

Inês Isabel Couto Martins

Desenvolvimento de copolímeros de bloco com estrutura controlada para melhorar a adesão de nanopartículas metálicas a substratos PDMS

Dissertação submetida para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica, orientada pelo Professor Doutor Jorge F. J. Coelho e pela Doutora Joana Rita Góis e apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

Setembro, 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

INÊS ISABEL COUTO MARTINS

Desenvolvimento de copolímeros de bloco com estrutura controlada para melhorar a adesão de nanopartículas metálicas a substratos PDMS

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Orientadores:

Professor Doutor Jorge Coelho

Doutora Joana Góis

Coimbra, 2017

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com:



Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied under the condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.

Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado foi conseguida fruto do trabalho de vários intervenientes, entre eles os meus orientadores Prof. Dr. Jorge Coelho e Dr.^a Joana Góis a quem quero deixar os meus sinceros agradecimentos por me acolherem na equipa e por toda dedicação e ensinamentos disponibilizados. Gostaria de agradecer também ao Prof. Dr. Arménio Serra e Joana Mendes pelo apoio e disponibilização de materiais sempre que necessário.

Aos elementos do Grupo de Investigação de Polímeros do Departamento de Engenharia Química, o meu agradecimento por o auxílio que me deram no laboratório.

Ao Instituto de Sistemas e Robótica da Universidade de Coimbra, o meu agradecimento pela disponibilização do equipamento necessário para parte dos testes efetuados.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, Maria Inês Ribeiro, Tatiana Patrício e Rafael Rebelo pela boa disposição, animação e pelas cantorias.

Agradeço à Universidade de Coimbra, não só pelo meu percurso académico, mas também pelas pessoas que me deu a conhecer.

Aos amigos para a vida de Coimbra e de Aveiro, com especial carinho pelos do Zoo e das Fugidinhas, agradeço por partilharem comigo os bons e maus momentos.

Mais do que tudo, agradeço à minha família, aos meus pais e à minha irmã, porque posso contar sempre com eles. Obrigada por ouvirem os meus desabafos, sonhos e devaneios e continuarem a gostar de mim.

*“A inovação é o que distingue
um líder de um seguidor.”*

Steve Jobs

Abstract

The interest in flexible microelectromechanical systems (MEMS) technologies is growing rapidly, not only because of their capacity to be used as sensors, but also to process information and generate effects in the environment where they are inserted.

One of the main issues for the development of this technology is the weak adhesion of conductive inks to the substrate of MEMS, mainly polydimethylsiloxane (PDMS) membranes, which is reflected on a loss of conductivity.

In order to overcome this problem, many alternatives to change the PDMS surface properties have been developed that involve physical or chemical treatments or the combination of both. One of them involves the incorporation of certain functionalities through the combination of physical and chemical modifications in the PDMS structure, like hydrophilic compounds and/or compounds with a high affinity to metallic particles, as for instance poly(4-vinylpyridine) (P4VP).

Reversible-deactivation radical polymerization (RDRP) techniques allow the synthesis of (co)polymers with controlled composition, architecture and molecular weight. Among all of the existing RDRP methods, the atom transfer radical polymerization (ATRP) stands out for being particularly useful and efficient for the synthesis of (co)polymers. For that reason, the ATRP was the method adopted in this work to obtain block copolymers composed by PDMS and P4VP segments.

Therefore, in this work several block copolymers were synthesized with different compositions and molecular weight through the ATRP technique. The ensuing polymers were characterized by nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy. The block copolymers ability to disperse metallic nanoparticles was evaluated through dynamic light scattering (DLS).

In an attempt to improve the PDMS affinity to inks composed by metallic nanoparticles, a lot of different approaches to incorporate copolymers in PDMS membranes were tested. For instance the direct application on cured PDMS, on the constitution of PDMS before cured and even in the replacement of the coupling agent used on inks were some of the approaches tested.

Beside the copolymers application, it was also studied the modification on the PDMS surface by direct polymerization of P4VP. The success of different modifications was evaluated through contact angle analyses and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

The final results concerning block copolymers were not the expected since the PDMS surface properties were not modified in order to completely solve the problem associated with the metallic inks adhesion. However, the improvement of the PDMS surface properties like hydrophobicity was observed when P4VP was direct polymerized on it. In this case, it was possible to verify a significant improvement in the adhesion of metallic inks to the PDMS substrate.

The work contributed to the understanding of how PDMS surface properties change with the application of block copolymers based on PDMS, and also the impact of the direct polymerization of P4VP on the PDMS substrate. The modification of the PDMS surface properties is expected to be a decisive step forward aiming the development of better MEMS technologies.

Keywords: *flexible microelectromechanical systems; RDRP; ATRP; block copolymers; metallic conductive inks; direct polymerization.*

Resumo

Os sistemas microeletromecânicos (MEMS) flexíveis têm tido um crescente interesse, quer pelas suas potencialidades sensoriais quer pelas suas capacidades de processar informação do ambiente onde estão inseridos e, por sua vez, gerar efeitos.

Um dos principais obstáculos à evolução desta tecnologia é a fraca adesão das tintas condutoras ao substrato dos MEMS, na sua maioria membranas de poli(dimetil siloxano) (PDMS), que se reflecte numa perda de condutividade.

De modo a superar esta questão, têm sido desenvolvidas várias alternativas para modificar as propriedades da superfície do PDMS que envolvem tratamentos físicos, químicos ou a combinação de ambos. Uma destas alternativas, consiste na incorporação através da combinação de modificações físicas e químicas de determinadas funcionalidades na matriz do PDMS, nomeadamente compostos hidrofílicos e/ou com elevada afinidade a partículas metálicas, como por exemplo a poli(4-vinil piridina) (P4VP).

A técnica de polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP) permite sintetizar (co)polímeros com composição, arquitetura e peso molecular controlados. Dos vários métodos RDRP existentes, a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) destaca-se por ser uma técnica muito robusta e eficiente para a síntese de (co)polímeros. A ATRP foi, portanto, o método adotado neste trabalho para obter copolímeros de bloco constituídos por segmentos de PDMS e de P4VP.

Nesse sentido, neste trabalho foram sintetizados vários copolímeros de bloco PDMS-P4VP, com diferentes composições e pesos moleculares através da técnica de ATRP. Os polímeros resultantes foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de ressonância magnética protónica (^1H NMR). A capacidade dos copolímeros de bloco dispersarem nanopartículas metálicas foi avaliada através de testes de dispersão dinâmica da luz (DLS).

Numa tentativa de melhorar a afinidade do PDMS a tintas compostas por partículas metálicas, diferentes alternativas de incorporação dos copolímeros nas membranas de PDMS foram testadas. A aplicação direta na superfície do PDMS curado, a incorporação na constituição da camada superficial do PDMS antes do

processo de cura e, ainda, na substituição do agente de acoplamento utilizado na formulação de tintas, são exemplos dessas alternativas.

Para além da aplicação dos copolímeros, foi também estudada a alteração da superfície do PDMS pela polimerização direta da P4VP. O sucesso das diferentes modificações foi avaliado através da análise do ângulo de contacto e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Os resultados obtidos através da utilização dos copolímeros não foram os desejados, uma vez que as propriedades da superfície do PDMS não foram alteradas de forma a resolver completamente o problema associado à adesão das tintas metálicas. Contudo, verificou-se que é possível melhorar as propriedades da superfície do PDMS, como a hidrofobicidade, através do método de polimerização direta da P4VP neste substrato. Neste caso, verificou-se uma melhoria significativa da adesão das tintas metálicas ao substrato PDMS.

O trabalho desenvolvido contribuiu para compreender de que forma as propriedades da superfície do PDMS se alteraram através da aplicação de copolímeros de bloco de base PDMS, e também o impacto da polimerização direta da P4VP no substrato PDMS. A modificação das propriedades da superfície das membranas de PDMS esperou-se ser um passo decisivo para o desenvolvimento de melhores tecnologias MEMS.

Palavras-chave: *sistemas microeletromecânicos flexíveis; RDRP; ATRP; copolímeros de bloco; tinta metálica condutora; polimerização direta.*

Lista de Acrónimos

^1H RMN	Ressonância nuclear magnética protónica
4VP	4 Vinil-piridina
ARGET ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo com ativadores regenerados por transferência de eletrão
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo
CPC	Cloreto de 2-cloropropionilo
DCM	Diclorometano
DLS	Dispersão dinâmica da luz
DMAP	4-dimetilamino piridina
DMF	Dimetilformamida
DNA	Ácido desoxirribonucleico
FTIR	Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HO-PDMS-OH	<i>Hydroxyalkyl terminated poly(propyleneoxy)-polydimethylsiloxane block copolymer</i>
ICAR ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo com iniciadores para regeneração contínua do ativador
IPA	Isopropanol
MEMS	Sistemas microeletromecânicos
Me₆TREN	Tris[2-(dimetilamino)etil]amina
MeOH	Metanol
MOEMS	Sistemas micro opto eletromecânicos
OEOA	<i>Oligo(ethylene oxide) methyl ether acrylate</i>
P4VP	Poli(4-vinil-piridina)
PDI	Índice de polidispersividade
PDMS	Poli(dimetil siloxano)
PDMS-OH	<i>Monocarbinol terminated polydimethylsiloxane, asymmetric</i>
RDRP	Polimerização radicalar por desativação reversível
RF MEMS	Sistemas microelectromecânicos de radiofrequência

SARA ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo com ativador suplementar e agente redutor
TEA	Trietilamina
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta

Nomenclatura

D_h	Diâmetro hidrodinâmico
DP	Grau de polimerização
K_{ATRP}	Constante de equilíbrio de ATRP
k_{deact}	Constante da taxa de desativação
k_{act}	Constante da taxa de ativação
k_p	Constante da taxa de propagação
L	Ligante
M	Monómero
M_n^{th}	Peso molecular médio numérico teórico
M_t^n	Metal de transição
P_n-X	Iniciador/espécie dormente
P_n^*	Espécie ativa
R_p	Taxa de polimerização

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática da estratégia proposta para este trabalho (adaptado de [1] [2]).	2
Figura 2 – Exemplo de dispositivo eletrônico flexível (retirado de [6]).	3
Figura 3 – Representação esquemática do tratamento por plasma, de oxigênio, da superfície do PDMS (retirado de [9]).	8
Figura 4 - Estruturas químicas de exemplos de monómeros hidrofílicos (adaptado de [15]).	11
Figura 5 – Esquema representativo de um copolímero de tribloco linear para utilização na melhoria da adesão de tinta metálica ao PDMS.	12
Figura 6 - Dispositivo <i>Lab-On-Chip</i> de base silicone capaz de processar fótons de várias formas para desenvolvimento de novos fármacos (retirado de [25]).	15
Figura 7 – Dispositivo <i>Smart Pill</i> capaz de medir temperatura, pressão e pH do aparelho digestivo dos pacientes (retirado de [27]).	16
Figura 8 – Exemplo de produto <i>E-Skin</i> (retirado de [30]).	17
Figura 9 – Estrutura molecular do PDMS.	19
Figura 10 – Estrutura molecular da 4VP.	20
Figura 11 – Esquema de diferentes arquiteturas adquiridas de copolímeros de bloco com dois monómeros, A e B (retirado de [38]).	21
Figura 12 – Equações relativas às três etapas de polimerização (retirado de [41]).	22
Figura 13 – Esquema do equilíbrio ATRP (adaptado de [36]).	24
Figura 14 – Mecanismos da ICAR e ARGET ATRP (retirado de [43]).	26
Figura 15 – Mecanismo SARA ATRP (retirado de [44]).	27
Figura 16 – Representação esquemática da síntese do macroiniciador PDMS-Cl.	35
Figura 17 – Representação esquemática da síntese do macroiniciador Cl-PDMS-Cl.	36

Figura 18 – Representação esquemática da síntese do PDMS- <i>b</i> -P4VP via SARA ATRP.....	37
Figura 19 – Representação esquemática da síntese do P4VP- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -P4VP via SARA ATRP.	38
Figura 20 – Espetro de ¹ H RMN do precursor PDMS-OH (A) e do macroiniciador PDMS-Cl (B) em CDCl ₃	42
Figura 21 – Espetro de ¹ H RMN do precursor HO-PDMS-OH (A) e do macroiniciador Cl-PDMS-Cl (B) em CDCl ₃	45
Figura 22 – Espetro ¹ H RMN de PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₆₀ em CDCl ₃ , obtido no fim da reacção.	47
Figura 23 – Espetro ¹ H RMN de PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₆₀ puro em CDCl ₃	49
Figura 24 – Espetro ¹ H RMN do copolímero P4VP ₁₅ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -P4VP ₁₅ puro em CDCl ₃	51
Figura 25 - Imagens das dispersões de nanopartículas de cobre em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença e ausência de PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₄₀ (2 mg/mL). A imagem (A) foi retirada na manhã a seguir à preparação das dispersões e a (B) uma semana depois.	53
Figura 26 - Tamanho médio de dispersões de nanopartículas em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença de PDMS- <i>b</i> -P4VP e P4VP- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -P4VP (2 mg/mL), determinado por DLS.....	56
Figura 27 - Gráfico obtido pela análise DLS da amostra de dispersão de nanopartículas em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença de PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₁₄₆ (2 mg/mL) da distribuição do tamanho por intensidade.	57
Figura 28 - Imagem da membrana de PDMS depois de evaporado THF onde se dissolveu PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₄₀ puro (12 mg), com risco feito com a caneta AgIC Silver Ink Marker.	60
Figura 29 - Imagem da membrana de PDMS sem tratamento depois de aplicada a tinta metálica desenvolvida com o copolímero PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₄₀ (20 mg copolímero – 0,8 mL IPA) e com um elevado teor em partículas de cobre (100 mg).....	61

Figura 30 - Imagem da membrana de PDMS previamente tratada por plasma, para posterior aplicação de tinta metálica desenvolvida com o copolímero P4VP ₄₁ -b-PDMS ₁₇ -b-P4VP ₄₁ (20 mg copolímero – 0,8 mL IPA) e com um elevado teor em partículas metálicas de cobre (100 mg).	62
Figura 31 - Imagem do resultado da incorporação das partículas metálicas (100 mg) na presença do copolímero P4VP ₄₁ -b-PDMS ₁₇ -b-P4VP ₄₁ (10 mg copolímero – 0,25 mL IPA) e agente de reticulação (0,5 mg) na formulação da camada superficial do PDMS.	65
Figura 32 - Espectro FTIR da membrana de PDMS sem qualquer modificação (A), modificada por polimerização direta, utilizando a solução com razão molar de 1:0:0,5 (B), a solução com razão de 1:0,5:0,5 (C) e a solução com razão de 1:1:0,5 (D) de 4VP:OEEOA:Irgacure 2959.	70
Figura 33 - Imagem da impressão de tinta metálica na membrana não modificada (A) e modificada por polimerização direta da 4VP com uma solução de 4VP:Irgacure 2959 de razão molar 1:0,5 e com 200 mg/mL de concentração de monómero em IPA (B).	72
Figura 34 – Imagem da impressão de tinta metálica na membrana polimerizada com uma solução 4VP:OEEOA:Irgacure 2959 de razão molar 1:0,5:0,5 respectivamente.	73
Figura 35 – Imagem da membrana de PDMS modificada com uma solução de 4VP:OEEOA:Irgacure 2959 de razão molar 1:1:0,5 respectivamente, depois de aplicadas tintas com dois tipos de partículas (A) e da medição do valor de resistência obtido na tinta das partículas de cobre retiradas da pasta da Caswell, na escala 200 Ω (B).	74

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Caracterização do macroiniciador PDMS-Cl.	43
Tabela 2 – Caracterização do macroiniciador Cl-PDMS-Cl.	46
Tabela 3 – Propriedades dos copolímeros PDMS- <i>b</i> -P4VP, sintetizados por SARA ATRP, resultantes da análise do espectro ¹ H RMN correspondente.....	48
Tabela 4 – Propriedades dos copolímeros P4VP- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -P4VP, sintetizados por SARA ATRP, resultantes da análise do espectro ¹ H RMN correspondente.	50
Tabela 5 - D _h e PDI de dispersões de nanopartículas em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença de copolímeros de bloco (2 mg/mL), determinados por DLS.	55
Tabela 6 - Valor do ângulo de contacto médio que a gota de água faz com PDMS sem modificação e respetivo erro associado.	67
Tabela 7 - Valor do ângulo de contacto médio no substrato PDMS modificado por polimerização direta da 4VP.....	68
Tabela 8 - Valor do ângulo de contacto médio no substrato PDMS modificado por polarização direta da 4VP e OEOA.....	69
Tabela 9 - Valor do ângulo de contacto médio no substrato PDMS um mês depois de ser modificada por polarização direta da 4VP e OEOA.....	69
Tabela 10 - Frequências observadas no espectro FTIR (cm ⁻¹) e respetivas atribuições das ligações a que correspondem.....	71

Conteúdo

Agradecimentos	i
Abstract	v
Resumo	vii
Nomenclatura	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Introdução	1
Capítulo 1 Estado da arte	3
1.1. Sistemas microeletromecânicos.....	3
1.1.1. Vantagens da eletrônica flexível.....	5
1.1.2. Desafios	6
1.1.3. Soluções.....	7
1.1.3.1. Tratamento por plasma	8
1.1.3.2. Solução piranha	10
1.1.3.3. Polimerização direta na superfície do PDMS	11
1.1.3.4. Aplicação de copolímeros de bloco.....	12
1.1.3.5. Outras soluções.....	13
1.1.4. Tintas condutoras.....	14
1.1.5. Perspetivas futuras	15
1.2. Síntese de copolímeros	19
1.2.1. Poli(dimetil siloxano)	19
1.2.2. Poli(4-vinil piridina).....	20
1.2.3. Copolímeros de bloco.....	21
1.2.4. Técnicas de polimerização.....	22
1.2.4.1. Polimerização radicalar por desativação reversível.....	22
1.2.4.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo.....	24
1.2.4.2.1. Vantagens da ATRP	25
1.2.4.2.2. Desafios da ATRP	25
1.2.4.2.3. Variações da ATRP	26

Capítulo 2 Secção experimental	31
2.1. Materiais	31
2.2. Técnicas	33
2.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	33
2.2.2. Dispersão dinâmica da luz	33
2.2.3. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier	33
2.2.4. Ângulo de contacto	33
2.3. Procedimentos	35
2.3.1. Síntese do macroiniciador PDMS-Cl	35
2.3.2. Síntese do macroiniciador Cl-PDMS-Cl	36
2.3.3. Síntese de copolímeros de bloco PDMS- <i>b</i> -P4VP	37
2.3.4. Síntese de copolímeros de bloco P4VP- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -P4VP	38
2.3.5. Dispersão das partículas metálicas	39
2.3.6. Formulação de tintas metálicas com utilização dos copolímeros.....	39
2.3.7. Preparação das membranas de PDMS	39
2.3.8. Polimerização direta na superfície do PDMS	40
2.3.8.1. Tratamento por plasma	40
Capítulo 3 Resultados e discussão.....	41
3.1. Síntese e caracterização de macroiniciadores de base PDMS	41
3.1.1. PDMS-Cl	41
3.1.2. Cl-PDMS-Cl	44
3.2. Síntese e caracterização de copolímeros de bloco de base PDMS	47
3.2.1. PDMS- <i>b</i> -P4VP	47
3.2.2. P4VP- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -P4VP	50
3.3. Avaliação da capacidade dos copolímeros em dispersar nanopartículas	53
3.3.1. Determinação do tamanho das partículas	55
3.4. Aplicação dos copolímeros.....	59
3.4.1. Superfície do PDMS	59
3.4.2. Formulação das tintas condutoras.....	61
3.4.3. Formulação da camada superficial do PDMS juntamente com as tintas condutoras.....	64
3.5. Polimerização direta na superfície do PDMS	67
3.5.1. Medidas do ângulo de contacto	67

3.5.2. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier	70
3.5.3. Aplicação de tintas nas membranas de PDMS tratadas.....	72
Conclusões e trabalho futuro.....	75
Referências	77

Introdução

A química de polímeros tem sido revolucionada pela polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP). Através de um controlo apertado da síntese, esta técnica permite obter polímeros com peso molecular, composição, funcionalidade e arquitetura definidos. A polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) destaca-se dos vários métodos de RDRP por ser mais versátil e robusta, por permitir a polimerização de uma ampla variedade de monómeros e por ser particularmente útil na síntese de materiais funcionais com arquiteturas complexas.

