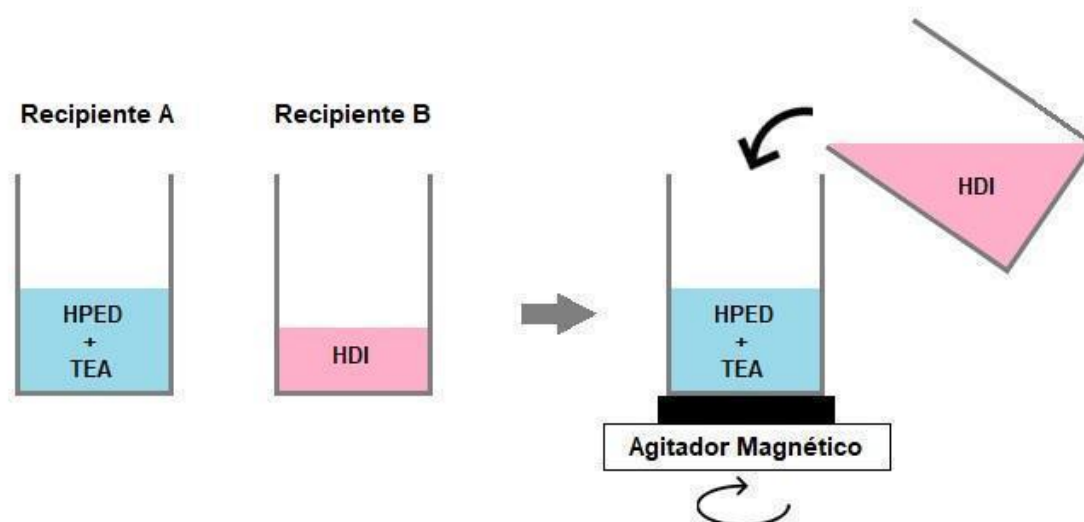
Doze amostras foram sintetizadas através da mistura de diferentes proporções dos materiais precursores HPED, HDI e TEA, conforme mostrado na tabela 1 vista na seção anterior deste trabalho. As proporções molares para cada amostra foram definidas com base nos dados fornecidos pelo trabalho realizado anteriormente por

Wilson et al. (Wilson et al., 2007), com alterações nas composições da segunda e da última coluna da tabela 1. Os monômeros foram pesados utilizando uma pipeta motorizada Fisherbrand (Thermo Fisher Scientific) e uma balança digital (AWS -100, American Weigh Scales).

### iii) Síntese das amostras

As porções dos monômeros HPED e TEA foram medidas em um mesmo recipiente de vidro de 100 mL, enquanto que a fração de HDI foi medida e mantida separada em outro recipiente até o momento da mistura desses três monômeros, que ocorreu com o auxílio de um agitador magnético enquanto o HDI foi acrescentado ao recipiente contendo HPED e TEA, conforme esquematizado na figura 11 abaixo:

**Figura 11** - Esquema da etapa de mistura dos monômeros com o auxílio de um agitador magnético.



Fonte: A autora, 2022.

A mistura foi agitada suavemente para evitar a formação de bolhas de gás no líquido e essa agitação foi cessada no momento em que a mistura apresentou uma transição repentina de aspecto visual translúcido para um aspecto límpido e uniforme. O intervalo de tempo necessário para esta transição foi medido para cada uma das amostras, sendo observado que, quanto maior a fração de HPED e menor a fração de

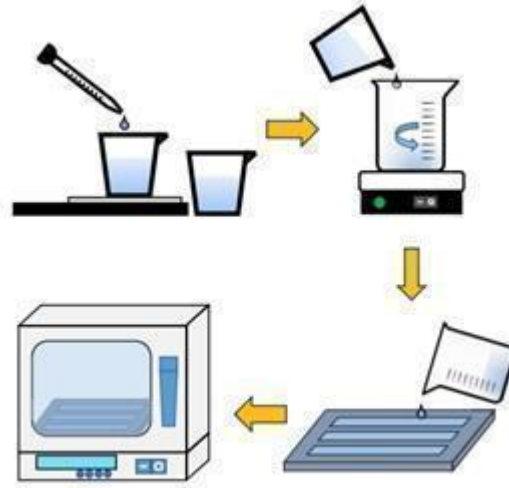
IDH na mistura, maior foi o tempo necessário. A tabela 1 vista anteriormente no tópico 3.1 deste trabalho, mostra esta correlação entre as proporções dos monômeros na mistura e os intervalos de tempo de agitação. Após a agitação da mistura dos monômeros, o líquido obtido foi vertido em moldes e em seguida colocado em um forno para a secagem e solidificação das amostras, conforme pode ser observado pela figura 12 que mostra a esquematização do fluxograma da síntese dos poliuretanos utilizada no artigo.

Os procedimentos adotados por Wilson et al. (Wilson et al., 2007) sugeriram acrescentar uma porcentagem excedente de 1 a 2% de isocianato (HDI), porém os primeiros resultados de síntese obtidos pelos autores do artigo forma insatisfatórios e a remoção desse excesso representou uma melhora da taxa de sucesso das sínteses das amostras. Foi observado também que as misturas tendem a curar antes da degaseificação, o que acarreta em formação de bolhas de ar nas amostras. Devido à característica exotérmica do processo de síntese gerado pela mistura dos monômeros, foi observado que grandes quantidades de reagentes poderiam provocar uma alta liberação de calor, sendo suficiente para catalisar a reação e acelerar o processo de cura das amostras. Para evitar que isto ocorresse, os autores do artigo deste estudo limitaram a massa de cada lote de 16g a 18g e as misturas foram realizadas em vários pequenos lotes durante um único procedimento de síntese, em vez de misturar todo o volume de uma só vez. Assim que a mistura reacional reagiu, foi rapidamente removida da cabine Glovebox e vertida em um conjunto de moldes de borracha de silicone – vigas retangulares (45 mm x 8 mm x 1 mm) para adquirirem a forma de corpo-de-prova *dog-bone*, de acordo com as especificações da ASTM D638 (tipo V), para posteriormente realizar os ensaios relacionados à transição vítrea das amostras reveladas pelo ensaio mecânico de tração (c.f. Seções 2.3 e 2.4, respectivamente). Antes da síntese foram aplicadas duas camadas de desmoldante (Buehler 208186032) no interior dos moldes de silicone para facilitar a desmoldagem dos corpos-de-prova e para evitar geração de bolhas resultantes da interação entre os monômeros e a borracha de silicone do molde durante a cura.

Em sequência, os moldes com as amostras foram colocados em um forno a vácuo (BOV-20), passando por 5 etapas de vácuo (-0,8 bar) e purga para promover um ambiente controlado com nitrogênio antes da degaseificação. Um alto vácuo (-0,925) foi induzido por uma bomba de vácuo entre 10 e 12 minutos para a remoção de possíveis bolhas de gás presas na mistura. Os moldes possuíam uma pequena região de extra de

sobra para transborde da mistura no intuito de prender as bolhas introduzidas durante o procedimento de degaseificação. Os poucos milímetros superiores de cada corpo-de-prova foram polidos para deixar um acabamento mais liso.

**Figura 12** - Fluxograma da síntese dos poliuretanos.



Fonte: KUNKEL et al., 2018. Adaptado.

No procedimento de cura das amostras foram seguidos alguns métodos utilizados por Wilson et al. (Wilson et al., 2007) com algumas modificações. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente por uma hora e, em seguida, a temperatura foi elevada para 130 °C em uma taxa constante para permanecer por uma hora nesta temperatura. A taxa de aquecimento utilizada foi proporcional à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada amostra para garantir que cada uma das amostras tivesse um tempo de cura igual antes de atingir sua  $T_g$ . As taxas de aquecimento utilizadas podem ser visualizadas na tabela 2 a seguir.