O facto de ser possível sintetizar polímeros de forma tão controlada permite alterar as suas estruturas, com vista a obter as funções que desejarmos e, também, beneficiar das diferentes características dos monómeros constituintes.

Com o objetivo de melhorar a capacidade do poli(dimetil siloxano) (PDMS) aderir a tintas metálicas, compostas essencialmente por nanopartículas de cobre ou prata, foi delineada uma estratégia que promovesse a interação entre ambos. Nesse sentido é necessário obter um material capaz de complexar iões metálicos e, deste modo, promover a adesão aos metais e, ao mesmo tempo, que tenha afinidade ao PDMS.

O objetivo principal deste trabalho consiste na síntese de copolímeros de bloco, com diferentes composições e graus de polimerização (DP), que contêm na sua estrutura PDMS e 4-Vinil piridina (4VP), um monómero com propriedades de adesão a metais. Os copolímeros, sintetizados através da técnica de ATRP, foram, posteriormente, utilizados numa tentativa de alterar permanentemente as propriedades da superfície do PDMS e tornar a aplicação das tintas metálicas mais eficiente (Figura 1).

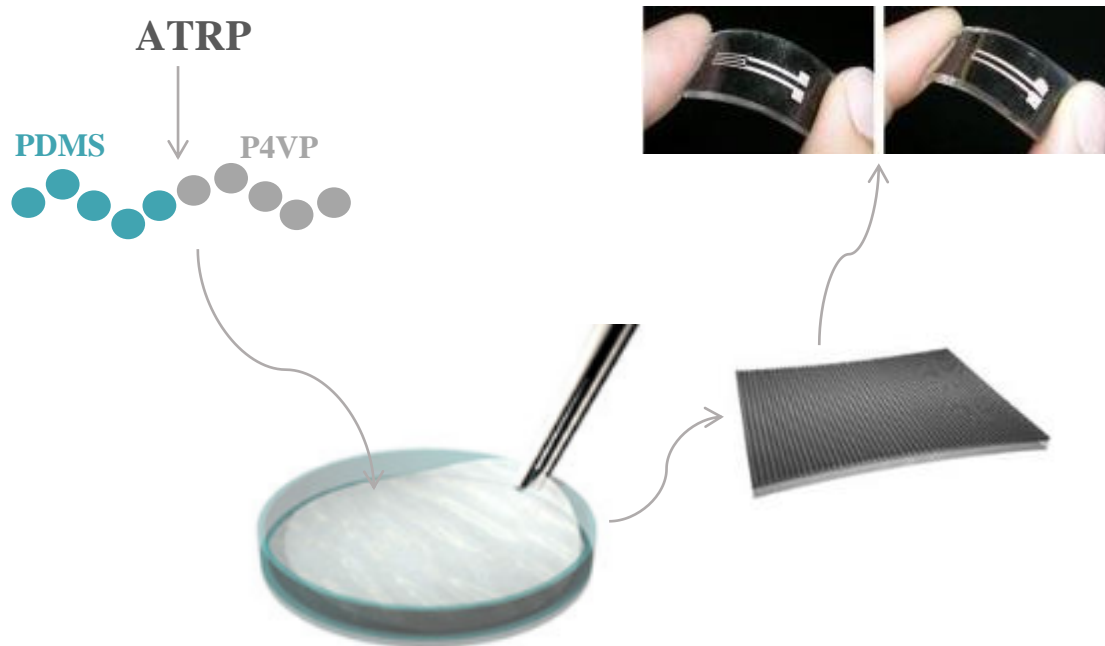


Figura 1 - Representação esquemática da estratégia proposta para este trabalho (adaptado de [1] [2]).

Outro objetivo do presente trabalho consistiu em verificar o potencial do monómero 4VP. Para tal, foi estudada a modificação da superfície do PDMS, através da polimerização direta da 4VP neste e avaliada esta alteração quando aplicadas as tintas metálicas.

De uma forma geral pretende-se, com este trabalho, melhorar as propriedades da superfície do PDMS, de modo a contribuir para uma melhoria no processo de aplicação das tintas metálicas, isto é, melhorar a sua adesão e condutividade e, assim, contribuir para o desenvolvimento de novos MEMS.

O presente trabalho está organizado em três capítulos: o primeiro capítulo é dedicado à revisão da literatura com a introdução à problemática da fraca adesão por parte do PDMS a tintas metálicas compostas essencialmente por nanopartículas, atuais estratégias de alteração das propriedades da superfície do PDMS e apresentação da estratégia utilizada neste trabalho; no segundo capítulo é feita uma breve exposição das condições experimentais e técnicas utilizadas; no terceiro, e último, capítulo são apresentados e discutidos os resultados deste estudo, bem como algumas considerações futuras relativas ao tema desenvolvido. No final da dissertação são apresentadas as principais conclusões retiradas da investigação desenvolvida.

Capítulo 1

Estado da arte

1.1. Sistemas microeletromecânicos

Os sistemas microeletromecânicos, mais conhecidos por MEMS (*micro electromechanical systems*), foram identificados como uma das tecnologias mais promissoras do século, com inúmeras potencialidades [3].

Esta tecnologia de processamento, usada para criar aparelhos ou sistemas integrados de pequena escala, consiste num conjunto de microestruturas mecânicas, microsensores, microatuadores e microeletrónica, integrados no mesmo *chip*, sobre um substrato [3]. Inicialmente, este substrato era constituído por material rígido à base de silício monocristalino ou vidro. No entanto, este tipo de substrato apresentava inúmeras desvantagens, nomeadamente, tamanho, forma e aplicação limitada. Para além disso, as tecnologias de fabricação com este substrato demoravam muito tempo, o que tornava o processo dispendioso [4]. Surgiram, então, os MEMS flexíveis que utilizam maioritariamente poli(dimetil siloxano) (PDMS), elastómero de base silicone, como substrato. Esta inovação tornou a área de aplicação dos MEMS muito mais abrangente e os processos de fabricação mais económicos [5].

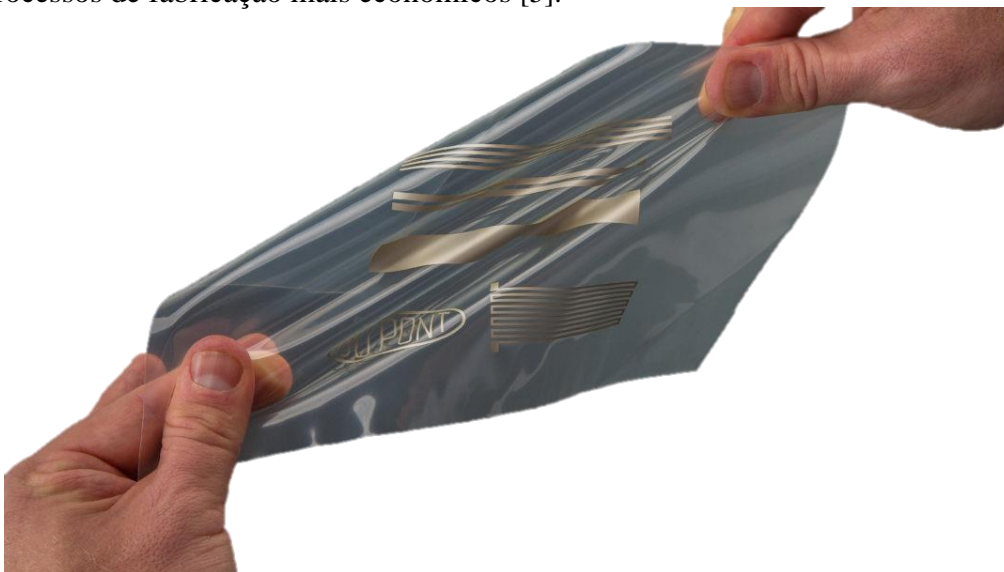


Figura 2 – Exemplo de dispositivo eletrónico flexível (retirado de [6]).

Relativamente ao princípio de funcionamento dos MEMS, os microssensores são responsáveis por detetar mudanças no ambiente do sistema, através de medições de informação de fenómenos mecânicos, térmicos, magnéticos, químicos ou eletromagnéticos. Por outro lado, a microeletrónica é responsável por processar essa informação e dar sinal aos microatuadores que, por sua vez, reagem a essa informação e criam mudanças no ambiente como forma de resposta [3].

Para além da capacidade de serem utilizados como sensores, os MEMS podem ter a capacidade de controlar e atuar num sistema e, por sua vez, gerar efeitos. Devido à sua complexidade, esta tecnologia tem natureza interdisciplinar que utiliza *design*, engenharia e perícia de fabricação das mais vastas áreas tecnológicas. Essas áreas incluem tecnologia de fabricação de sistemas integrados, engenharia mecânica, ciência de materiais, engenharia electrotécnica, química e engenharia química, bem como, engenharia de fluidos, óptica e instrumentação [3].

1.1.1. Vantagens da eletrónica flexível

A tecnologia de MEMS flexível apresenta inúmeras vantagens, nomeadamente, o facto de ter natureza interdisciplinar e diversas aplicações, o que dá origem a uma gama de dispositivos e sinergias entre campos anteriormente nunca relacionados, como por exemplo a biologia e a microeletrónica. As técnicas de fabricação desta tecnologia aumentam o desempenho e confiabilidade, e permitem obter dispositivos de reduzido tamanho, volume, peso e custo. Os MEMS fornecem, ainda, a base para fabricação de produtos que não podem ser feitos por outros métodos [3].

A inovação no material utilizado como substrato permitiu obter dispositivos flexíveis e elásticos que, mesmo sofrendo deformações e até um certo limite, mantêm a sua função. Assim, é possível dobrar, esticar e adaptar estes dispositivos ao ambiente onde são aplicados. Estas características permitem o desenvolvimento de novos dispositivos como espécies de pele eletrónica artificial flexível, aparelhos tecnológicos flexíveis, sensores maleáveis para cuidados de saúde personalizados e matrizes de eléctrodos para o coração e cérebro, que não são possíveis com aparelhos eletrónicos rígidos [7].

Os MEMS oferecem ótimas vantagens em relação a outros tipos de sistemas implantáveis para certas aplicações. Este facto deve-se não só à sua reduzida escala e natureza eléctrica, mas também à capacidade de operar num curto espaço de tempo [8].

Razões como as referidas anteriormente, tornam os MEMS flexíveis uma tecnologia com potencial muito mais abrangente do que apenas para circuitos integrados. Apesar disso, ainda existem muitos desafios e obstáculos tecnológicos, nomeadamente associados à sua fabricação, a ser ultrapassados para que sejam atingidas todas as potencialidades dos MEMS.

1.1.2. Desafios

Quando um aparelho ou sistema é miniaturizado é fundamental ter um bom conhecimento acerca das suas propriedades para não alterar as funções. Deste modo, é necessário realizar estudos sobre o mecanismo de transdução, o *design* total, o material utilizado e o processo de fabricação envolvido [3].

Relativamente aos substratos utilizados nos MEMS, de entre todos os polímeros, o PDMS tem sido um dos materiais mais explorados para esse mesmo uso. O grande interesse no PDMS deve-se à sua excelente flexibilidade, não toxicidade, baixa temperatura para curar, entre muitas outras razões. No entanto, apresenta, também, uma baixa energia de superfície e elevada hidrofobicidade o que torna fraca a adesão a tintas condutoras. Este constitui o principal desafio para a evolução desta tecnologia, uma vez que pode pôr em causa a qualidade da impressão e, por conseguinte, o desempenho dos aparelhos [9].

Para solucionar o problema da fraca adesão das tintas, foram desenvolvidas alternativas para modificar as propriedades da superfície do PDMS e aumentar a afinidade a partículas metálicas. A alteração destas propriedades é feita através de várias técnicas que envolvem tratamentos físicos, químicos ou combinação de ambos. No entanto, a rápida recuperação da hidrofobicidade da superfície do PDMS e a reprodutibilidade dos resultados, associada à maioria dos tratamentos atualmente utilizados, é uma das questões que limita a sua aplicação [10] [11].

O substrato tem um papel muito importante para o bom funcionamento dos MEMS. Para além da sua energia de superfície, a porosidade também é um parâmetro que deverá ser bem estudado, uma vez que, quando se aplica a tinta no substrato, é necessário garantir que esta fica apenas por cima da sua superfície, de forma a evitar que as propriedades do mesmo sejam alteradas e tornar o seu uso inadequado [9].

1.1.3. Soluções

A principal dificuldade que advém da utilização do PDMS como substrato é fazer aderir e espalhar tintas metálicas. Como tal, as soluções apresentadas residem na alteração das propriedades da superfície do PDMS, de forma a diminuir a hidrofobicidade e melhorar a adesão das tintas.

A fim de modificar as propriedades da superfície do PDMS várias técnicas podem ser utilizadas através de tratamentos químicos, físicos ou ambos. Dois exemplos são o tratamento por plasma e a solução piranha, que foram estudados neste trabalho.

O processo de ativação da superfície do PDMS envolve um aumento considerável da energia de superfície do polímero e, por sua vez, um aumento da sua hidrofiliabilidade. No geral, este aumento de energia é devido à alteração dos grupos metil hidrofóbicos apolares ($-CH_3$) presentes na estrutura do PDMS, o que dá origem a grupos hidrofílicos polares, como por exemplo o grupo hidroxilo ($-OH$) [11]. Estas alterações de superfície facilitam subseqüentes interações, imobilizações ou ligações com compostos ou materiais de interesse, para diferentes aplicações.

1.1.3.1. Tratamento por plasma

Uma das soluções para aumentar a hidrofiliicidade da superfície do PDMS é o tratamento por plasma, sendo atualmente a técnica mais utilizada [12].

O plasma consiste num gás parcialmente ionizado, no qual uma certa quantidade de elétrões e iões está livre. A modificação de superfícies por plasma aplica gases, tais como oxigénio, azoto e hidrogénio, que se dissociam e reagem com a superfície do substrato, criando grupos químicos funcionais que contêm oxigénio, azoto ou hidrogénio respetivamente [12].

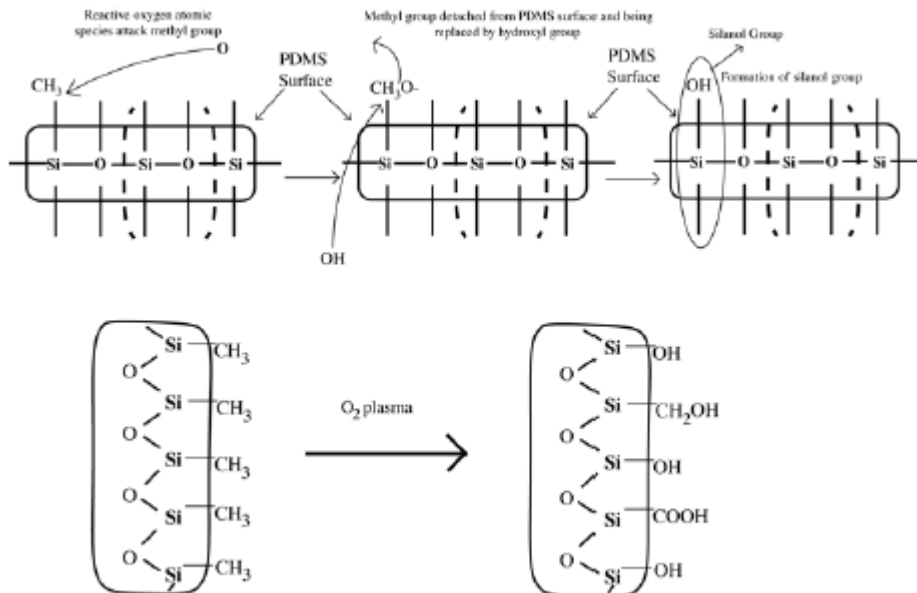


Figura 3 – Representação esquemática do tratamento por plasma, de oxigénio, da superfície do PDMS (retirado de [9]).

Os tratamentos por plasma têm a vantagem de induzir modificações de superfície sem o uso de solventes orgânicos. No entanto, as superfícies modificadas com este tratamento mudam gradualmente com o tempo (entre 30 minutos a 1 hora) e, logo, a superfície recupera as suas características, após algum tempo. Uma outra desvantagem é a alteração das propriedades mecânicas do PDMS que, dependendo das condições operacionais usadas, podem decorrer do tratamento por plasma [13].

As limitações na durabilidade do tratamento por plasma levam a que seja necessário realizar um segundo tratamento, como por exemplo a polimerização direta de polímeros hidrofílicos na superfície do PDMS, com vista a modificar durante um maior período de tempo a sua superfície. Como tal, este tratamento funciona, por vezes, apenas como uma pré-ativação da superfície do PDMS [10] [13].

1.1.3.2. Solução piranha

A solução piranha consiste numa mistura altamente oxidante de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogénio que, quando aplicada sobre a superfície do PDMS, faz aumentar a hidrofiliçidade, através do aumento da densidade de grupos funcionais na sua superfície [11].

D. Maji e os seus colaboradores, em 2011 [11] compararam a aplicação do tratamento por plasma na superfície do PDMS com tratamento com solução piranha. Os resultados obtidos foram melhores para o caso do tratamento por plasma, uma vez que a membrana se apresentava mais hidrofílica. Para além disso, o tratamento com solução piranha pode ser distinto ao longo da superfície, uma vez que não é possível controlar com precisão as reacções de oxidação, dando origem a irregularidades em termos de propriedades químicas e/ou físicas, que resultam dessa deficiência de controlo. À semelhança do tratamento por plasma, a superfície modificada com solução piranha também recupera a sua hidrofobicidade após um curto período de tempo.

A utilização desta solução na modificação das propriedades da superfície do PDMS, apesar de não obter os melhores resultados, tem como vantagens ser um método eficaz, de baixo custo e de simples abordagem. Para além disso, revela ser muito útil na modificação de superfícies com formas irregulares, uma vez que podem ser mergulhadas na solução [11].

1.1.3.3. Polimerização direta na superfície do PDMS

Devido ao caráter transitório dos tratamentos referidos anteriormente, é importante desenvolver estratégias que permitam uma modificação permanente da superfície do PDMS. Uma possível solução é a polimerização direta de monómeros hidrofílicos (ou com a funcionalidade desejada) na superfície do PDMS. No entanto, para que ocorra a polimerização, é necessária uma pré-ativação da superfície do PDMS, através da solução piranha ou do tratamento por plasma, capaz de criar radicais ativos e, por sua vez, criar ligações covalentes. Uma solução contendo o monómero e o fotoiniciador (Irgacure 2959) é, posteriormente, depositada sobre a superfície do PDMS e a polimerização ocorre por ação da irradiação ultravioleta (UV) (fotopolimerização) [12].

Esta técnica tem a capacidade de induzir a formação do polímero a partir de uma rápida transformação do monómero líquido num filme sólido e é considerada uma técnica inócua para o ambiente, uma vez que, em alguns casos, não é necessário solvente e, noutros, o solvente utilizado é um álcool, como o isopropanol [14].

Como o monómero é aplicado na superfície pré-ativada do PDMS e, depois, se dá a fotopolimerização, formam-se ligações químicas que tornam esta solução menos efémera que as anteriormente referidas [14].

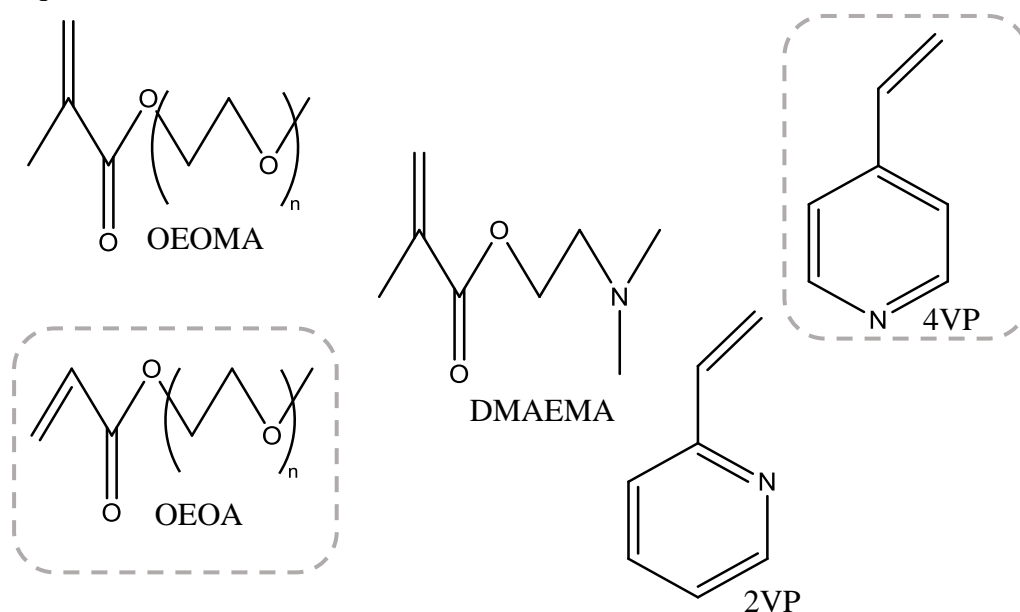


Figura 4 - Estruturas químicas de exemplos de monómeros hidrofílicos (adaptado de [15]).

1.1.3.4. Aplicação de copolímeros de bloco

Mais recentemente, e de forma a solucionar os problemas relacionados com a fraca adesão de outros materiais à superfície do PDMS, foi pensada a aplicação, por deposição física, de uma camada de copolímero de bloco na superfície do substrato [13].

A ideia é desenvolver copolímeros de bloco que sejam compostos por segmentos com uma natureza química semelhante ao substrato, nomeadamente o PDMS, mas que também possuam uma elevada afinidade para com o material que se pretende depositar sobre a superfície deste, neste caso, a tinta metálica. O monómero constituinte do segundo segmento irá contribuir significativamente para a modificação das propriedades da superfície e irá facilitar a interação entre a superfície e o material a depositar. Desta forma, é melhorada a adesão da tinta ao substrato.

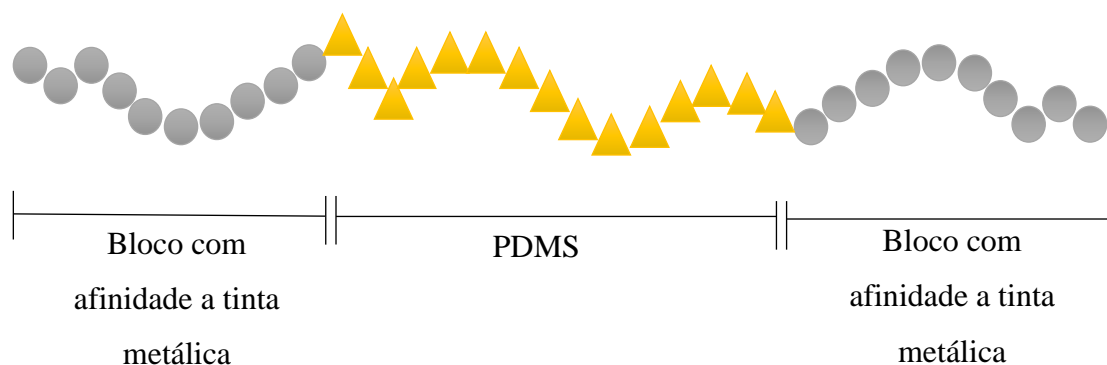


Figura 5 – Esquema representativo de um copolímero de tribloco linear para utilização na melhoria da adesão de tinta metálica ao PDMS.

1.1.3.5. Outras soluções

Ao longo dos últimos anos, outras estratégias têm vindo a ser abordadas no desenvolvimento de sistemas elétricos flexíveis de base PDMS.

Em 2007, X. Niu e a sua equipa [16] idealizaram uma mistura de partículas condutoras, nanométricas e micrométricas, com o gel PDMS, cujo objetivo era formar compósitos condutores de base PDMS para, posteriormente, serem utilizados como padrões de estruturas condutoras. Os resultados obtidos permitiram concluir que estes compósitos exibiam boa condutividade elétrica e boas propriedades mecânicas. No entanto, quando a concentração das partículas condutoras era muito alta o compósito tornava-se rígido, quebradiço e difícil de processar. Isto deveu-se ao facto de as características mecânicas deixarem de ser semelhantes às do PDMS original. Como tal, esta solução pode não ser adequada, uma vez que a concentração de partículas condutoras é limitada.

K. Lee e colaboradores, em 2005 [17] estudaram a transferência e, posterior, incorporação de filmes finos de padrões de ouro no PDMS via adesão química mediada por um agente de acoplamento de silano. Em 2006, K. Lim e colaboradores [18] desenvolveram um método de transferência e disposição de camadas metálicas no substrato de PDMS com uso de técnicas de gravura em série e selectivas. Um ano depois, em 2007, A. Siegel e a sua equipa [19] experimentaram a injeção manual e solidificação de metais líquidos em microcanais de PDMS. Todos estes estudos melhoraram a adesão ao PDMS, no entanto, a incompatibilidade deste com os metais continuou a causar falhas no processo de fabricação, pois os filmes metálicos finos tendem a separar-se dos substratos de PDMS flexíveis. Uma outra falha comum é a formação de fissuras nas finas camadas de material metálico quando o PDMS sofre alguma deformação, o que limita a sua aplicação em eletrónica flexível [20].

1.1.4. Tintas condutoras

Depois de modificadas as propriedades da superfície do PDMS, é possível a aplicação de tintas como estruturas condutoras com o objetivo de criar aparelhos e componentes de eletrônica flexível.

A elaboração de tintas com nanopartículas de metais condutores, como o cobre e a prata, oferece claras vantagens em relação a outras tintas que contêm metais, dado estarem mais disponíveis em termos comerciais, apresentarem menores temperaturas de sinterização e menor resistência de contacto [21].

A tinta ideal deve ser barata, fácil de preparar, armazenar e com elevados valores de condutividade após deposição e pós-processamento. Em termos de resistividade elétrica, a prata tem o valor mais baixo, $1,59 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, de seguida é o cobre, $1,72 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, e, depois, o ouro, $2,44 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$. A utilização de nanopartículas de cobre, apesar de barata e de possuir elevada condutividade, apresenta dificuldades devido à oxidação, de forma espontânea no ar. O ouro, por outro lado, é muito caro. A prata, hoje em dia, é o metal de eleição para as nanopartículas que constituem as tintas, uma vez que possui o maior valor de condutividade elétrica entre os metais [21].

Muitas vezes, para obter boa condutividade, são necessárias elevadas quantidades de nanopartículas, o que leva ao aumento significativo do custo da tinta. Apesar de não ser tão cara como com as nanopartículas de ouro, a formulação de tintas com nanopartículas de prata acarreta, ainda assim, elevados custos. Desta forma, um dos objetivos para melhorar as tintas de nanopartículas é diminuir a concentração destas, mantendo os valores de condutividade altos [21].

A elevada área de superfície das nanopartículas leva ao aumento da aglomeração, daí este tipo de tintas tenha de ser formulado juntamente com um agente estabilizador, que permita manter as nanopartículas separadas e estáveis [22]. O agente estabilizador pode ser um material polimérico ou um surfactante [23].

A utilização de copolímeros de bloco como agentes estabilizadores pode ser uma solução para os problemas acima descritos. Os copolímeros são capazes de interagir com a superfície das nanopartículas metálicas mantendo-as estáveis e, para além disso,

rearranjam a sua disposição, o que permite manter a condutividade e diminuir a concentração de nanopartículas, que deixam de se aglomerar [22]. A utilização de copolímeros de bloco de base PDMS na formulação das tintas pode, também, melhorar a afinidade que as tintas metálicas têm à superfície do PDMS.

1.1.5. Perspetivas futuras

A experiência adquirida com as primeiras aplicações de MEMS resultou numa tecnologia capaz de originar novas aplicações biomédicas (exemplo *Lab-on-Chip*) e comunicações óticas ou sem fios, também conhecidas como *Micro Opto Electro Mechanical Systems* (MOEMS) e MEMS de radiofrequência (RF MEMS) [24].

No que diz respeito ao *Lab-On-Chip*, e, como o nome indica, este consiste num *biochip*, ou seja um *microchip* biológico que incorpora reações entre DNA, proteínas, reagentes químicos e biológicos num suporte de vidro, silicone ou plástico com o objetivo de extrair informações, colocando parte dos processos de laboratório num único *chip* [24].

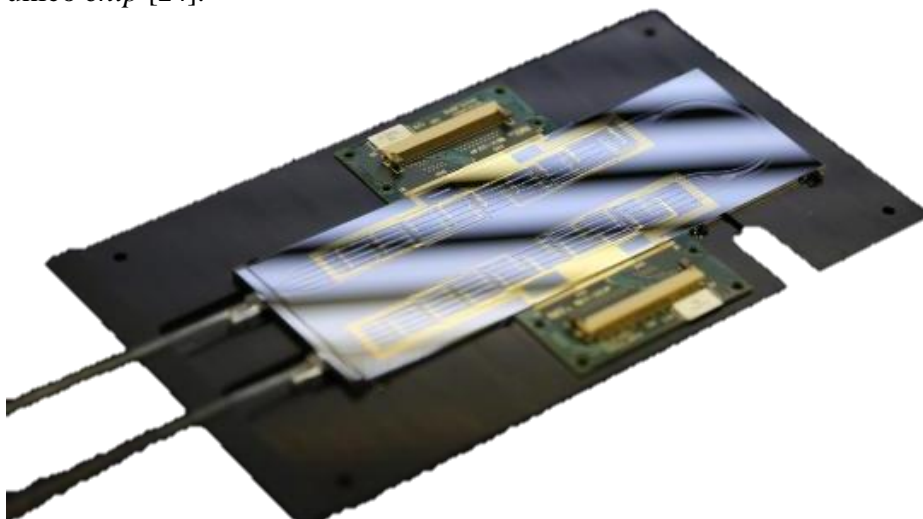


Figura 6 - Dispositivo *Lab-On-Chip* de base silicone capaz de processar fotões de várias formas para desenvolvimento de novos fármacos (retirado de [25]).

Os primeiros dispositivos *Lab-On-Chip* para fins de investigação e pesquisa de fármacos já se encontram no mercado. No entanto, a principal aplicação destes dispositivos deverá ser no campo do diagnóstico molecular como, por exemplo, no

diagnóstico e estudo de leucemia, cancro da mama, transtorno bipolar e várias doenças infecciosas. A preocupação constante com a segurança e a biodeteção atempada, para evitar propagação de certas doenças, são os principais motivos para o estudo e desenvolvimento deste produto [26].

As principais vantagens do *Lab-On-Chip* incluem facilidade de manuseamento, velocidade de obtenção de resultados, necessidade de pouco volume de amostra e consumo de reagente e elevada reprodutibilidade devido a padronização e automação [24].

A futura tecnologia *lab-on-chip* pode incluir dispositivos implantáveis, “*pharmacy-on-a-chip*”, que libertam de forma precisa e regular, mediante sinais de uma fonte externa conectada através da pele, fármacos no organismo, sem ser necessário agulhas ou injeções. Pode ser utilizado para hormonas, fármacos de quimioterapia e analgésicos. Uma perspectiva futura é, também, desenvolver sensores MEMS incorporados no corpo e com a capacidade de responder aos próprios sinais internos do nosso corpo, sem ser necessário nenhuma fonte externa [24].

Atualmente, muitas empresas e centros de pesquisa trabalham ativamente no campo de redes de sensores sem fios e *Smart Pills*. Apesar de ser difícil prever o sucesso destas aplicações, devido aos obstáculos ainda existentes, é certo que irão beneficiar das características referentes aos MEMS, nomeadamente pequena escala, baixo custo e performance [26].



Figura 7 – Dispositivo *Smart Pill* capaz de medir temperatura, pressão e pH do aparelho digestivo dos pacientes (retirado de [27]).

O *Smart Pill* é um sistema autónomo que, uma vez ingerido, tem a capacidade de se mover livremente no corpo humano e, portanto, analisar o ambiente interno. Este consiste numa capsula que mede pressão, pH e temperatura e que permite avaliar inúmeras doenças. O *Smart Pill*, para além disso, minimiza o tempo que o paciente tem de estar inativo, o que permite que este retome a maioria das atividades diárias normais, enquanto os dados são recolhidos pela cápsula [26].

Uma outra tecnologia ligada aos MEMS com grande potencial de aplicações é a pele eletrónica artificial flexível, mais conhecida como *E-skin*. A *E-skin* consiste em sensores elétricos construídos sobre um substrato flexível. Este aparelho tem a capacidade de traduzir informação do ambiente (deformação mecânica, temperatura ou humidade) num sinal digital. O especial interesse desta tecnologia é a capacidade de obtenção de dispositivos eletrónicos capazes de ser usados como uma peça de roupa, que promovem a interação humano-máquina. Uma das muitas aplicações são sensores de pressão que se “vestem” e robôs inteligentes. Estes sensores possuem alta sensibilidade, boa flexibilidade, baixo peso, biocompatibilidade e capacidade de mimetizar as características multimodais da pele humana, o que os torna muito desejados [28] [29].