**Tabela 2** - Taxa de aquecimento utilizada no procedimento de cura para cada amostra.

<b>Amostra</b>	<b>Taxa de aquecimento (°C/hora)</b>
SMP 1	30,0
SMP 2	29,6
SMP 3	29,2
SMP 4	26,4
SMP 5	25,2
SMP 6	23,6
SMP 7	21,1
SMP 8	18,5
SMP 9	15,9
SMP 10	12,5
SMP 11	9,6
SMP 12	8,5

Fonte: KUNKEL et al., 2018. Adaptado.

Os autores do artigo observaram que, durante todo o procedimento de cura das amostras, o vácuo do forno foi sendo perdido lentamente e concluíram que isto teria ocorrido devido ao aumento da pressão do sistema associado ao aquecimento das amostras. Para manter um vácuo constante, o forno foi selado a cada intervalo de aumento de temperatura de 7,5 °C e purgado rapidamente com nitrogênio para reestabelecer o vácuo (-0,4 bar). Após esta etapa de cura, as amostras foram cuidadosamente removidas dos moldes e armazenadas em um dessecador a vácuo (Bel-Art Lab) para evitar qualquer tipo de contaminação por umidade do ar antes da realização dos ensaios de caracterização subsequentes que serão abordados nos tópicos a seguir.

## 4 CARACTERIZAÇÃO

### 4.1 ENSAIOS TÉRMICOS

O ensaio térmico de termogravimetria (TGA) (TA Q50, TA Instruments) foi realizado em atmosfera de nitrogênio com aproximadamente 10 mg de amostra. As curvas de degradação térmica das amostras foram obtidas através do aquecimento das amostras da temperatura ambiente até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Para a realização do ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) ((TA Q20, TA Instruments)), as amostras foram aquecidas de 20°C a 160°C em uma taxa de aquecimento de 5°C/min e, em seguida, foram resfriadas em uma taxa de 50°C/min até voltar à temperatura inicial de 20°C, permanecendo nesta temperatura por três minutos. Após este primeiro ciclo de ensaio, as amostras foram submetidas a um segundo ciclo com os mesmos passos descritos acima e os dados obtidos neste segundo ciclo foram utilizados para determinar propriedades térmicas como a temperatura de transição vítrea das amostras. Esse procedimento foi realizado visando eliminar a história térmica do polímero.

### 4.2 ENSAIO DINÂMICO-MECÂNICO

Através do ensaio dinâmico-mecânico (TA Q800) foi possível medir as propriedades mecânicas das amostras em função da temperatura. As amostras foram aquecidas de 20°C a 120°C a uma taxa de 5°C/min. No processo de aquecimento as amostras foram submetidas a uma atmosfera de nitrogênio e a uma tensão cíclica do equipamento numa frequência de 1Hz. Os dados obtidos foram úteis para determinar propriedades como módulo de armazenamento, módulo de perda e temperatura de transição vítrea.

### 4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

As amostras em formato de corpo de prova *dog-bone* primeiramente tiveram os excessos de material e imperfeições retiradas para que os corpos de prova pudessem seguir para os ensaios. As amostras foram polidas por uma máquina polidora rotatória (LabPol-5, Struers) e em seguida a largura e espessura das regiões de teste de

cada uma das amostras foram medidas em triplicata e foi obtida uma média dessas medidas.

Após esse processo de preparação dos corpos de prova, foi realizado o ensaio de tração utilizando um sistema de tensão uniaxial (Instron 5969, Instron). Para evitar o deslizamento do corpo de prova no equipamento com a aplicação da tensão de tração foi colocada uma fita dupla-face nas extremidades do corpo de prova que foram encaixadas no equipamento. Então o ensaio de tração foi realizado a uma temperatura de 10°C acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada amostra em uma temperatura controlada dentro do equipamento de ensaio.

As amostras foram montadas em três etapas. Primeiro, a base da amostra foi presa no conjunto inferior de garras e deixada aquecer até a temperatura do ambiente de teste. Em segundo lugar, a seção superior foi presa no conjunto superior de garras e a distância entre as duas garras foi medida com um paquímetro. Depois de medir a distância entre as garras, a leitura da extensão no equipamento foi zerada e, conforme a amostra voltou à temperatura de teste, as posições das garras foram ajustadas para manter a carga medida o mais próximo possível de zero. Finalmente, ambos os conjuntos de garras foram apertados para compensar o relaxamento dos polímeros após sua  $T_g$ . Assim que a amostra atingiu a temperatura de teste e a carga medida voltou à zero, a extensão medida pela máquina de teste foi adicionada ao comprimento medido anteriormente e a extensão foi zerada novamente. Este valor foi registrado como o comprimento inicial da amostra. Ao iniciar o teste, os corpos-de-prova foram submetidos a um deslocamento de 2 mm / min até a ruptura. Ao final, cada corpo de prova foi submetido a cinco ensaios de tração e os três melhores corpos de prova foram selecionados para fins de caracterização com base na consistência relativa do módulo de elasticidade e valores de tensão de ruptura.

Os procedimentos para o teste cíclico foram muito semelhantes aos do ensaio de tração. Outro conjunto de amostras de forma *dog-bone* foi ensaiado a 10°C acima da  $T_g$  e os mesmos procedimentos de montagem em três etapas foram realizados conforme mencionado anteriormente. Para os testes cíclicos, cada amostra passou por três ciclos de pré-condicionamento a 25% da deformação de ruptura, conforme determinado durante o ensaio de tração. Após a etapa de pré-condicionamento, as amostras foram submetidas a dez ciclos de carga e descarga da deformação de falha de 50% previamente determinada. Ambas as etapas de pré-condicionamento e ciclagem foram realizadas em uma taxa de deformação de 2 mm / min, da mesma forma em que

foram realizados os ensaios de tração.

#### 4.4 QUANTIFICAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE FORMA

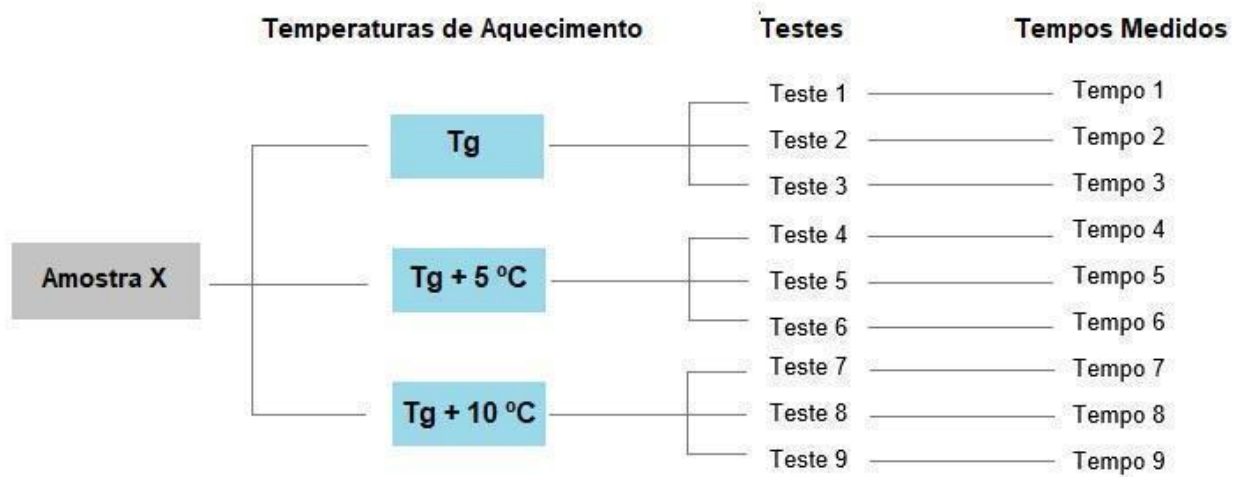
A capacidade de recuperação de forma das amostras foi testada através do dobramento das amostras em um ângulo de 180°, mediante a várias temperaturas, para se observar e registrar o tempo necessário que o material demandou para recuperar sua forma inicial. A metodologia utilizada para esse ensaio foi bastante similar ao dos testes de recuperação utilizados por Lin et al. e Lan et al. (Lan et al., 2009; Lin e Chen, 1998a, b).

O teste de recuperação de forma utilizado consiste, resumidamente, nas seguintes etapas:

- Primeiramente, utilizando a técnica de impressão 3D, foi confeccionado um molde. Em seguida as amostras foram aquecidas a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea e as amostras foram colocadas no molde para que pudessem resfriar no formato do molde e, assim, manter o ângulo desejado.
- Uma câmera de vídeo foi posicionada diretamente acima do recipiente sobre uma placa aquecedora para se observar e medir o tempo de recuperação das amostras. Cada uma das amostras já dobradas foi presa em uma pinça e sustentada por um suporte de anel e foi rapidamente baixado para colocar a amostra em contato com a água aquecida, onde a forma da amostra foi completamente recuperada.
- O vídeo foi analisado *frame* por *frame* para que fosse possível determinar o tempo de recuperação de forma decorrido entre dois ângulos específicos quaisquer, sendo esses ângulos de 45, 90, 135, 165 e 180 graus. Este procedimento foi realizado colocando as amostras em água aquecida em três temperaturas diferentes:  $T_g$ ,  $T_g + 5^\circ\text{C}$  e  $T_g + 10^\circ\text{C}$  para cada amostra e três testes de recuperação de forma foram conduzidos em triplicata nestas três temperaturas, gerando como resultado 9 medições de tempo de recuperação de forma para cada amostra, conforme é possível observar no esquema da figura 13 abaixo.



**Figura 13** - Esquema das etapas do ensaio de tempo de recuperação de forma para cada amostra mediante às temperaturas de aquecimento.



Fonte: A autora, 2022.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos pelos ensaios térmicos, dinâmico-mecânico e mecânicos realizados pelos autores Fisher et. al (FISHER et al., 2020) foram reutilizados visando uma nova abordagem não discutida anteriormente: relação estrutura vs propriedade dos materiais. Os gráficos foram refeitos utilizando a mesma nomenclatura dos autores originais visando fins comparativos e complementares. A sigla SMP (SMP – *shape memory polymers*) presente nas legendas dos gráficos refere-se à nomenclatura das amostras adotada pelos autores, as quais são diferenciadas por um número entre 1 e 12 que acompanha a sigla, indicando as 12 diferentes amostras, conforme Tabela 1. Os gráficos foram obtidos através do *software* OriginLab.

### 5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS TÉRMICOS

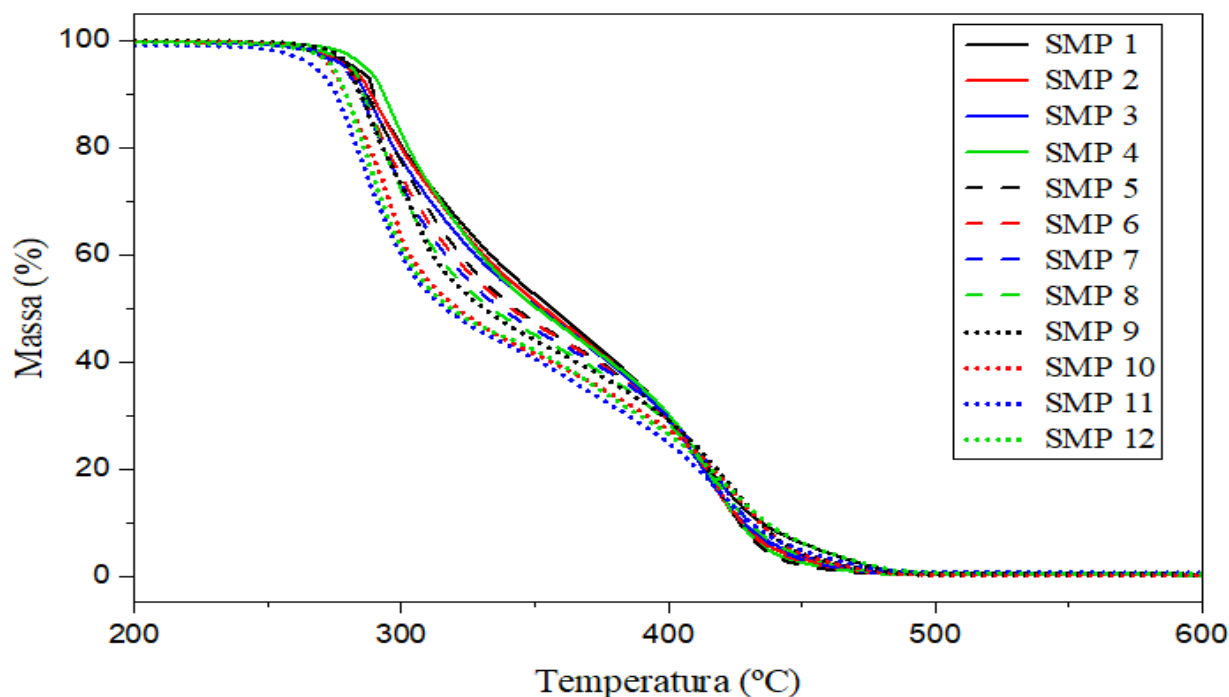
A figura 14 apresenta as curvas termogravimétricas obtidas pelo ensaio de TGA. Todas as amostras apresentam um início de perda de massa em torno dos 270 °C até atingirem a perda de 100% de massa em temperaturas em torno dos 480 °C. Comparando os perfis das curvas, é possível perceber que algumas amostras como a SMP 1 apresentam uma curva de perda de massa mais linear, o que indica uma perda de massa mais uniforme conforme o aumento da temperatura, revelando uma maior estabilidade térmica. Em contrapartida, amostras como a SMP 11 apresentam marcações mais pronunciadas de “degraus” na curva, indicando as faixas de temperatura de perda de massa de espécies específicas.

De acordo com as curvas e os dados apresentados na tabela 1 vista na seção 3.1 deste trabalho, podemos correlacionar o comportamento térmico das amostras com as suas respectivas composições químicas. Em sentido crescente, da amostra 1 para a amostra 12, temos um aumento de 35% da proporção do monômero TEA e redução de 48,3% da proporção do monômero HPED, enquanto que a proporção do HDI sofreu aumento de apenas 8,8%. Para entendermos a influência dessa variação das composições nas curvas de degradação das amostras, podemos analisar a estrutura molecular dos monômeros, as quais podem ser vistas na figura 9 da seção 3.1. O HPED possui uma alta massa molecular (292,41 g/mol) em comparação com o TEA (149,19 g/mol), o que faz com que, para as amostras mais próximas da SMP 1, em que a

proporção de HPED é alta e a proporção de TEA é baixa, tenhamos uma temperatura de início de degradação maior. Além disso, o HPED possui quatro grupos volumosos de metilas e hidroxilas ligados à cadeia principal, enquanto que o TEA possui apenas três hidroxilas. Devido à maior simetria do HPED, temos uma maior estabilidade molecular que confere a propriedade de maior estabilidade térmica das amostras mais próximas da SMP 1, as quais possuem maiores proporções de HPED. Assim, a redução da estabilidade térmica ocorre da amostra 1 para a amostra 12, isto se deve ao aumento da proporção de TEA e diminuição do HPED.