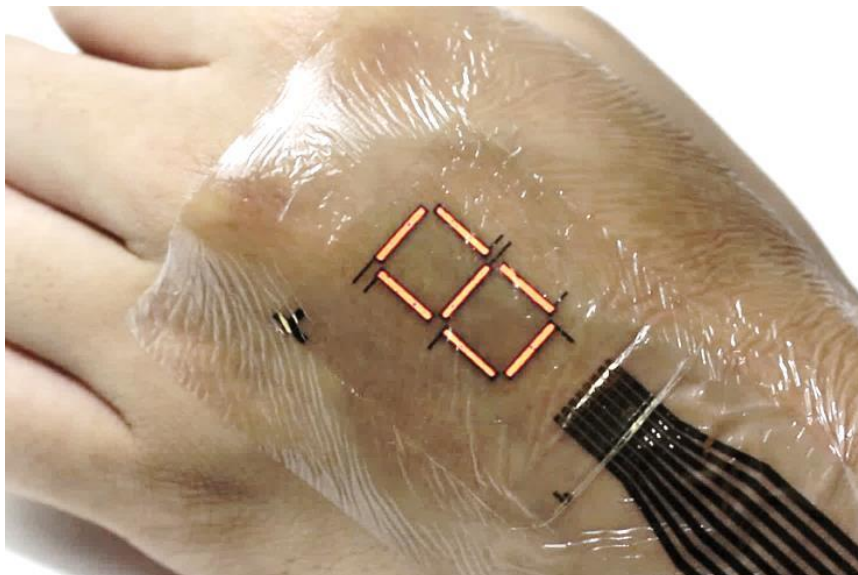


Figura 8 – Exemplo de produto *E-Skin* (retirado de [30]).

Os dispositivos adaptáveis, e capazes de ser usados como peça de vestuário, estão em rápido crescimento na indústria eletrônica. Já existem milhares de dispositivos de microeletrônica convencional de estado sólido no mercado, com bastantes consumidores, mas existem projeções de muitos mais dentro dos próximos 5 a 10 anos. O grande interesse reside no uso de compósitos elastoméricos em que a borracha está incorporada em redes ou filmes enchidos com partículas condutoras de micro/nano escala. Os primeiros esforços concentraram-se no uso de partículas de carbono negro estruturado e pós metálicos. Sendo que, recentemente, tem-se vindo a ser dado mais atenção a estratégias que envolvam misturas de copolímeros, nanotubos de carbono e grafeno [31].

1.2. Síntese de copolímeros

1.2.1. Poli(dimetil siloxano)

Poli(dimetil siloxano) (PDMS) é um elastómero de base silicone com muito interesse devido às suas propriedades, entre as quais se destacam a baixa temperatura de transição vítrea, boa estabilidade térmica e oxidativa, elevada permeabilidade ao oxigénio e boa biocompatibilidade [32].

O PDMS também tem a capacidade de se poder formar em grandes filmes contínuos, o que é um atributo importante que permite alta produção de baixo custo de dispositivos e componentes [9].

Para além disso, o PDMS apresenta excelente flexibilidade, não é tóxico, é impermeável à água, transparente e tem grande durabilidade em contacto com soluções aquosas [13]. Estas propriedades resultam da sua estrutura molecular (Figura 9).

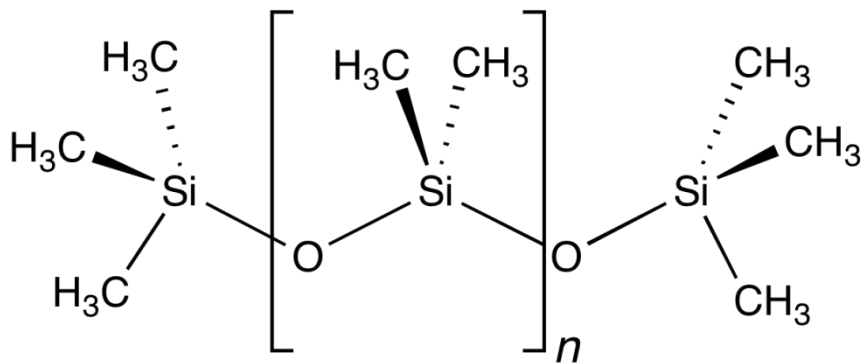


Figura 9 – Estrutura molecular do PDMS.

Estas propriedades tornam o PDMS muito desejável para aplicações biomédicas, sendo especialmente atrativo no desenvolvimento de MEMS biocompatíveis e sensores microfluídicos, sendo o PDMS mais utilizado nestas aplicações o PDMS Sylgard[®] 184 da Dow Corning Corporation [9] [33].

No que diz respeito às desvantagens/restrições, o PDMS revela ter fracas propriedades mecânicas, baixa energia de superfície, elevada hidrofobicidade e ser um material não condutor. Uma consequência da sua estrutura molecular é a dificuldade em fazer aderir compostos metálicas à sua superfície. Estas características constituem o principal problema quando se utiliza o PDMS como substrato em sistemas eletrônicos flexíveis. Desta forma, é importante o estudo de alternativas e formas otimizadas de tratamentos de superfície para promover, então, a adesão ao PDMS [20].

1.2.2. Poli(4-vinil piridina)

A 4-vinil piridina (4VP) é um monómero derivado da piridina (Figura 10). Devido à presença do azoto (N) no anel piridina a 4VP é um forte dador de electrões e tem capacidade de mediar reações de oxidação-redução. Nesse sentido, a poli(4-vinil piridina) (P4VP) é um polímero capaz de complexar iões de metais de transição e, assim obter complexos polímero-metal [34].

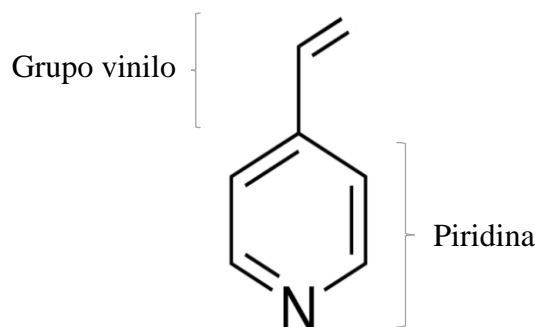


Figura 10 – Estrutura molecular da 4VP.

Uma importante característica da P4VP, que pode influenciar as suas aplicações, é o facto de a sua natureza alterar com o pH. Com valores de pH acima do valor de pKa da P4VP, o polímero torna-se hidrofóbico [35].

Segundo estudos anteriormente realizados, foi demonstrado que os copolímeros de bloco de base P4VP têm uma elevada capacidade para complexar iões metálicos, devido à presença do anel piridina, bem como propriedades de condutores elétricos [36]. Dessa forma, a aplicação de copolímeros de bloco de base PDMS e que contenham no segundo segmento da sua constituição P4VP pode ser uma solução para promover a

interação entre a tinta metálica e a superfície do PDMS nos sistemas eletrônicos flexíveis.

1.2.3. Copolímeros de bloco

Os copolímeros de bloco consistem em macromoléculas compostas por segmentos quimicamente diferentes conectados, pelo menos, numa das suas terminações. Estes contêm dois monómeros distintos, A e B, e podem adquirir várias arquiteturas, tais como dibloco linear (AB), tribloco (ABA), pentabloco (ABABA), copolímeros em multibloco $(AB)_n$ e diblocos em estrela $(AB)_nX$. O grau total de polimerização (DP) é proporcional ao peso molecular e representa a quantidade de unidades monoméricas existentes numa molécula [37].

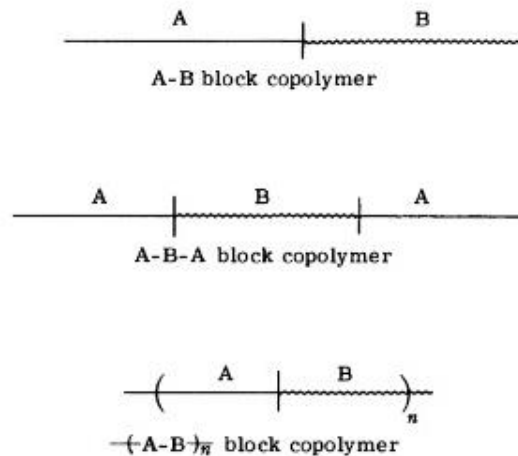


Figura 11 – Esquema de diferentes arquiteturas adquiridas de copolímeros de bloco com dois monómeros, A e B (retirado de [38]).

As técnicas de polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP) permitem sintetizar copolímeros de bloco com funcionalidades e estruturas específicas.

1.2.4. Técnicas de polimerização

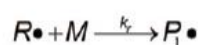
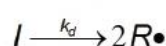
1.2.4.1. Polimerização radicalar por desativação

reversível

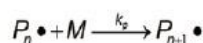
A polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP) está entre as áreas da ciência de polímeros onde mais se publica atualmente. A razão dessa rápida evolução é o facto de ser uma ferramenta sintética versátil, que permite a preparação de novos (co)polímeros com estrutura controlada. A estrutura controlada dos polímeros inclui peso molecular, distribuição do peso molecular (dispersividade), funcionalidade, composição e arquitectura [39] [40].

Independentemente do sistema de polimerização ou reagentes químicos usados, os mecanismos cinéticos das reações de polimerização via radicais livres ocorrem sempre em três etapas distintas. Estas etapas são conhecidas como iniciação, onde são gerados radicais que iniciam a reação de polimerização; propagação, onde ocorre o crescimento das cadeias poliméricas por adição de unidades monoméricas às cadeias ativas (ou vivas); e, por último, a terminação, onde ocorre a perda de atividade do centro ativo, o que forma uma cadeia de polímero inativa (ou morta). Esta última etapa pode ocorrer por diferentes tipos de mecanismos e é a responsável pelo tamanho final da cadeia polimérica formada [41].

Iniciação



Propagação



Terminação

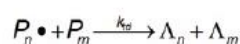


Figura 12 – Equações relativas às três etapas de polimerização (retirado de [41]).

Na RDRP, as cadeias em crescimento (etapa de propagação) são reversivelmente desativadas, ou seja, alteram entre estados ativos e dormentes, sendo que o crescimento da cadeia ocorre apenas quando estas se encontram no estado ativo. O peso molecular aumenta linearmente com o tempo até que todo o monómero seja consumido, ou a reação terminada intencionalmente [41].

Existem vários métodos de RDRP de acordo com o mecanismo em que o equilíbrio entre espécies ativas (radicais em propagação) e espécies dormentes é estabelecido [41]. A polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) destaca-se das demais por ser um método robusto e versátil, que permite a polimerização de uma vasta gama de monómeros em condições de reação controladas [42].

1.2.4.2.1. Vantagens da ATRP

O equilíbrio dinâmico, entre espécies ativas e espécies dormentes, controla a concentração de radicais em propagação. Esta concentração mantém o valor baixo, o que suprime as reações de terminação radicalar indesejáveis, que podem ocorrer via combinação ou desproporção. Por sua vez, a elevada velocidade de iniciação permite o crescimento da maior parte das cadeias ao mesmo tempo, o que contribui para um controlo eficaz da distribuição do peso molecular [43].

A ATRP consiste, então, num processo catalítico que pode ser mediado por muitos complexos de metais de transição. O $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ e $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ são os complexos mais frequentemente usados, mas também foram feitos estudos com os seguintes metais de transição: Ru, Fe, Mo, Os, etc. Os catalisadores à base de cobre são os mais aplicados, uma vez que, atualmente, são os melhores em termos de desempenho, custo e aspetos ambientais [39] [40].

1.2.4.2.2. Desafios da ATRP

Uma limitação do método de ATRP tradicional é a necessidade de utilização de concentrações de catalisadores superiores a 1000 partes por milhão (ppm), para manter uma taxa de polimerização aceitável. Estas elevadas concentrações levam a uma contaminação significativa do polímero resultante. Consequentemente, o polímero final passa a possuir complexos de metais de transição tóxicos e coloridos [44].

As elevadas concentrações de catalisador juntamente com os solventes orgânicos utilizados, tornam esta técnica indesejável em termos ambientais. Ao longo das últimas décadas foram, portanto, realizados estudos de forma a reduzir a quantidade de catalisador necessária nestas reações e encontrar solventes eficazes e melhores para o ambiente, tais como água ou álcoois [44].

1.2.4.2.3. Variações da ATRP

Estudos comprovam que a taxa de ATRP (R_p) não depende diretamente da concentração absoluta dos catalisadores, mas sim da razão entre as concentrações do ativador e desativador. Para além desta razão de concentrações, depende também da concentração de monómero, concentração de espécies dormentes e, ainda, da constante da taxa de propagação (k_p) e constante de equilíbrio de ATRP (K_{ATRP}), como representado na equação (1).

$$R_p = k_p K_{ATRP} \left(\frac{[P_n X][Cu^I/L][M]}{[X - Cu^{II}/L]} \right) \quad (1)$$

Tendo isto em conta, novas variações de ATRP foram desenvolvidas mantendo sempre a razão entre as concentrações do ativador e desativador constante e diminuindo, de forma significativa, as concentrações de catalisador [43].

Os novos sistemas foram desenvolvidos com pequenas quantidades de catalisador e com a capacidade de, sempre que a quantidade de ativador (Cu^I/L) diminuir devido a eventos de terminação, regenerar a razão de concentração ativador e desativador via processos redox. Esta regeneração pode ser conseguida por redução direta do Cu^{II} em excesso, como acontece na técnica de ATRP com ativadores regenerados por transferência de eletrões, (ARGET) ATRP. Outra forma de regenerar o ativador é por uso de um fornecimento contínuo de radicais, a partir da decomposição de um iniciador convencional, como acontece na técnica denominada de iniciadores para contínua regeneração do ativador, (ICAR) ATRP [45].

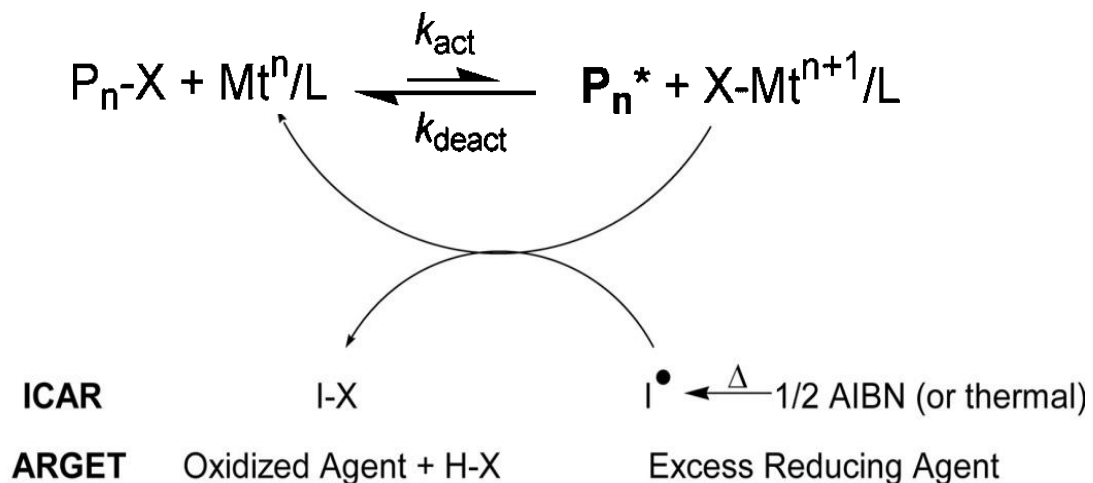


Figura 14 – Mecanismos da ICAR e ARGET ATRP (retirado de [43]).

Outra técnica de ATRP, com baixas concentrações de catalisador, inclui redução eletroquímica de Cu^{II} e um sistema denominado de ativador suplementar e agente redutor, (SARA) ATRP (Figura 15) [45].

O sistema SARA ATRP utiliza, tanto sulfitos inorgânicos, como metais de transição (por exemplo, $\text{Cu}(0)$, $\text{Fe}(0)$, $\text{Zn}(0)$ ou $\text{Mg}(0)$) como agentes redutores e ativadores suplementares [45]. Quando o $\text{Cu}(0)$ é utilizado na reação, este regenera lentamente espécies $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$, funcionando como um agente redutor e, para além disso, regenera as espécies ativas e $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$ por ativação suplementar [44].

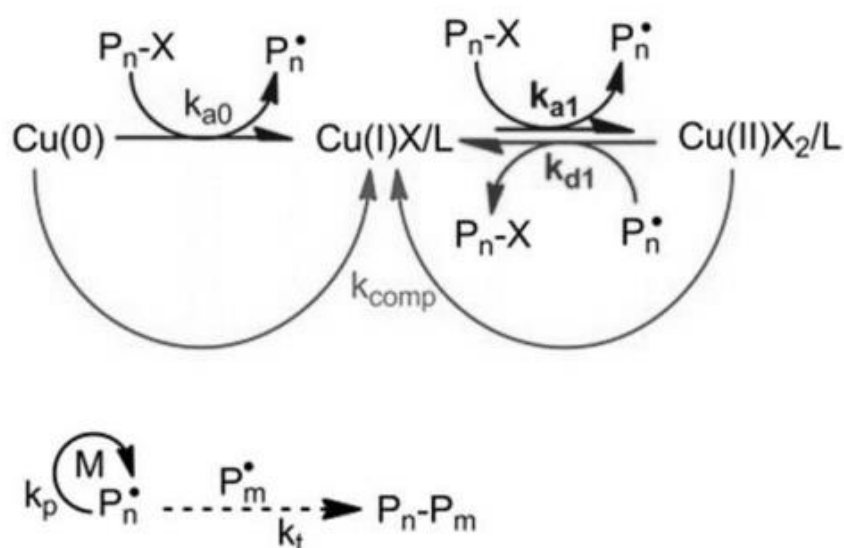


Figura 15 – Mecanismo SARA ATRP (retirado de [44]).

Na SARA ATRP, a ativação de radicais através do Cu^{I} e a desativação por Cu^{II} são a parte do processo mais importante. O facto de Cu^0 ser um ativador suplementar deve-se à contribuição do Cu^0 no processo de ativação ser $<1\%$, enquanto que $>99\%$ de todas as ativações ocorrem através do Cu^{I} . O Cu^0 consiste também num agente redutor, pois tem a capacidade de reduzir o Cu^{II} em excesso [46].

Na SARA ATRP, o Cu^0 metálico está na forma de um fio ou pó. Uma vez que só a superfície do Cu^0 está disponível para a reação, isto significa que a taxa de reação pode ser ajustada variando simplesmente a superfície deste. No caso de Cu^0 ser um fio, a taxa de reação é ajustada, alterando o comprimento deste. Além disso, após a

polimerização, o Cu^0 não utilizado pode ser removido facilmente da solução de polímero e usado novamente numa outra reação [46].