Conforme se aumenta a proporção do TEA, sendo mais evidente nas amostras SMP 9, SMP 10, SMP 11 e SMP 12, ocorre a decomposição das amostras em dois eventos térmicos, indicados pelos dois patamares, sendo observados em, aproximadamente, de 270 a 310°C para o primeiro patamar e o entre 310 a 480°C para o segundo. A existência desses dois patamares pode ser explicada pelas temperaturas de degradação dos componentes. Como para estas amostras temos uma composição majoritariamente formada por HDI e TEA, que possuem temperaturas de degradação de 255°C e 360°C, respectivamente, essa diferença de temperatura entre os componentes gera os dois patamares, sendo TEA provavelmente degradado no segundo patamar. No caso das amostras mais termicamente estáveis, mais próximas de SMP 1, a composição é majoritariamente formada por HDI e HPED, cujas temperaturas de degradação são 255°C e 240°C, respectivamente. Esta pouca diferença de temperaturas de degradação entre esses componentes faz com que tenhamos a ausência de patamares bem definidos nas curvas.

**Figura 14** - Curvas das amostras obtidas pelo ensaio de TGA, representando a perda de massa em função do aumento da temperatura.



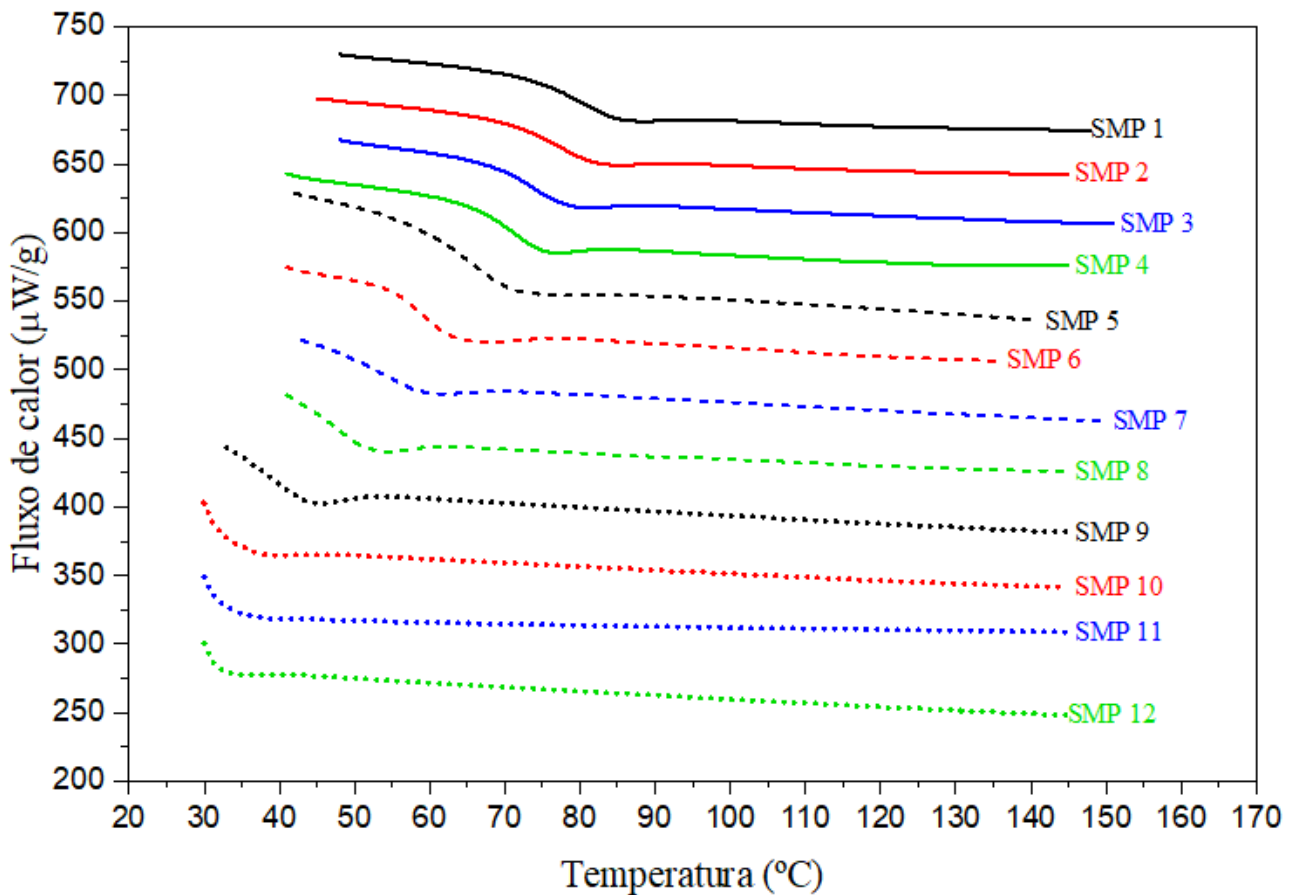
Fonte: A autora, 2022.

As curvas de DSC das amostras são apresentadas na figura 15. Nota-se uma similaridade entre as curvas, exceto pela posição do pico de transição vítrea entre elas ao longo do eixo da temperatura. Uma única transição térmica referente à transição vítrea é observada. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) para cada uma das amostras (sendo estes extraídos nos pontos mínimos do fluxo de calor de cada curva) possuem uma tendência de diminuição com o aumento de TEA, ou seja, da amostra 1 para a 12.

Como discutido sobre as curvas de TGA, foi visto que as amostras com maiores teores de HPED e menores teores de TEA, possuem maior estabilidade térmica. Neste gráfico de DSC podemos observar a influência dessa estabilidade térmica nos valores de  $T_g$  das amostras, em que a amostra mais termicamente estável (SMP 1) possui o valor mais alto de  $T_g$  em torno de 85°C, enquanto que a amostra menos estável termicamente (SMP 12) apresenta o menor valor de  $T_g$  em torno de 35°C. Isto ocorre porque, para amostras com maior estabilidade térmica, é necessário que haja a aplicação de uma maior quantidade de calor para promover a movimentação das cadeias poliméricas, as quais se encontram com movimentação restrita pela condição emaranhada nas regiões amorfas. Uma vez que a amostra é submetida a uma

temperatura maior ou igual à  $T_g$ , as cadeias poliméricas ganham energia suficiente para se movimentarem transitando do estado vítreo para o estado borrachoso, sendo fundida com o aumento da temperatura até alcançar a sua degradação.

**Figura 15** - Curvas obtidas pelo ensaio de DSC, representando a variação do fluxo de calor em função da variação da temperatura.



Fonte: A autora, 2022.

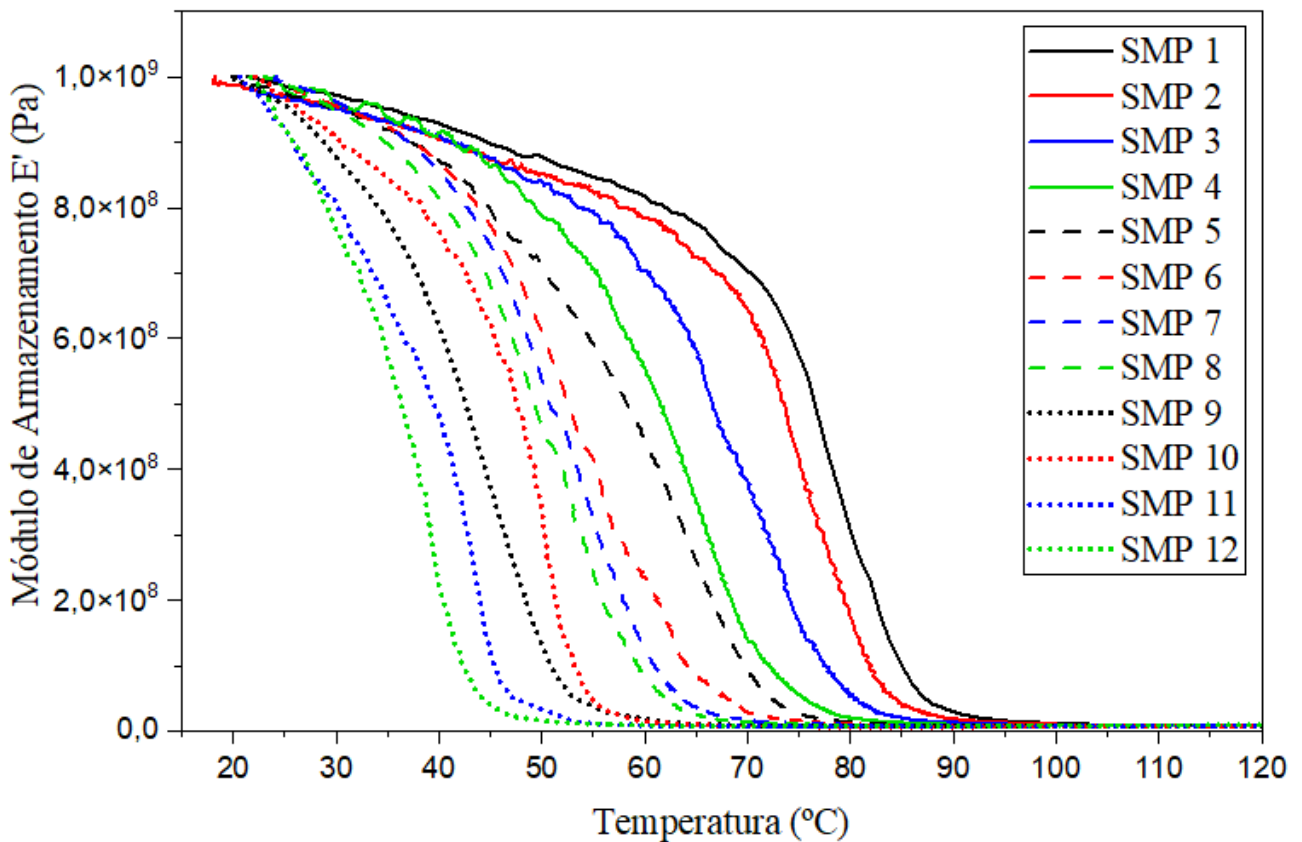
## 5.2 RESULTADOS DO ENSAIO DINÂMICO-MECÂNICO

A figura 16 representa o módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para as amostras estudadas. Para as amostras mais próximas da SMP 1, as quais possuem maior estabilidade térmica e maiores temperaturas de transição vítrea, conforme o aumento da temperatura o valor do módulo de armazenamento ( $E'$ ) decresce de forma muito mais gradual, enquanto que as amostras mais próximas de SMP 12 apresentam uma queda mais abrupta de  $E'$ .

Esta diferença de comportamento entre as amostras ocorre devido às relaxações das cadeias poliméricas no interior das amostras. O tempo de relaxação, além do que se refere à relaxação das cadeias poliméricas em si na transição vítrea, também está associado aos movimentos de rotação dos grupos volumosos em torno das ligações químicas e às mudanças de conformação que ocorrem na estrutura molecular. No caso das amostras com maior teor de HPED, em que temos mais grupos volumosos presentes e mais possibilidades de conformação, temos uma tendência a ter maior tempo de relaxação, o que acarreta em maior  $E'$ .

No caso das amostras mais próximas de SMP 1, em que temos uma composição majoritariamente formada por HDI e HPED, as temperaturas  $T_g$  são mais altas e, até que a  $T_g$  seja alcançada, leva-se mais tempo para atingir o início da transição. No estado vítreo as cadeias encontram-se mais rígidas, resistindo à deformação e armazenando energia mecânica em regime elástico, o que desloca a transição. Já no caso das amostras mais próximas da SMP 12, em que temos uma composição majoritariamente formada por HDI e TEA, as temperaturas  $T_g$  são mais baixas, portanto, baixas temperaturas de ensaio já são suficientes para gerar a mobilidade das cadeias o suficiente para promover uma grande deformação. Esta mobilidade permite que as cadeias se movimentem mais facilmente em resposta à aplicação de tensão e aumento de temperatura do ensaio, fazendo com que as cadeias sejam mais suscetíveis à deformação e orientação no sentido da aplicação de tensão, o que justifica a queda abrupta do  $E'$  e o deslocamento das curvas para a esquerda do eixo da temperatura.

**Figura 16** - Curvas obtidas pelo ensaio de DMA representando a variação do módulo de armazenamento em função da variação da temperatura.



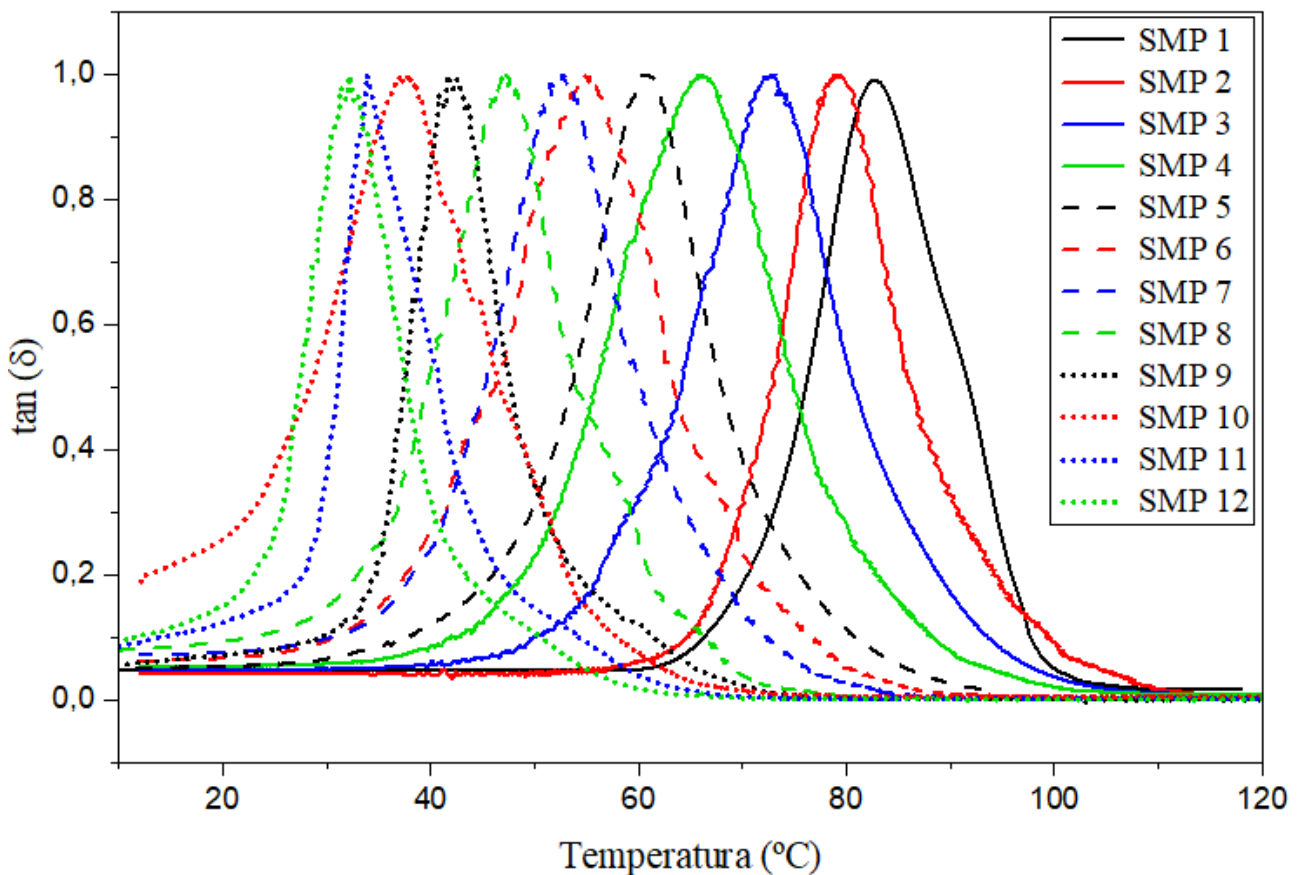
Fonte: A autora, 2022.