Na maioria dos casos, a polimerização depois do uso de Cu^0 apresenta concentrações de metal residual relativamente baixas, tipicamente na ordem dos 100 ppm. Isto revela ser um grande desenvolvimento comparativamente aos 1000 ppm inicialmente necessários na técnica de ATRP tradicional. Visto isto, esta técnica é muito atrativa para preparação de polímeros para aplicações biomédicas, uma vez que a baixa toxicidade diminui a necessidade de técnicas exaustivas de remoção dos catalizadores [46].

Para além da pequena quantidade de catalisador necessária na SARA ATRP, outra razão para este método ser também muito útil na preparação de biomateriais é o facto de a polimerização poder ser conduzida por solventes/misturas de solventes inócuas para o ambiente, à temperatura ambiente. Desta forma, os dois principais obstáculos da ATRP tradicional foram solucionados [47].

Neste trabalho, um desafio na utilização da 4VP é a sua polimerização através de SARA ATRP, uma vez que, tanto a 4VP, como a P4VP têm alta capacidade para complexar iões metálicos e, como consequência, podem competir pela ligação dos catalisadores metálicos nestes sistemas. Além disso, como o monómero está normalmente presente em excesso, relativamente ao ligante, há a possibilidade de formação de complexos de iões metálicos coordenados com piridina. Estes complexos não são catalisadores eficazes para ATRP, pelo que, é necessário ter em atenção as quantidades de 4VP nas reações, a fim de garantir a eficácia da taxa de polimerização [36].

A utilização de copolímeros de bloco é uma das estratégias exploradas para a melhoria da adesão das tintas metálicas ao PDMS. O facto dos copolímeros serem formados por segmentos com diferentes características, permite a utilização destes como estratégia para promover a interação entre os dois materiais. A 4VP, a pH neutro, é um monómero hidrofílico que tem afinidade para metais, daí o elevado interesse neste para a síntese de copolímeros com o objetivo acima referido. O segundo segmento, para aderir ao PDMS, deve ser da mesma natureza deste substrato.

As alternativas existentes para a modificação da superfície do PDMS, nomeadamente o tratamento por plasma, não são permanentes, o que limita o tempo em que é possível a impressão e dificulta a aplicação da tinta metálica. Nesse sentido, ao longo deste trabalho é explorado o desenvolvimento de copolímeros de base PDMS que possuam capacidade de ligação a partículas metálicas, a modificação da superfície do PDMS por polimerização direta da P4VP nas membranas e, ainda, algumas outras estratégias de aperfeiçoamento de adesão à tinta constituída por nanopartículas.

Capítulo 2

Secção experimental

2.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes: Sylgard[®] 184 (ParteA/ParteB razão mássica de 10:1) (PDMS) (Dow Corning), *monocarbinol terminated polydimethylsiloxane, asymmetric, 60-120 cst* (PDMS-OH) (Gelest), *hydroxyalkyl terminated poly(propyleneoxy)-polydimethylsiloxane block copolymer, 200-300 cst* (HO-PDMS-OH) (Gelest), cloreto de cobre II (CuCl₂) (+99% extra puro, anidro, Acros), fio de cobre (Cu⁰) (99%, Acros) (ativado numa solução (metanol (MeOH) (+99.85%, Sigma-Aldrich) e ácido clorídrico (HCl) (37%, Aldrich) lavado com acetona e seco com ar comprimido antes de ser utilizado), clorofórmio deuterado (CDCl₃) (99.8%, Cambridge Isotope Laboratories), isopropanol (IPA) (99,97%, Fisher Chemical), tetrahidrofurano (THF) (+99%, Fisher chemical), cloreto de 2-cloropropionilo (CPC) (97%, Sigma-Aldrich), diclorometano (DCM) (99.8%, Cambridge Isotope Laboratories), trietilamina (TEA) (96%, Sigma-Aldrich) (destilada e seca sobre condições de pressão reduzida), 4-(dimetil amino)piridina (DMAP) (+99%, Sigma-Aldrich) (previamente recristalizada em tolueno), 4-vinil-piridina (4VP) (96%; Fluka) (seca e destilada sobre pressão reduzidas antes da utilização, de forma a remover inibidores radicalares), acetona e etanol provenientes da Fisher Scientific, alumina (Fisher Scientific), sulfato de sódio anidro (+98%, Fisher Chemical), *oligo(ethylene oxide) methyl ether acrylate* (OEOA) (99%, peso molecular médio 480, Sigma-Aldrich) passado por uma coluna de alumina antes de ser utilizado para remover inibidores da polimerização, *2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone* (Irgacure 2959) (98%, Sigma-Aldrich), tris [2- (dimetilamino)etil] amina (Me₆TREN) (sintetizada como se encontra reportado na literatura [48]).

Para a formulação das tintas, foram utilizadas as partículas de cobre condutoras retiradas da pasta da Caswell Inc., bem como as partículas de 200 nm da Promethean Particles. Para a avaliação da capacidade de dispersão das partículas metálicas em isopropanol utilizaram-se as partículas de 200 nm da Promethean Particles. Para outros

testes, foi utilizada a caneta de prata da AgIC Inc. e a tinta de nanopartículas de prata (NBSU-MU01) da Mitsubishi Paper Mills Limited (impressão).

2.2. Técnicas

2.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros ^1H NMR (400 MHz) das misturas reacionais e das amostras de copolímeros puros foram adquiridos num espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz, com um detetor de tripla ressonância de 5mm TXI, em clorofórmio deuterado (CDCl_3) à temperatura de 4 °C. A conversão dos monómeros foi determinada pela integração dos picos relativos ao monómero e polímero utilizando o *software* MestReNova versão: 6.0.2-5475.

2.2.2. Dispersão dinâmica da luz

As medições da dispersão dinâmica da luz (DLS) foram realizadas num aparelho Zetasizer nano-ZS (Malvern Instruments Ltd., UK). A distribuição do tamanho das partículas (em intensidade), diâmetro hidrodinâmico médio das partículas (Z-average) e o índice de polidispersividade (PDI) foram determinados com o *software* Zetasizer 7.11. Os ensaios foram feitos a 25°C.

2.2.3. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada através de um espectrómetro Cary 630 FTIR Spectrometer da Agilent. As amostras foram analisadas no *software* EssentialFTIR versão:3.50.114.

2.2.4. Ângulo de contacto

As medições do ângulo de contacto obtido por gotas de 10 μl de água destilada sobre revestimentos foram realizadas com um aparelho de captura OCA20 (DataPhysics Instruments GmbH), uma seringa de 500 μl e analisadas com o *software* SCA20, à temperatura ambiente.

2.3. Procedimentos

2.3.1. Síntese do macroiniciador PDMS-Cl

A síntese do macroiniciador PDMS-Cl foi adaptada de um procedimento descrito na literatura [49]. Inicialmente, o precursor de PDMS-OH (7,0 g, 1,3 mmol) foi dissolvido em DCM (35 mL) num balão de 100 mL. Seguidamente foi adicionado o DMAP (0,3 g, 2,7 mmol) e a TEA (0,2 mL, 1,3 mmol) e foi colocado o balão sob atmosfera de azoto. O balão foi colocado num banho de gelo e, posteriormente, o CPC (0,4 mL, 4,0 mmol) foi adicionado gota-a-gota sob atmosfera de azoto, formando uma dispersão branca. A reação prosseguiu durante 12 horas, à temperatura ambiente, sob agitação magnética (600 rpm) (o esquema da reação está representado na Figura 16). A solução foi filtrada e o solvente evaporado através do processo de evaporação rotativa. Ainda para fins de purificação, a solução foi colocada numa ampola de decantação juntamente com 100 mL de uma solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio e 250 mL de DCM e procedeu-se à extração do PDMS-Cl. Após três ciclos de extração com o DCM, foi adicionado um agente secante (sulfato de sódio anidro). Por fim, o DCM foi evaporado através de evaporação rotativa e a restante solução foi colocada no exsiccador a vácuo, para remover vestígios de solvente.

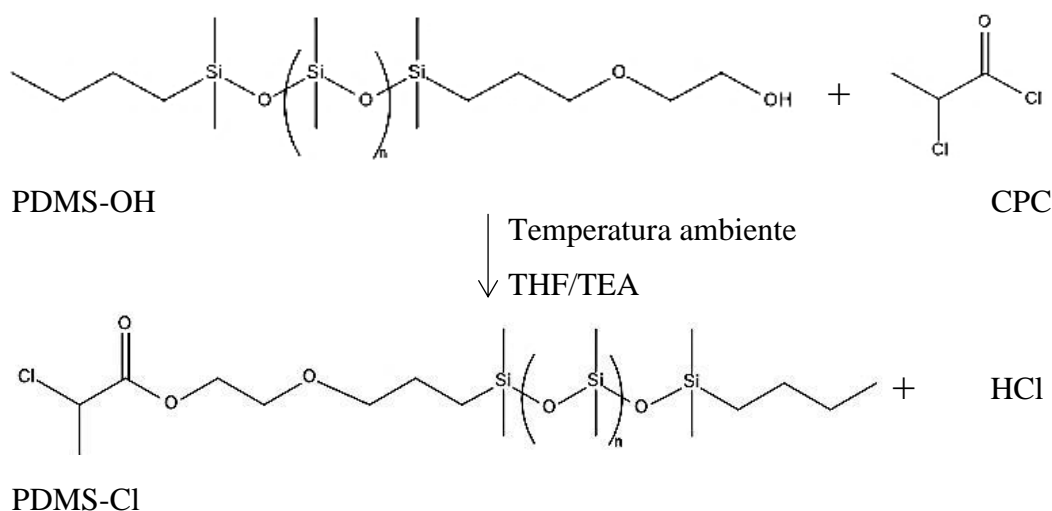


Figura 16 – Representação esquemática da síntese do macroiniciador PDMS-Cl.

2.3.2. Síntese do macroiniciador Cl-PDMS-Cl

O procedimento de síntese do Cl-PDMS-Cl foi idêntico ao do PDMS-Cl. Inicialmente, o precursor HO- PDMS-OH (7,0 g, 2,1 mmol) foi dissolvido em THF (50 mL) num balão de 100 mL. Seguidamente foi adicionado o DMAP (1,1 g, 9,3 mmol) e a TEA (0,9 mL, 6,2 mmol) e colocou-se o balão num banho de gelo sob atmosfera de azoto. Posteriormente, adicionou-se o CPC (1,5 mL, 15,4 mmol) gota-a-gota mantendo a atmosfera de azoto no interior do balão. A reação prosseguiu durante 12 horas, à temperatura ambiente, sob agitação magnética (600 rpm) (o esquema da reação está representado na Figura 17). O processo de purificação adotado foi semelhante ao processo adotado para o macroiniciador PDMS-Cl, descrito na secção 2.3.1.

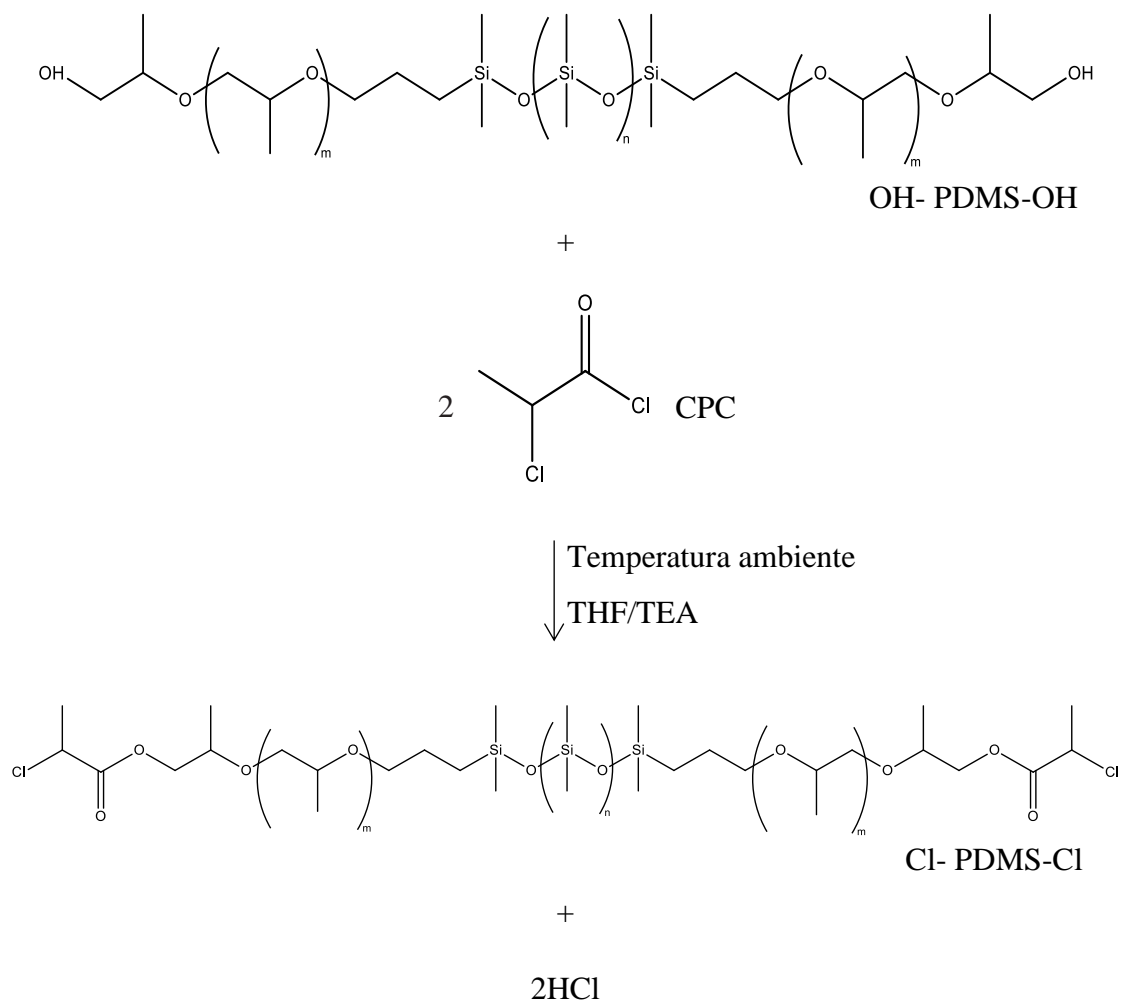


Figura 17 – Representação esquemática da síntese do macroiniciador Cl-PDMS-Cl.

2.3.3. Síntese de copolímeros de bloco PDMS-*b*-P4VP

A síntese dos copolímeros PDMS-*b*-P4VP foi conduzida pela técnica SARA ATRP da 4VP a partir do macroiniciador PDMS-Cl, utilizando o sistema catalítico Cu⁰ e [CuCl₂]/[Me₆TREN]=1/1 (mol), em IPA a 50°C numa atmosfera de azoto durante 12h (Figura 18). Para um grau de polimerização (DP) de 50, uma mistura de CuCl₂ (9,0 mg, 0,57 μmol), Me₆TREN (13,1 mg, 0,57 μmol), 4VP (0,3 g, 2,84 mmol), PDMS-Cl (300,0 mg, 0,57 μmol), IPA (1,2 mL) e fio de Cu⁰ previamente ativado (~5 cm) foi adicionada a um reator Schlenk e congelada em azoto líquido. A mistura reacional foi desoxigenada através de três ciclos de degaseificação (congelamento-vácuo-descongelamento) de modo a garantir a ausência de oxigénio no reator. Por fim, o reator foi cheio com azoto gasoso e colocado num banho de água a 50°C, com agitação magnética (600 rpm). A reação ocorreu durante 12h. No final da reação, a mistura reacional foi dissolvida em THF e passada numa coluna de alumina de modo a remover o catalisador metálico. A solução foi concentrada e o polímero obtido por precipitação em acetona. De modo a obter o polímero puro, este processo de dissolução em THF e precipitação em acetona foi repetido duas vezes. Após a decantação da acetona, o polímero foi seco a vácuo.

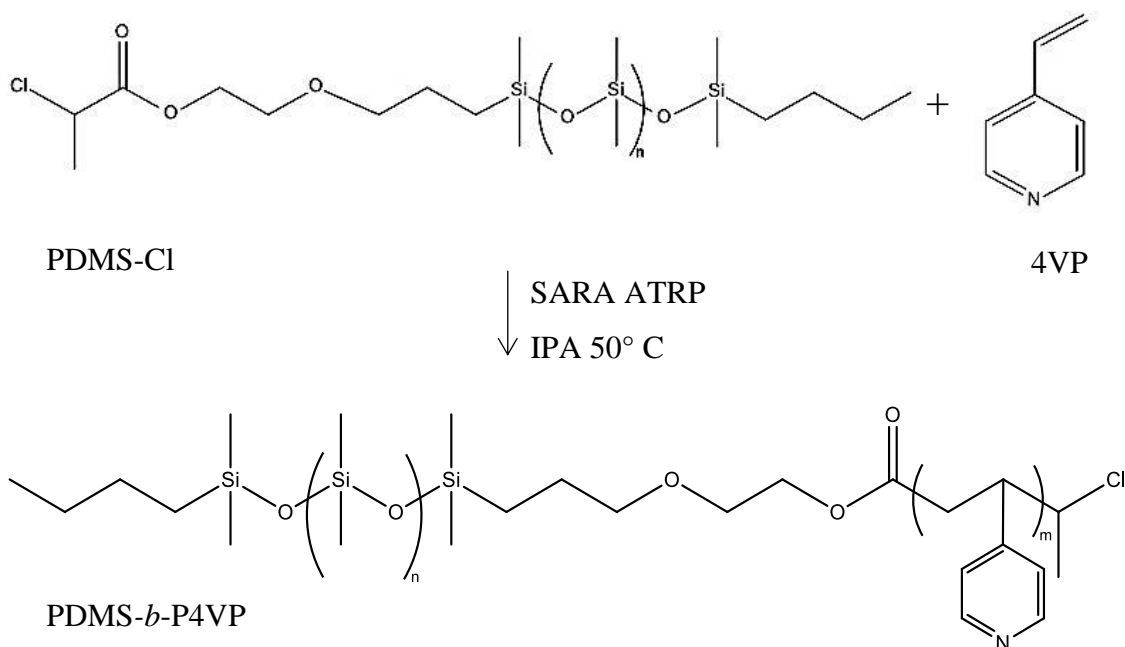
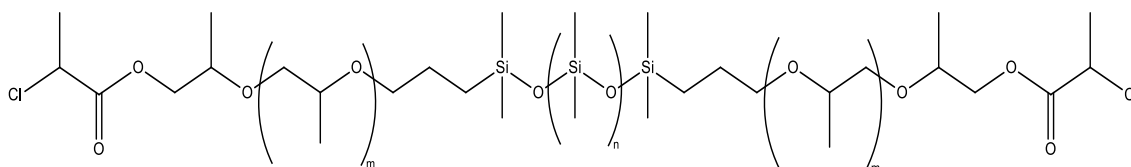


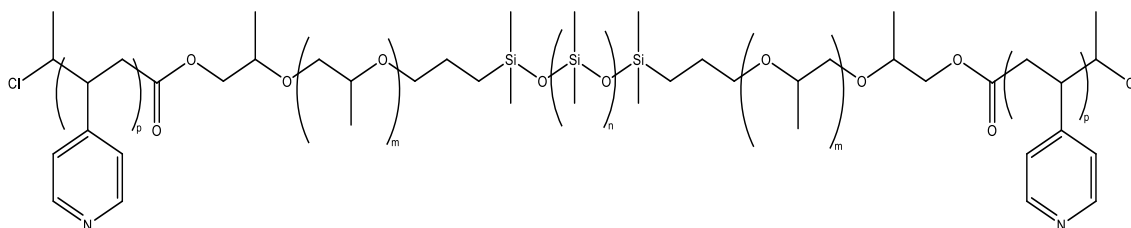
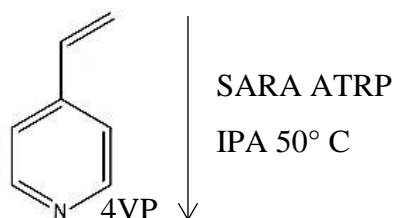
Figura 18 – Representação esquemática da síntese do PDMS-*b*-P4VP via SARA ATRP.