As curvas obtidas no gráfico de  $\tan(\delta)$  (figura 17) apresentam a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada  $E'$  vista na análise DMA. A temperatura de transição vítrea, quando definida pelo  $\tan(\delta)$ , se encontra no ponto máximo do pico. Os valores se diferem do ensaio de DSC, pois o tipo de técnica difere – diferenças de até  $20^{\circ}\text{C}$  são obtidas dependendo da técnica usada. Observa-se que para cada amostra temos apenas um pico, o que demonstra que a transição vítrea ocorre em apenas uma etapa bem definida, e os picos apresentam praticamente a mesma intensidade de  $\tan(\delta)$  aproximadamente igual a 1,0, o que pode indicar que a relaxação das cadeias poliméricas ocorre de maneira similar entre as amostras, porém em temperaturas distintas.

Para as amostras mais próximas da SMP 1, que, conforme visto na análise de DSC possuem  $T_g$  mais altas, as curvas são deslocadas para a direita do eixo da temperatura, enquanto que, para amostras mais próximas de SMP 12, as quais possuem  $T_g$  mais baixas, temos um deslocamento das curvas para a esquerda do eixo da temperatura. Esse comportamento ocorre em razão da proporção das espécies químicas

presentes na composição das amostras, conforme já discutido sobre as curvas de TGA. Quanto a maior concentração de HPED, que apresenta maior massa molecular em relação ao TEA, ocorre uma tendência de aumento de  $T_g$  devido ao maior emaranhamento das cadeias poliméricas, o que acarreta no deslocamento das curvas de  $\tan(\delta)$  para a direita do gráfico.

**Figura 17** - Curvas das amostras representando a variação de  $\tan(\delta)$  em função da temperatura.



Fonte: A autora, 2022.

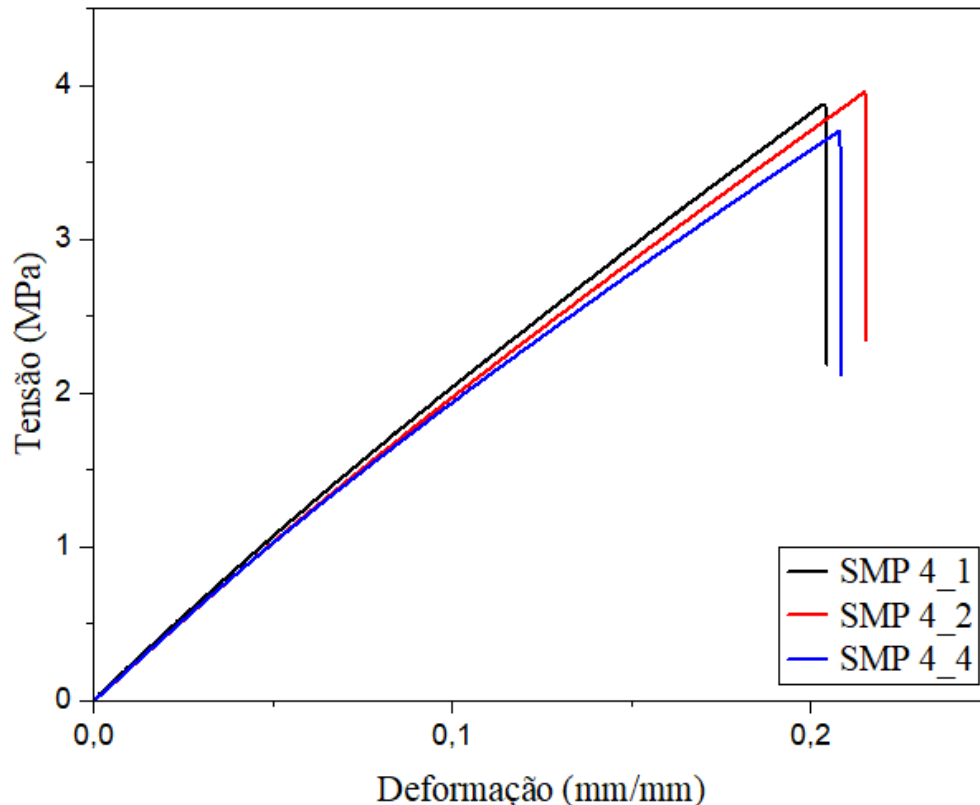
### 5.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS

A figura 18 mostra os resultados do ensaio de tração (tensão x deformação) apenas para a amostra SPM 4, o qual foi realizado em triplicata, com o intuito de comparar a similaridade entre os ensaios de uma mesma amostra antes de realizar uma comparação entre todas as amostras. Conforme era esperado, podemos observar que as curvas de tensão x deformação são bastante parecidas entre si. Em



termos gerais, a amostra apresenta comportamento frágil, uma vez que é observada uma deformação linear em regime elástico em decorrência do aumento de tensão, até a ruptura do corpo de prova a uma tensão em torno de 3,7 MPa.

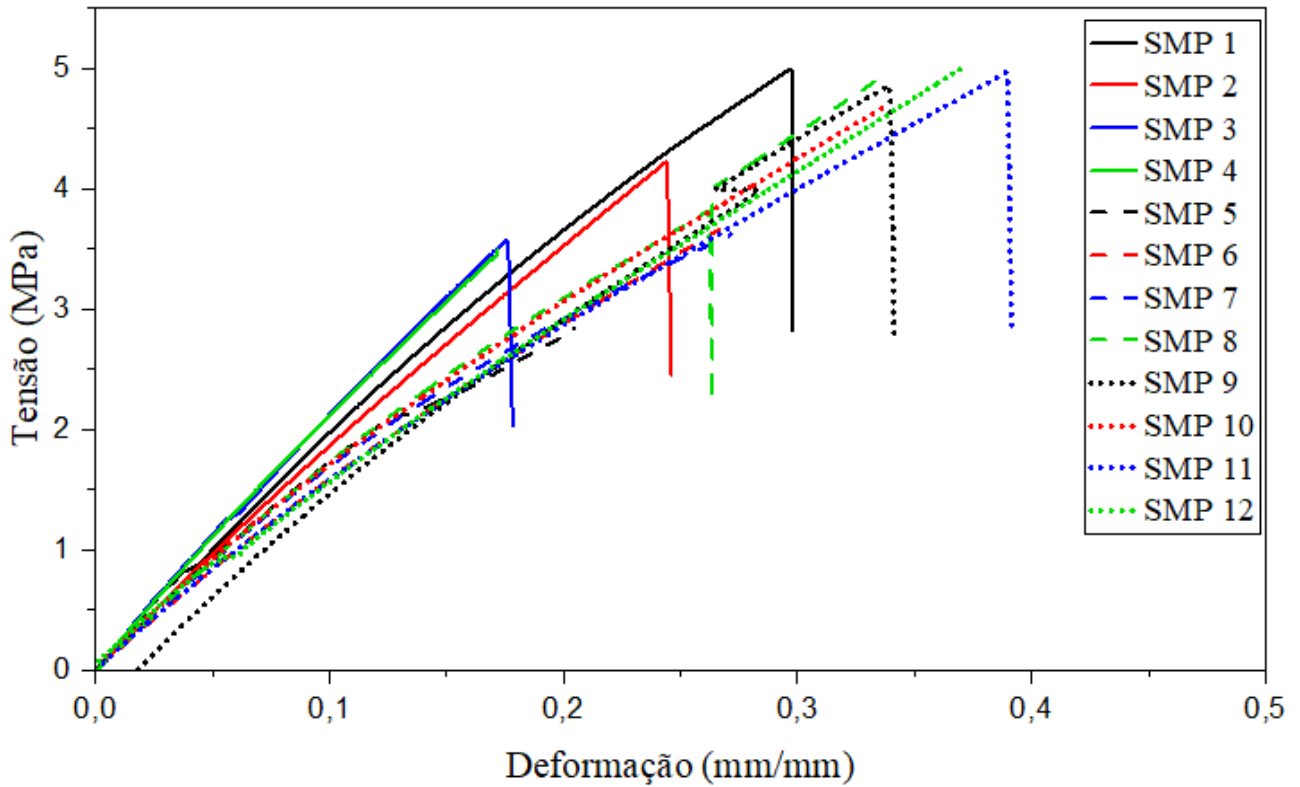
**Figura 18** - Curvas de tensão x deformação das amostras SMP 4 obtidas pelo ensaio de tração, representando a similaridade entre elas.



Fonte: A autora, 2022.

A diferença entre as curvas tensão x deformação de cada uma das doze amostras é apresentada na figura 19. Para todas as amostras temos um comportamento frágil em que elas apresentam diferenças de módulo de elasticidade ( $E$ ) e de tensão máxima de ruptura. Para as amostras com maior teor de HPED, em que temos maior rigidez das cadeias poliméricas devido aos motivos já discutidos, temos um comportamento frágil em que as os módulos de elasticidade são maiores em comparação com as amostras com maiores concentrações de TEA, fazendo com que estas amostras sejam mais rígidas e suportem menores deformações elásticas. Por outro lado, as amostras com maior proporção de TEA na composição, são menos rígidas, apresentando módulos de elasticidade um pouco menores e suportando maiores deformações elásticas antes da ruptura, sendo mais resilientes.

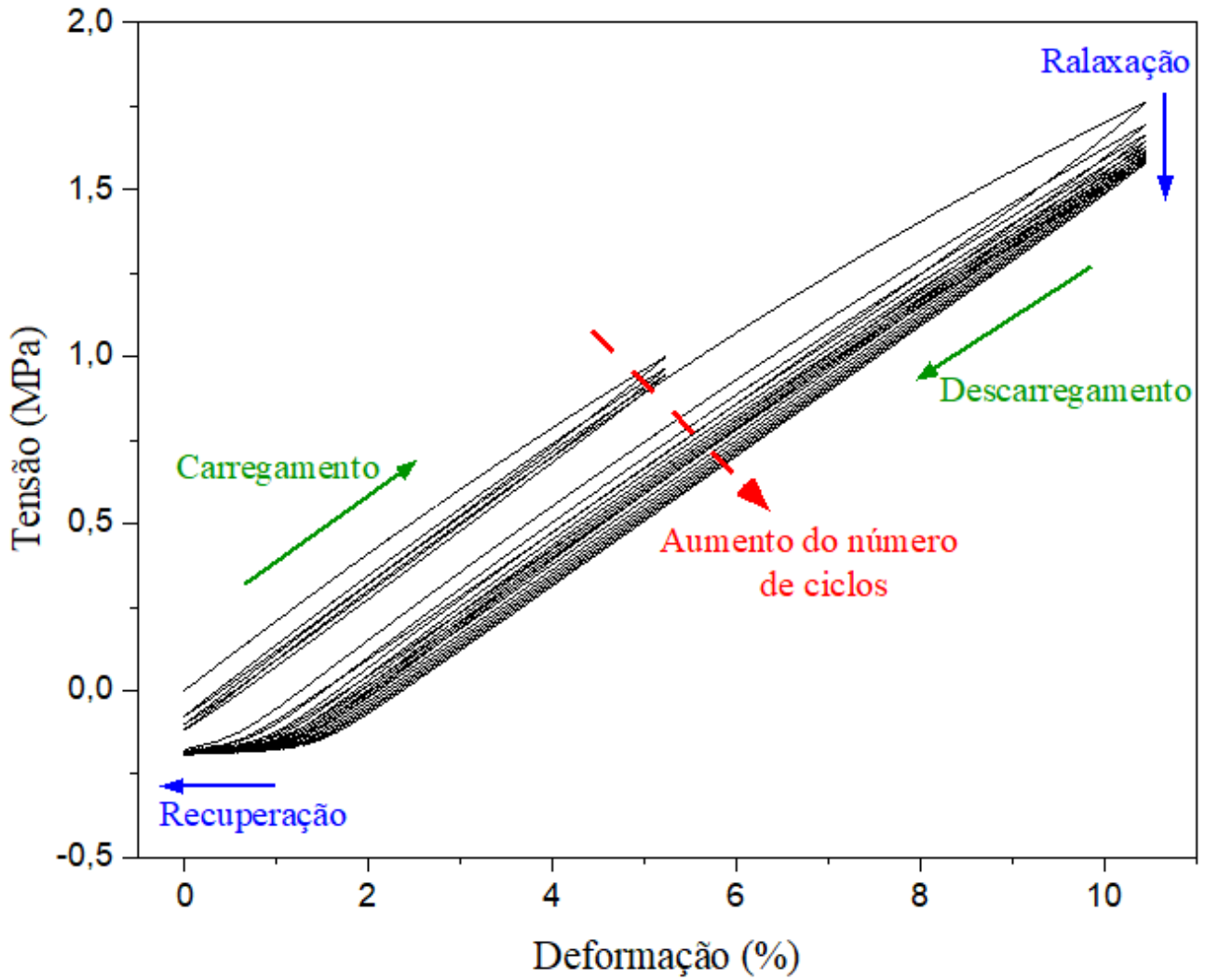
**Figura 19** - Curvas de tensão x deformação das amostras obtidas pelo ensaio de tração.



Fonte: A autora, 2022.

A figura 20 apresenta o comportamento da curva de tensão x deformação da amostra SMP 4 submetida ao ensaio de tração cíclico. Conforme se aumentou o número de ciclos de 1 a 10, tivemos uma redução na tensão necessária para promover a deformação da amostra e, a partir do terceiro ciclo, foi observado um aumento da deformação sofrida pela amostra. Isto ocorreu devido à diminuição da relaxação das cadeias ao longo dos ciclos. Comparando o comportamento das curvas de todas as doze amostras, foi possível observar que da amostra SMP 1 para a amostra SMP 12 houve um decréscimo da relaxação, o que é justificado pela maior proporção de TEA para as amostras mais próximas de SMP 12.