2.3.4. Síntese de copolímeros de bloco P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP

O procedimento de síntese do P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP foi idêntico ao do PDMS-*b*-P4VP. Esta síntese foi conduzida pela técnica SARA ATRP da 4VP a partir do macroiniciador Cl-PDMS-Cl, utilizando o sistema catalítico Cu⁰ e [CuCl₂]/[Me₆TREN]=1/2 (mol), em IPA a 50°C numa atmosfera de azoto durante 12h (Figura 19). Para um DP de 30, uma mistura de CuCl₂ (26,5 mg, 167,3 μmol), Me₆TREN (77,1 mg, 334,6 μmol), 4VP (0,5 g, 5,02 mmol), Cl-PDMS-Cl (600,0 mg, 167,3 μmol), IPA (2,2 mL) e fio de Cu⁰ previamente ativado (~5 cm) foi adicionada a um reator Schlenk e congelada em azoto líquido. O restante procedimento ocorreu como descrito anteriormente na secção 2.3.3.



Cl-PDMS-Cl



PV4P-*b*-PDMS-*b*-P4VP

Figura 19 – Representação esquemática da síntese do P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP via SARA ATRP.

2.3.5. Dispersão das partículas metálicas

As nanopartículas de cobre foram dispersas na presença de copolímeros de bloco P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP e PDMS-*b*-P4VP com base no procedimento descrito na literatura [50] [51]. As nanopartículas de cobre foram dispersas em IPA (concentração 1 mg/mL) por sonicação (Qsonica Sonicator Q700, um ciclo a 90% durante 2 minutos) num banho de gelo. Posteriormente foi colocado 5 mL dessa solução de partículas dispersas num falcon de 15 mL com um agitador magnético e foi adicionado, gota-a-gota, 1 mL de uma solução de copolímero dissolvido em THF (concentração 10 mg/mL) com agitação forte. A dispersão foi deixada sob agitação constante durante a noite na hotte, de forma a evaporar o THF e estabilizar o sistema, para posterior análise por DLS.

2.3.6. Formulação de tintas metálicas com utilização dos copolímeros

Na formulação de tintas metálicas foi preparada uma solução concentrada de copolímero em IPA (20 mg copolímero – 0,8 mL IPA) à qual se adicionaram 100 mg de partículas de cobre. A mistura foi levada aos ultrassons, com o objetivo de promover a dispersão das nanopartículas e evitar a formulação de agregados.

2.3.7. Preparação das membranas de PDMS

O PDMS utilizado neste estudo foi o Sylgard[®] 184, fornecido em dois componentes, a base (parte A) e um agente de reticulação (parte B). Como tal, na preparação das membranas de PDMS foram misturadas, durante 3 minutos, as duas partes na razão mássica de 10:1, utilizando 1 g de agente de reticulação e 10 g da base. Posteriormente, a mistura foi colocada em moldes de alumínio e esses moldes colocados no exsiccador ligado a uma bomba de vácuo. De modo a evitar a formação de bolhas de ar, foi aplicado vácuo durante 10/15 minutos. Por fim, os moldes foram colocados durante 35 minutos na estufa a 100 °C para promover a reticulação das membranas. Após as membranas estarem curadas foram cuidadosamente retiradas dos moldes e sempre que utilizadas foram lavadas com etanol e secas no ar comprimido.

2.3.8. Polimerização direta na superfície do PDMS

Para a polimerização direta da 4VP sobre a membrana de PDMS foi preparada uma solução de IPA com uma razão molar 1:0,5 de 4VP:Irgacure 2959. Para tal, foi colocado num vial 4VP (100 μ L) juntamente com IPA (400 μ L) e foi borbulhada a solução em azoto durante dez minutos. Nos ensaios em que se usaram outros monómeros como o OEOA, este foi também adicionado à solução de IPA juntamente com 4VP. Em ambas as situações, foi posteriormente adicionado o Irgacure 2959 (106,6 mg) e a solução foi agitada no vórtex até o fotoiniciador estar completamente dissolvido. De seguida, esta solução foi espalhada na membrana de PDMS que tinha sido previamente ativada por tratamento por plasma. A membrana de PDMS com a solução de monómero e fotoiniciador foi depois colocada na câmara UV (Dr. Gröbel, UV-Elektronik GmbH) durante duas horas para promover a reação de polimerização. Por fim, a membrana foi lavada com etanol de modo a remover o IPA e monómero que não reagiu e, posteriormente foi seca na estufa a 60 °C.

2.3.8.1. Tratamento por plasma

O tratamento da superfície da membrana de PDMS foi feito com um sistema de produção de baixa escala de plasma Femto fabricado pela Diener Electronics, com uma câmara de plasma de aço inoxidável de 100 mm de diâmetro e 270 mm de comprimento. As membranas foram tratadas com plasma de oxigénio durante 5 minutos.

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1. Síntese e caracterização de macroiniciadores de base PDMS

3.1.1. PDMS-Cl

O macroiniciador PDMS-Cl foi sintetizado de acordo com o procedimento experimental mencionado na secção 2.3.1. A reação pretendeu substituir o grupo hidroxilo (OH), presente no terminal da cadeia polimérica por um grupo halogenado (cloro, neste caso) (secção 2.3.1, Figura 16). O objetivo desta modificação foi formar espécies do género P_n-X , capazes de iniciar a reação de ATRP (secção 1.2.4.2, Figura 13). A escolha de uma molécula com funcionalidade $-Cl$ deveu-se ao facto desta estar descrita como sendo a mais eficaz na polimerização por ATRP da 4VP [52].

Como forma de avaliar o sucesso da reação, o precursor PDMS-OH e o macroiniciador PDMS-Cl foram analisados por 1H RMN. Na Figura 20 estão representados os espetros de 1H RMN e as respetivas estruturas químicas dos compostos (Figura 20 (A) PDMS-OH, (B) PDMS-Cl).

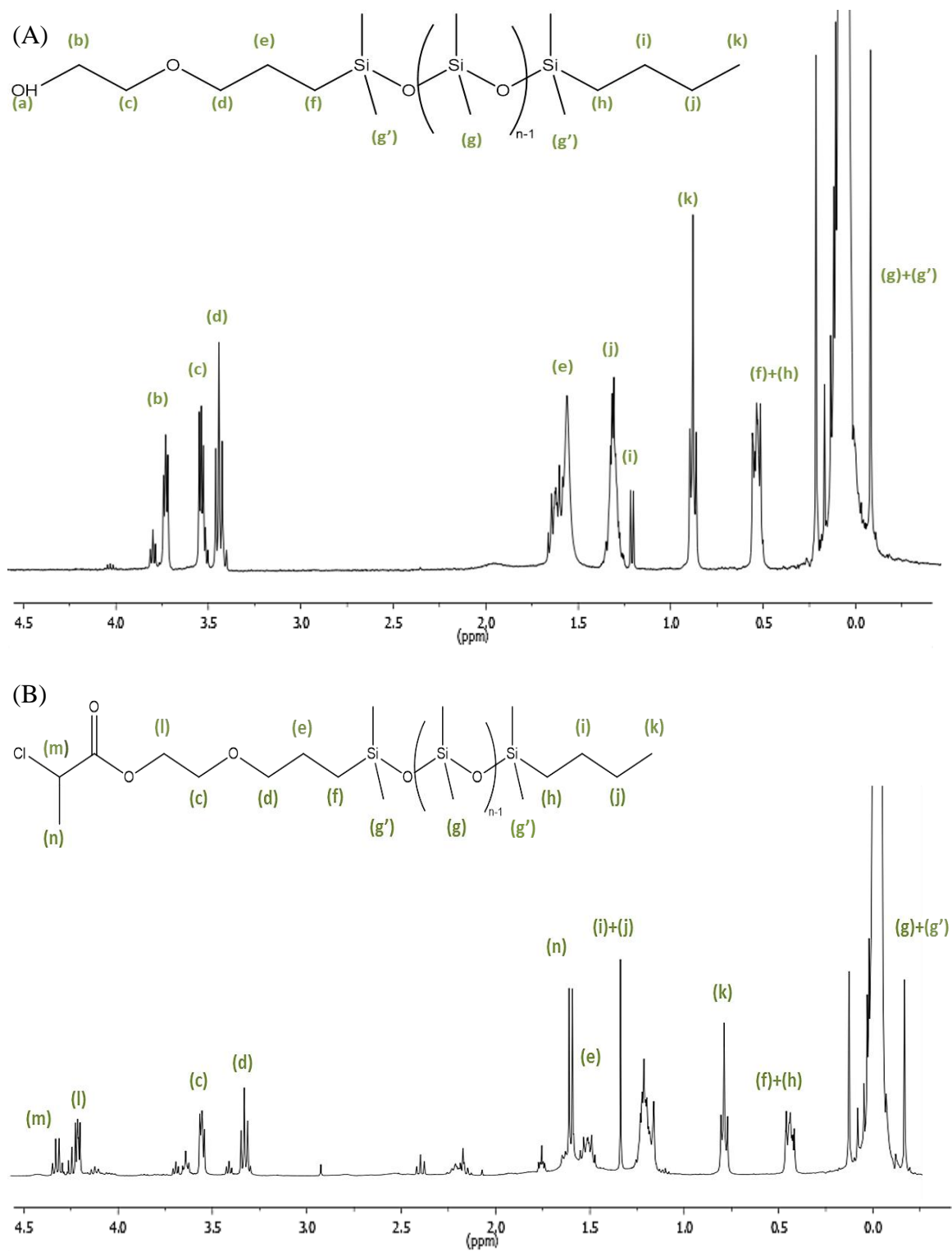


Figura 20 – Espetro de ^1H RMN do precursor PDMS-OH (A) e do macroiniciador PDMS-Cl (B) em CDCl_3 .

Em ambos os espectros representados na Figura 20 é possível observar os desvios químicos característicos da estrutura do PDMS, nomeadamente o sinal perto dos 0 ppm (Figura 20, (g,g')) correspondente aos grupos metilo adjacentes ao Si (Si-CH₃) [49]. No espectro do precursor PDMS-OH é possível observar o sinal referente aos prótons do grupo -CH₂ adjacente ao grupo -OH aos 3,73 ppm (Figura 20 (A), (b)), bem como todos os desvios químicos referentes aos restantes prótons que estão devidamente assinalados na Figura 20 (A). Quando comparado com o espectro do produto resultante da reação com o CPC (Figura 20 (B)) é possível constatar a ausência do sinal aos 3,73 ppm (b) e o aparecimento de novos sinais aos 1,58 ppm e aos 4,29 ppm que correspondem aos prótons (n) e (m) respetivamente, o que confirma o sucesso da síntese do macroiniciador.

Ao correlacionar o valor dos integrais entre os sinais do espectro do PDMS-OH (e do PDMS-Cl) com os respetivos prótons que lhe dão origem é possível determinar os pesos moleculares (bem como o número de unidades de repetição do PDMS). Sabendo que, por exemplo, o sinal aos 0,88 ppm (Figura 20, (k)) correspondente a 3 prótons (-CH₃), tem um valor de integração igual a 3, e que o sinal perto dos 0 ppm (Figura 20, (g + g')) correspondente a 6 prótons (Si-(CH₃)₂), tem um valor de integração igual a 408, pela razão entre ambos é possível determinar o número de vezes que a funcionalidade Si-(CH₃)₂ se repete na molécula de PDMS e calcular o seu peso molecular. Desta forma, obtém-se um valor de n=68, e os respetivos pesos moleculares do PDMS-OH (M = 5187 g/mol) e PDMS-Cl (M = 5278 g/mol).

Tabela 1 – Caracterização do macroiniciador PDMS-Cl.

Referência	Amostra	M_n^{th} [g/mol]
IM_R9	PDMS-Cl	5278

3.1.2. Cl-PDMS-Cl

O macroiniciador bifuncional foi sintetizado de acordo com o procedimento experimental mencionado no ponto 2.3.2.. A reação, neste caso, pretendeu substituir os dois grupos hidroxilos (OH's), presentes nos terminais da cadeia polimérica do HO-PDMS-OH e introduzir grupos cloro.

Como forma de avaliar o sucesso da síntese do Cl-PDMS-Cl, o precursor HO-PDMS-OH e o macroiniciador Cl-PDMS-Cl foram analisados por ^1H RMN. Na Figura 21 estão representados os respetivos espetros de ^1H RMN e as estruturas químicas dos compostos (Figura 21 (A) HO-PDMS-OH, (B) Cl-PDMS-Cl).

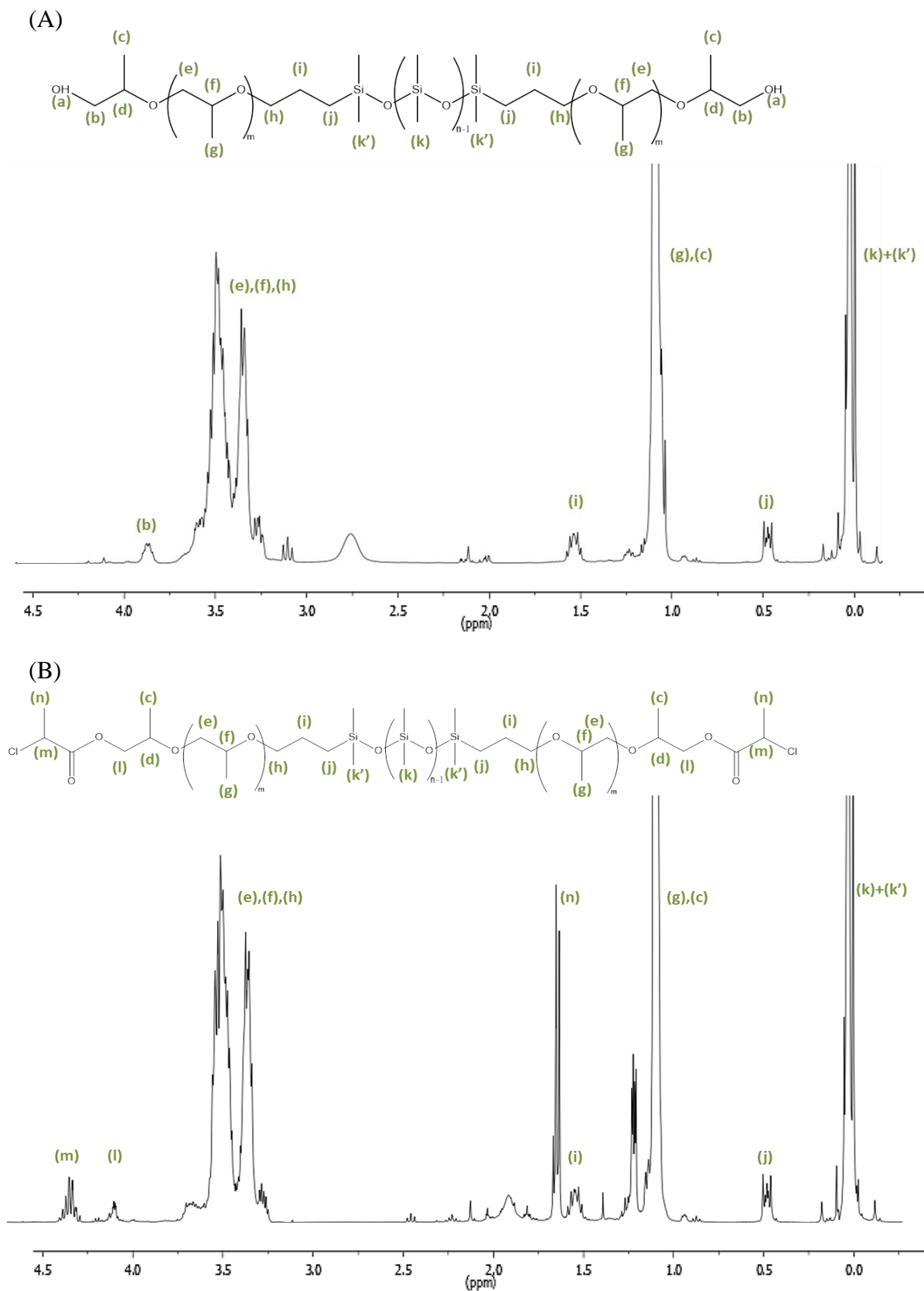


Figura 21 – Espetro de ¹H RMN do precursor HO-PDMS-OH (A) e do macroiniciador Cl-PDMS-Cl (B) em CDCl₃.