**Figura 20** - Curva de tensão x deformação (%) da amostra SMP 4 obtida pelo ensaio de tração cíclico, representando o comportamento mecânico da amostra em função do número de ciclos.



Fonte: A autora, 2022.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No caso de poliuretanos com memória de forma, como os apresentados neste trabalho, é possível obter diferentes propriedades térmicas e mecânicas através do controle da proporção das espécies de monômeros utilizados na composição química do material sintetizado. Mediante aos resultados obtidos pelos ensaios térmicos, dinâmico-mecânico e mecânicos, foi possível observar que o aumento da proporção de monômeros HPED confere ao polímero maior estabilidade térmica e maior resistência mecânica, o que é esperado pela literatura em razão da sua relativa alta massa molecular. Em contrapartida, para o aumento do teor de TEA na composição das amostras foi percebido um comportamento inverso, havendo um decréscimo da amostra SMP 1 para a SMP 12, em termos de estabilidade térmica e resistência mecânica.

Devido a propriedade de memória de forma aliada à conhecida propriedade de biocompatibilidade dos poliuretanos, os materiais como estes sintetizados por Kunkel et al e discutidos neste trabalho, se tornam potenciais candidatos à aplicações biomédicas, em específico em procedimentos de embolização de aneurismas intracranianos. Considerando que, para tal cirurgia, em que o intuito é se utilizar polímeros biocompatíveis para ocluir aneurismas saculares, é necessário que estes sejam estáveis a temperaturas do corpo humano e que suportem os esforços mecânicos exercidos pelas pressões impostas pela circulação sanguínea e movimentos dos tecidos vivos.

Em vista dos resultados dos ensaios térmicos e mecânicos realizados, as amostras obtidas SMP 9, SMP 10 e SMP 11, com  $T_g$  encontradas pelos autores nos valores em torno de 45, 39 e 34°C, respectivamente, apresentaram temperaturas de transição vítrea adequadas para o funcionamento no cérebro humano, sendo baixas o suficiente para que a introdução do SMP aquecido não ocasione danos aos tecidos dos vasos sanguíneos e, ao mesmo tempo, sendo adequada para que o efeito de recuperação de forma seja induzido pela temperatura do próprio corpo humano.

No tocante das propriedades mecânicas, devido à baixa sollicitação mecânica para esta aplicação, em teoria todas as amostras analisadas apresentam módulos de elasticidade e resiliência suficientes para desempenhar a função de ocluir o aneurisma. Porém, para se obter uma maior estabilidade mecânica, as amostras mais adequadas são as que possuem menores tempo de relaxação, ou seja, as que possuem maiores proporções de TEA, conferindo ao material a capacidade de se manter íntegro quando submetido a mais de um ciclo de recuperação de forma termicamente induzido.

Portanto é possível concluir que, dentre as amostras abordadas neste estudo, as que apresentaram maiores proporções de TEA em sua composição podem ser mais interessantes para a aplicação em procedimentos de embolização endovascular de aneurismas saculares. Através de futuras pesquisas e desenvolvimento desses materiais poderá ser possível sua aplicação como alternativa às molas descartáveis de Guglielmi, o que poderá aumentar a taxa de sucesso dessas cirurgias e reduzir os custos devido ao relativo baixo custo de síntese dos poliuretanos.

## REFERÊNCIAS

- COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., SANTA MARIA, L.C. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2013.
- CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos polímeros: polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Editora Artliber, 3º edição, 2010.
- MORGADO, P. L.; LANTADA, A. D. **Polímeros con memoria de forma en el desarrollo de dispositivos médicos**, 2014.
- LENDLEIN, Andreas. **Biodegradable , Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications**. v. 296, n. May, p. 1673–1677, 2002.
- BLAISZIK B.J., KRAMER S.L.B., OLUGEBEFOLA S.C., MOORE J.S., SOTTOS N.R., WHITE S.R.; Self-Healing Polymers and Composite. **Annual Review of Materials Research**. 2010. 40:179–211.
- BAJPAI, A.K., BAJPAI, J., SAINI, R., GUPTA, R., 2011. Responsive Polymers in Biology and Technology. **Polymer Reviews**, v.51, p. 53–97.
- AYRES, E. **Poliuretanos e Nanocompósitos Biodegradáveis Derivados de Dispersões Aquosas Projetados para Aplicações Biomédicas**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006, 196p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).
- SILVA, G. R. **Desenvolvimento de Implantes Intra-oculares Constituídos de Poliuretanos Biodegradáveis e Acetato de Dexametasona**. Belo Horizonte: Faculdade de Farmácia, UFMG, 2009, 124p. (Tese, Doutorado em Ciências Farmacêuticas).
- HU, J. **Shape Memory Polymers: Fundamentals, Advances and Applications**. United Kingdom. Smithers Information Ltd., 2014, 308 p.
- SANTERRE, J. P., WOODHOUSE, K., LAROCHE, G., LABOW, R. S. Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials. **Biomaterials**, v. 26, p. 7457-7470, 2005.
- GUELCHER, S. A., GALLAGHER, K. M., DIDIER, J. E., KLINEDINST, D. B., DOCTOR, J. S., GOLDSTEIN, A. S., WILKES, G. L., BECKMAN, E. J., HOLLINGER, J. O. Synthesis of biocompatible segmented polyurethanes from aliphatic diisocyanates and diurea diol chain extenders. **Acta Biomaterialia**, v.1, p.471-484, 2008.
- CHATTOPADHYAH, D. K., SREEDHAR, B., RAJU, K.V.S.N. The phase mixing studies on moisture cured polyurethaneureas during cure. **Polymer**, v. 47, p. 3814-3825, 2006.
- CHATTOPADHYAH, D. K., RAJU, K. V. S. N., Structural Engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**. v.32, p. 325-418, 2007.
- CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- LIN, J., CHEN, L., **Study on shape memory behavior of polyether based polyurethanes. I. Influence of the hard segment content**. J. Appl. Polym. Sci. 69, 1563-1574, 1998.

LAN, X., LIU, Y., LV, H., WANG, X., LENG, J., DU, S., Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge. **Smart Materials and Structures** 18, 024002, 2009.

KUNKEL, R. et al. Synthesis and characterization of bio-compatible shape memory polymers with potential applications to endovascular embolization of intracranial aneurysms, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2018.

CABRAL, N. L. et al., Incidence of strokes subtypes, prognosis and prevalence of risk factors in Joinville, Brazil: a 2 year community based study. **J Neurol Neurosurg Psychiatry**, Joinville, v.80, n. 7, p 775 - 761, 2009.

BRADY, G. S.; CLAUSE, H. H.; VACCARI, J. A. **Materials Handbook**. 15. McGrawHill, 2004. 1244p.

OLIVEIRA, A. A. R., **Nova metodologia de obtenção de nanopartículas de vidro bioativo, poliuretanas biodegradáveis e seus compósitos para aplicações biomédicas**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2011, 196p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. 117p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo - USP, Lorena, 2012.

ORÉFICE, R. L. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro, Cultura médica, 2006.

CANEVAROLO, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

FISHER, H. et al. Thermomechanical data of polyurethane shape memory polymer: Considering varying compositions, **Data in Brief**, 2020.

Site da Sigma - Aldrich. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>>. Acesso em: 12 jan. 2022.