Em ambos os espectros representados na Figura 21, mais uma vez, é possível observar os desvios químicos característicos da estrutura do PDMS, nomeadamente o sinal perto dos 0 ppm (Figura 21, (k,k')) correspondentes aos grupos metilo adjacentes ao Si (Si-CH₃) [42]. No espectro do precursor HO-PDMS-OH é possível observar o sinal referente aos prótons dos grupos -CH₂ adjacentes aos grupos -OH aos 3,86 ppm (Figura 21 (A), (b)), bem como todos os restantes desvios químicos referentes aos restantes prótons que estão devidamente assinalados na Figura 21 (A). Quando comparado com o espectro do produto resultante da reação com o CPC (Figura 21 (B)) é possível observar a ausência do sinal aos 3,86 ppm (b) e, por outro lado, o aparecimento de novos sinais a 1,65 e aos 4,35 que correspondem aos prótons (n) e (m) respetivamente, o que confirma o sucesso da síntese do macroiniciador.

Ao correlacionar o valor dos integrais entre os sinais do espectro HO-PDMS-OH (e do Cl-PDMS-Cl) com os respetivos prótons que lhe dão origem é possível determinar os pesos moleculares (bem como unidades de repetição do PDMS). No caso da molécula precursora bifuncional, HO-PDMS-OH, esta é composta por duas unidades de repetição distintas, o poli(óxido de propileno) (C₃H₆O) (Figura 21, (e,f,g)) e o dimetil polissiloxano ((CH₃)₂SiO) (Figura 21, (k)), que são observadas no espectro de ¹H RMN. Sabendo que, por exemplo, o sinal aos 0,45 ppm (Figura 21, (j)) corresponde a 4 prótons (dois -CH₂ adjacentes ao Si-(CH₃)₂), tem um valor de integração igual a 4, e que o sinal perto dos 0 ppm (Figura 21, (k+k')) correspondente a 6 prótons (Si-(CH₃)₂), tem um valor de integração 102, pela razão entre ambos é possível determinar o número de vezes que a funcionalidade Si-(CH₃)₂ se repete na molécula de PDMS e calcular o seu peso molecular. Desta forma, obtém-se um valor de n=17. Tendo em conta o mesmo sinal aos 0,45 ppm (Figura 21, (j)) que corresponde a 4 prótons e tem valor de integração igual a 4 e que o sinal perto dos 1,07 ppm (Figura 21, (g,c)) correspondente a 3 prótons (-CH₃), tem um valor de integração 103, pela razão entre ambos é possível determinar a unidade de repetição m. Obtém-se m=16, e os respetivos pesos moleculares do HO-PDMS-OH (M = 3338 g/mol) e Cl-PDMS-Cl (M = 3519 g/mol).

Tabela 2 – Caracterização do macroiniciador Cl-PDMS-Cl.

Referência	Amostra	M_n^{th} [g/mol]
MR_R9	Cl-PDMS-Cl	3519

3.2. Síntese e caracterização de copolímeros de bloco de base PDMS

3.2.1. PDMS-*b*-P4VP

A síntese do copolímero PDMS-*b*-P4VP foi conduzida pela técnica SARA ATRP da 4VP a partir do macroiniciador PDMS-Cl, utilizando o sistema catalítico Cu⁰ e [CuCl₂]/[Me₆TREN]=1/1 (mol), em IPA a 50 °C numa atmosfera de azoto durante 12h segundo os procedimentos descritos na secção 2.3.3. No fim de cada reacção de SARA ATRP foi retirada uma amostra do meio reacional para análise por ¹H RMN (Figura 22), de modo a calcular a conversão da reacção, ou seja, a percentagem de monómero que reagiu.

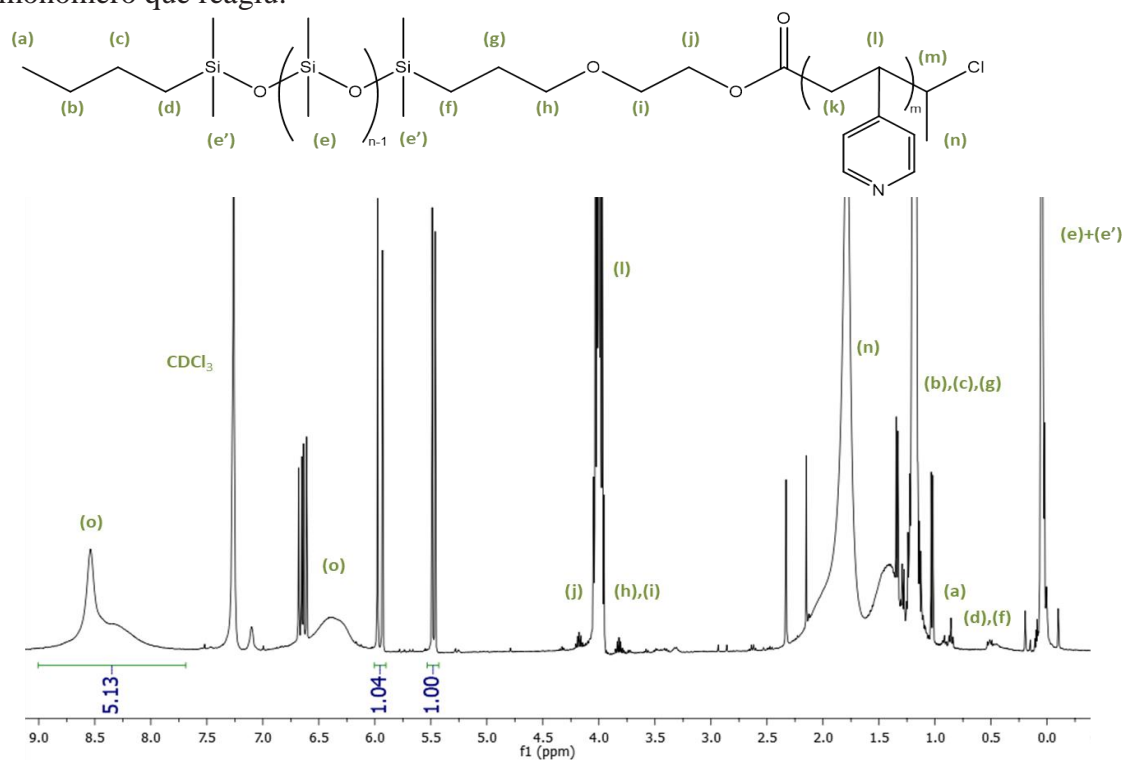


Figura 22 – Espectro ¹H RMN de PDMS₆₈-*b*-P4VP₆₀ em CDCl₃, obtido no fim da reacção.

A conversão foi calculada através da razão entre o valor do integral dos sinais característicos do monómero (4VP), que se encontram a 5,49 e 5,98 ppm e cujos valores são, no caso da reacção correspondente ao espectro representado na Figura 22, 1,00 e 1,04 respetivamente e o valor 5,13 que corresponde ao integral do sinal característico do

polímero no intervalo 7,68 a 9,03 ppm (Figura 22, (o)), tendo em consideração o número de prótons que contribuem para cada sinal. No caso dos sinais do monómero correspondem a 2 prótons (=CH₂) e, no caso do sinal do polímero, corresponde a 2 prótons de um dos lados do anel piridina, sendo que no intervalo 7,68-9,03 também se consideram os prótons do anel piridina do monómero. Desta forma, uma vez que não é possível a distinção dos picos do monómero e do polímero separadamente, a conversão pode ser calculada através da fórmula (2).

$$\begin{aligned}
 \text{Conversão} &= 1 - \left[\frac{\frac{\int \text{monómero}}{H's \text{ monómero}}}{\frac{\int \text{monómero} + \text{polímero}}{H's \text{ monómero} + \text{polímero}}} \right] \times 100 \quad (2) \\
 &= 1 - \left[\frac{\left(\frac{1 + 1,04}{2} \right)}{\left(\frac{5,13}{2} \right)} \right] \times 100 \quad (\%)
 \end{aligned}$$

Através do cálculo da conversão é possível determinar o número teórico de unidades de repetição de 4VP no copolímero, bem como o peso molecular teórico (obtido pela soma do peso molecular do macroiniciador, calculado na secção 3.1.1, com o peso do monómero multiplicado por o número de unidades do monómero que reagiram).

Os cálculos acima referidos, para chegar aos valores de unidades de repetição, conversão e peso molecular, foram realizados para todos os copolímeros de bloco obtidos e encontram-se listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades dos copolímeros PDMS-*b*-P4VP, sintetizados por SARA ATRP, resultantes da análise do espectro ¹H RMN correspondente.

Referência	Copolímero de bloco	DP	Conv. (%)	M _n th [g/mol]
IM_R10	PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₄₀	50	79	9442
IM_R11	PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₆₀	100	60	11607
IM_R12	PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₁₄₆	150	58	14378

Uma técnica muito utilizada para medições de peso molecular, tamanho e estrutura de polímeros é a cromatografia de permeação em gel (GPC). A utilização desta

técnica neste trabalho seria vantajosa na medida em que complementava a análise ^1H RMN dos copolímeros de bloco, no entanto não foi possível a sua realização. Como os copolímeros de bloco sintetizados neste trabalho são compostos por PDMS-P4VP, a utilização de dimetilformamida (DMF) e de água (eluentes dos sistemas de GPC disponíveis) foi impossibilitada, uma vez que o PDMS não é solúvel nestes. Uma outra opção de eluente disponível foi o THF, no entanto a questão aqui é que o copolímero possui aminas na sua constituição que não são aconselháveis nas amostras corridas neste sistema de GPC. O copolímero pode interagir com as colunas utilizadas na técnica GPC para separar as macromoléculas dissolvidas com base no seu tamanho e ficar retido nestas, o que pode levar à obstrução das colunas e, por sua vez, a análise ficar comprometida [53].

Os copolímeros de bloco depois de sintetizados passaram por um processo de purificação, como explicado na secção 2.3.3. O objetivo da purificação foi remover o catalisador presente na solução, o monómero que não reagiu e os solventes utilizados tanto na reação, como no processo de purificação, restando apenas o copolímero de bloco. No fim de cada purificação foi retirada uma amostra de copolímero puro para análise ^1H RMN. Os espectros resultantes foram comparados com o do macroiniciador correspondente. Na Figura 23 é apresentado um espectro de ^1H RMN do copolímero PDMS-*b*-P4VP puro obtido.

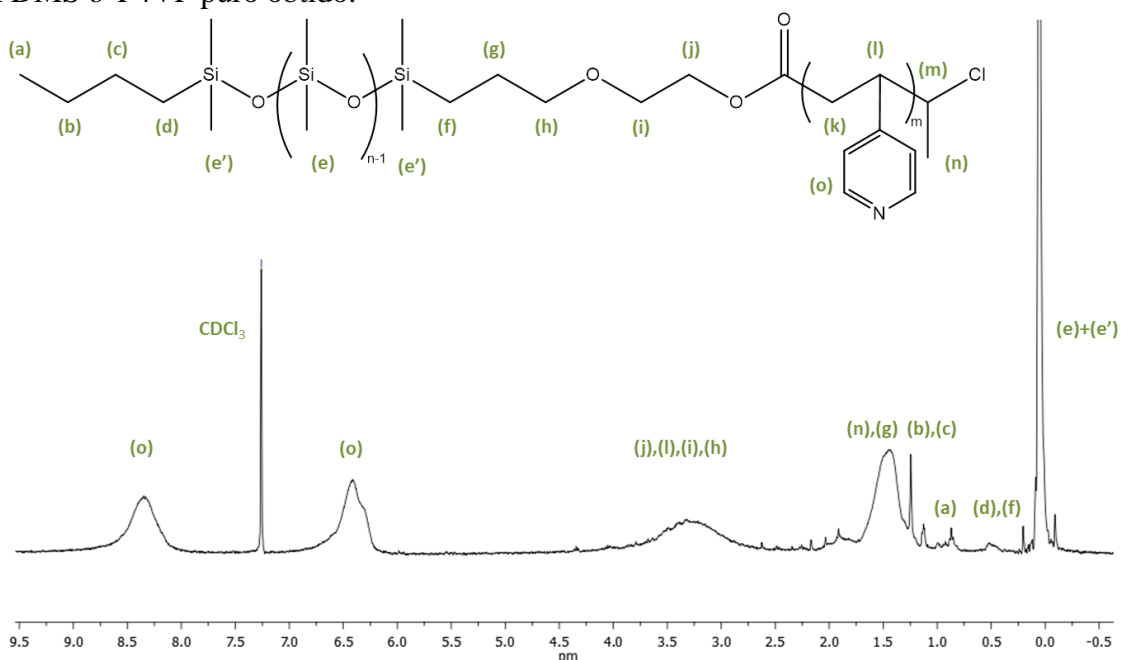


Figura 23 – Espectro ^1H RMN de PDMS₆₈-*b*-P4VP₆₀ puro em CDCl₃.

Os sinais observados perto dos 0 ppm (e,e'), 0,42-0,58 ppm (d,f), a 0,87 ppm (a), 1,14-1,27 ppm (b,c), 1,32-1,74 ppm (g, n), 2,67-4,19 ppm (h,i,j) estão de acordo com os desvios químicos característicos da estrutura química do PDMS. Os sinais observados a 3,43 ppm (l) e a 7,97-8,94 ppm (o) também estão de acordo com os desvios químicos característicos da estrutura química esperada da P4VP [42]. A análise dos espectros ^1H RMN e respectivos cálculos que advém dessa análise confirmam o sucesso da síntese dos copolímeros de bloco a partir de macroiniciadores de base PDMS.

3.2.2. P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP

A síntese do copolímero P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP foi conduzida pela técnica SARA ATRP da 4VP a partir do macroiniciador Cl-PDMS-Cl, utilizando o sistema catalítico Cu^0 e $[\text{CuCl}_2]/[\text{Me}_6\text{TREN}]=1/2$ (mol), em IPA a 50°C numa atmosfera de azoto durante 12h segundo os procedimentos descritos na secção 2.3.4. A amostra retirada do meio reacional no fim de cada reacção para análise ^1H RMN permitiu calcular os valores de grau de polimerização, conversão e peso molecular dos copolímeros de bloco P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP e estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades dos copolímeros P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP, sintetizados por SARA ATRP, resultantes da análise do espectro ^1H RMN correspondente.

Referência	Copolímero de bloco	DP	Conv. (%)	M_n^{th} [g/mol]
IM_R15	P4VP ₁₅ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -P4VP ₁₅	30	99	6642
IM_R14	P4VP ₂₅ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -P4VP ₂₅	50	99	8704
IM_R13	P4VP ₄₁ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -P4VP ₄₁	100	82	12137

Os resultados da Tabela 4 mostram que o sistema catalítico mediado por Cu^0 e $[\text{CuCl}_2]/[\text{Me}_6\text{TREN}]$ permite polimerizar a 4VP até valores de conversão superiores a 80%.

Depois dos copolímeros terem sido purificados, as suas estruturas moleculares foram analisadas por ^1H RMN. A Figura 24 representa um exemplo de espectro ^1H RMN de P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP e correspondente correlação entre a estrutura química e sinais.

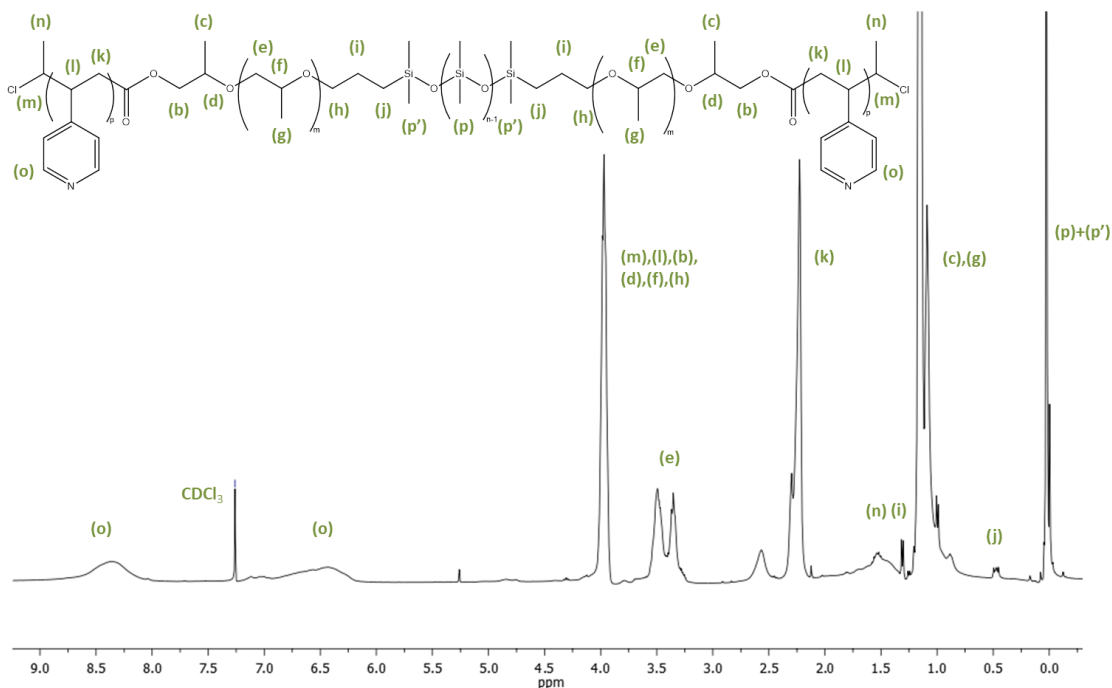


Figura 24 – Espetro ^1H RMN do copolímero $\text{P4VP}_{15}\text{-}b\text{-PDMS}_{17}\text{-}b\text{-P4VP}_{15}$ puro em CDCl_3 .

Os sinais observados perto dos 0 ppm (p,p'), a 0,47 ppm (j), 0,99-1,21 ppm (c,g), 1,30-1,78 ppm (i,n), a 3,42 ppm (e) e a 3,97 ppm (m,b,d,f,h) estão de acordo com os desvios químicos esperados do Cl-PDMS-Cl. Por outro lado, os sinais observados a 2,23 ppm (k), a 3,97 ppm (l) e a 8,03-8,79 ppm (o) estão de acordo com os desvios químicos esperados da P4VP [42].

Com vista a analisar o potencial dos copolímeros sintetizados foi avaliada a capacidade destes dispersarem partículas metálicas, como se encontra explicado na secção seguinte.

3.3. Avaliação da capacidade dos copolímeros em dispersar nanopartículas

A utilização de copolímeros de base PDMS, sintetizados neste trabalho, tem como objetivo melhorar a aplicação de tintas condutoras, compostas essencialmente por nanopartículas metálicas, no PDMS. Nesse sentido, partiu-se do pressuposto que os copolímeros poderiam melhorar a dispersão das nanopartículas e evitar a formação de aglomerados que constitui um problema associado às tintas compostas por nanopartículas. Por esse motivo, a capacidade dos copolímeros de se ligarem à superfície das nanopartículas metálicas e de as manter estáveis em dispersões foi avaliada.

A capacidade de os copolímeros dispersarem as nanopartículas metálicas de cobre é avaliada nesta secção através da comparação de dispersões de nanopartículas em IPA na presença (e ausência) dos copolímeros. A utilização do IPA nas dispersões de nanopartículas deveu-se ao facto das tintas sintetizadas neste trabalho (secção 2.3.6) possuírem IPA como solvente. As dispersões foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na secção 2.3.5.

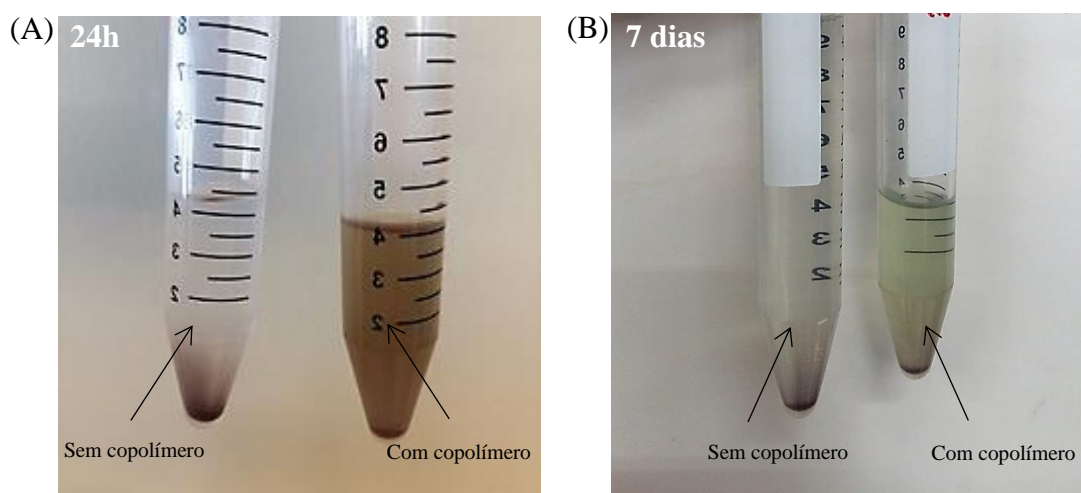


Figura 25 - Imagens das dispersões de nanopartículas de cobre em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença e ausência de PDMS₆₈-*b*-P4VP₄₀ (2 mg/mL). A imagem (A) foi retirada na manhã a seguir à preparação das dispersões e a (B) uma semana depois.

Pela análise da Figura 25 podemos afirmar que existem diferenças significativas entre as duas dispersões preparadas com e sem copolímero. A diminuição da transparência verificada nos tubos na presença de PDMS₆₈-*b*-P4VP₄₀ sugere que os copolímeros têm capacidade de dispersar partículas metálicas. Por outro lado, a deposição de partículas metálicas no fundo dos tubos é mais acentuada quando não se utiliza copolímero, o que sugere que estas amostras estão menos estáveis, o que leva à aglomeração e sedimentação das partículas. No entanto a análise da imagem, só por si, não é conclusiva.

Como podemos verificar pela Figura 25 (B), com o tempo, as partículas tendem a sedimentar no fundo do tubo, mesmo na presença de copolímero. Isto sugere, também, que mesmo na presença do copolímero, com o tempo e utilizando esta concentração de copolímero, perde-se alguma capacidade de dispersar as partículas metálicas, o que faz com que as partículas tendem a aglomerar e depositar. O mesmo resultado foi obtido nas dispersões, com as mesmas concentrações, com os restantes copolímeros de bloco sintetizados. De modo a confirmar a capacidade dos copolímeros em dispersar as nanopartículas metálicas procedeu-se à caracterização das dispersões por DLS.

3.3.1. Determinação do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas obtida pela interação dos copolímeros com as nanopartículas de cobre em IPA foi determinada por DLS. Os valores do diâmetro hidrodinâmico médio (D_h) com os respectivos desvios padrão, bem como, o índice de polidispersividade (PDI) das dispersões de nanopartículas na presença de copolímeros obtidos estão representados na Tabela 5.

Os dados da Tabela 5 servem para analisar o comportamento das nanopartículas de cobre na presença de copolímeros com diferentes tamanhos e estruturas e, dessa forma, avaliar a capacidade dos copolímeros de dispersar partículas metálicas.

Tabela 5 - D_h e PDI de dispersões de nanopartículas em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença de copolímeros de bloco (2 mg/mL), determinados por DLS.

Copolímero de bloco	Z-average D_h (nm)	PDI
PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₄₀	162,60±2,25	0,23
PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₆₀	181,80±5,85	0,32
PDMS ₆₈ - <i>b</i> -P4VP ₁₄₆	165,10±0,81	0,14
P4VP ₁₅ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -P4VP ₁₅	208,40±1,03	0,18
P4VP ₂₅ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -P4VP ₂₅	218,60±3,45	0,32
P4VP ₄₁ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -P4VP ₄₁	274,30±4,60	0,33

Juntamente com as dispersões na presença de copolímeros foram feitas medições de DLS para soluções de IPA com copolímero e de IPA apenas com nanopartículas, com o objetivo de comparar estes resultados com os obtidos na Tabela 5. No entanto, os resultados das amostras de IPA com copolímero e IPA com nanopartículas foram inconclusivos, uma vez que o equipamento não foi capaz de detetar uma população uniforme de partículas. Nesse sentido, assume-se que nessas condições não existem partículas em dispersão capazes de ser detectadas pela análise de DLS. A razão de tal resultado é o facto de o copolímero se dissolver em IPA (no caso das soluções apenas com IPA e copolímero) e das partículas sedimentarem (no caso das nanopartículas em IPA). As amostras não preenchem os requisitos necessários para a análise DLS e, portanto, não podem ser utilizadas como termo de comparação. Por outro lado, as dispersões na presença de copolímeros preenchem os requisitos para análise, o que

indica que os copolímeros têm capacidade de se ligar às nanopartículas e formar uma população uniforme e estável de nanopartículas em dispersões capazes de ser detectadas pela análise DLS.

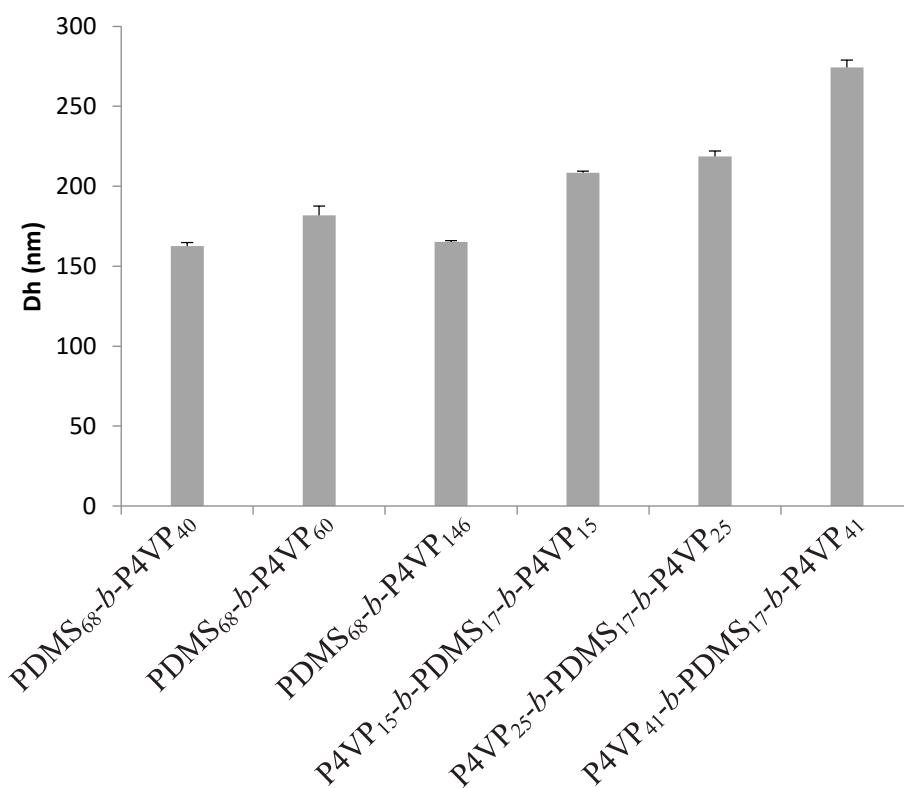


Figura 26 - Tamanho médio de dispersões de nanopartículas em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença de PDMS-*b*-P4VP e P4VP-*b*-PDMS-*b*-P4VP (2 mg/mL), determinado por DLS.

A Figura 26 permite visualizar melhor os diferentes tamanhos de partículas obtidos na presença dos diferentes copolímeros de bloco. A variação do segmento P4VP dos copolímeros de bloco e, por conseguinte, a natureza das interações polímero-partículas dá origem a diferentes valores de tamanho médio de partículas. Verifica-se que os copolímeros tribloco apresentam valores de tamanho médio de partículas superiores, o que pode estar relacionado com as diferentes formas estruturais que os copolímeros dibloco e tribloco assumem na presença das nanopartículas. No caso dos copolímeros de tribloco verifica-se que quanto maior o segmento de P4VP, maior é o tamanho médio das partículas. O mesmo resultado foi obtido, em 2014, por N. Rocha e colaboradores que verificaram uma tendência para aumento do diâmetro hidrodinâmico das partículas metálicas com o aumento do comprimento do bloco P4VP, mas, neste caso, o copolímero utilizado foi poli(etileno glicol)-bloco-poli(4-vinil piridina) [35].

As partículas utilizadas neste ensaio foram as partículas com tamanho médio de 200 nm da Promethean Particles. Os valores obtidos de D_h estão relativamente próximos desse valor, à exceção do P4VP₄₁-*b*-PDMS₁₇-*b*-P4VP₄₁, que se distancia, sendo o D_h obtido de 274,30 nm. Uma razão para o aumento do valor do tamanho médio das partículas pode ser a formação de aglomerados de partículas que se ligam ao grupo piridina da P4VP, como estes grupos, neste caso, estão em maior número as partículas vão se unir e daí o tamanho médio das partículas aumentar.

Relativamente aos valores de polidispersividade, é possível verificar que todas as nanopartículas apresentam valores baixos, o que significa que todas as amostras possuem uma distribuição de tamanhos relativamente estreita.

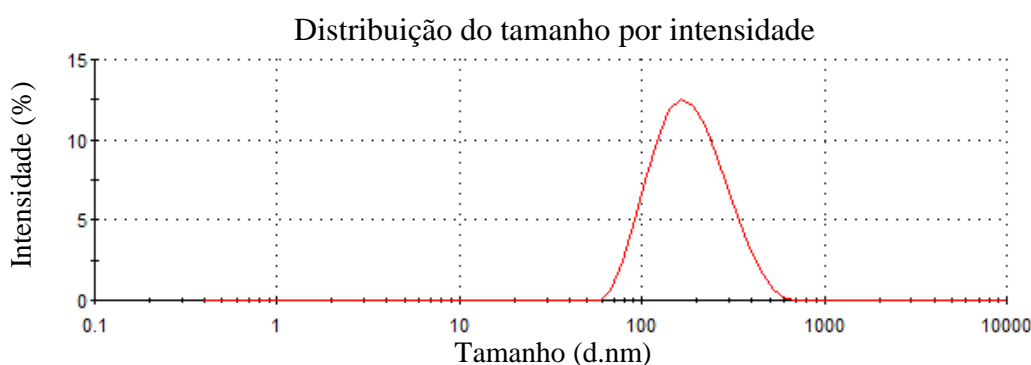


Figura 27 - Gráfico obtido pela análise DLS da amostra de dispersão de nanopartículas em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença de PDMS₆₈-*b*-P4VP₁₄₆ (2 mg/mL) da distribuição do tamanho por intensidade.

A Figura 27 permite visualizar que existe uma distribuição unimodal do tamanho das nanopartículas e um baixo índice de polidispersividade no caso da dispersão de nanopartículas em IPA (1 mg nanopartículas – 1 mL IPA) na presença de PDMS₆₈-*b*-P4VP₁₄₆ (2 mg/mL). A curva que se centra aproximadamente nos 200 nm vai de acordo com o tamanho indicado das partículas da Promethean Particles. Desta forma, é possível verificar que os copolímeros têm capacidade de dispersar partículas metálicas e que funcionam como agentes estabilizadores, mantendo as nanopartículas separadas e estáveis em dispersão. No entanto, apesar de ser promissora, a análise DLS só por si não é conclusiva. Outras análises como a microscopia eletrónica de transmissão (TEM) poderiam ser úteis para perceber a interação copolímero e nanopartículas bem como o processo de aglomeração das partículas.

3.4. Aplicação dos copolímeros

3.4.1. Superfície do PDMS

Após sintetizados e caracterizados os copolímeros, numa primeira fase, foi pensado que um método simples de modificação da superfície das membranas de PDMS seria a simples deposição dos copolímeros sintetizados. Os copolímeros são compostos por um segmento PDMS, que possui a mesma natureza química que o substrato e, por outro lado, pela 4VP, um monómero com elevada afinidade para partículas metálicas. Este segundo segmento iria, por sua vez, contribuir significativamente para a modificação das propriedades da superfície do PDMS e facilitar a interação entre a superfície e a tinta metálica aplicada.

Para incorporar os copolímeros sintetizados nas membranas do PDMS, o copolímero PDMS₆₈-*b*-P4VP₄₀ puro (12 mg) foi dissolvido em THF, na menor quantidade de solvente possível, e aplicado por cima da superfície do PDMS sem qualquer tratamento. Esperava-se que o segmento de PDMS constituinte do copolímero, como tem a mesma natureza química do substrato, fosse suficiente para aumentar a afinidade e reter a funcionalidade 4VP à superfície do PDMS. Depois de evaporado o THF, verificou-se a formação de um filme polimérico sobre a membrana de PDMS. No entanto, verificámos que ao esticar o substrato o filme polimérico quebrou e formaram-se lacunas de copolímero sobre o PDMS. Para além disso, de modo a perceber a alteração na superfície do PDMS e a interação com a tinta metálica, foi aplicada tinta de prata por cima da membrana com o copolímero usando uma caneta (AgIC Silver Ink Marker) (Figura 28). Apesar de a caneta pintar, a tinta não fica uniforme, como podemos verificar pela Figura 28. Este resultado indica que a simples deposição dos copolímeros sintetizados, não é suficiente para melhorar a interação entre a superfície e a tinta metálica.

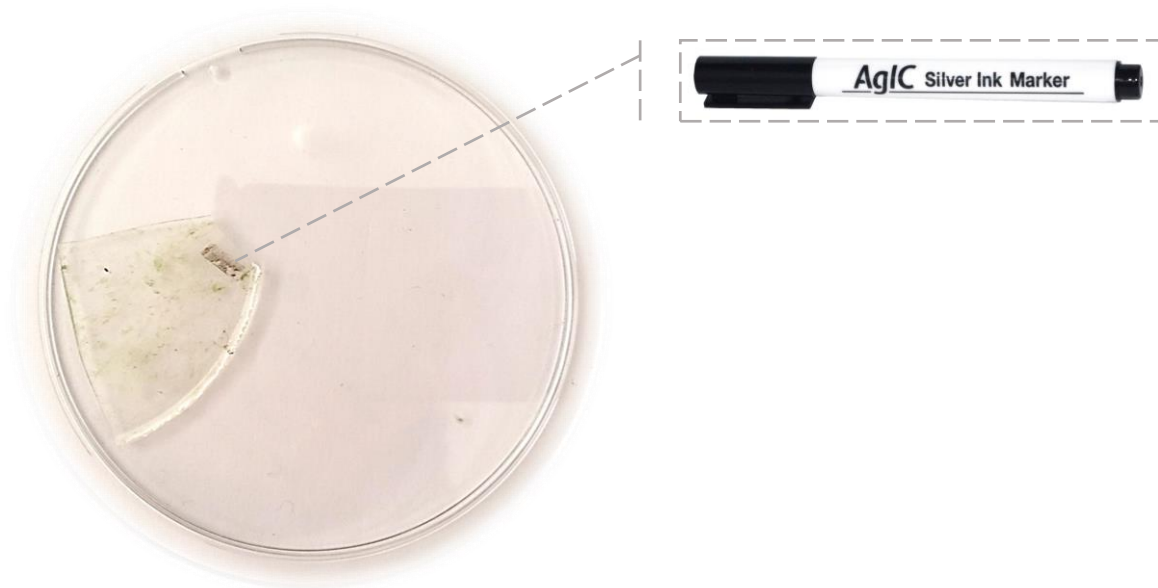


Figura 28 - Imagem da membrana de PDMS depois de evaporado THF onde se dissolveu PDMS₆₈-*b*-P4VP₄₀ puro (12 mg), com risco feito com a caneta AgIC Silver Ink Marker.

3.4.2. Formulação das tintas condutoras

Devido à afinidade dos copolímeros para com as partículas metálicas foi pensado que uma estratégia para melhorar a adesão das tintas metálicas à superfície do PDMS seria a modificação da formulação da tinta com os copolímeros. Com os resultados preliminares verificou-se que os copolímeros são capazes de interagir com a superfície das nanopartículas metálicas permitindo a sua dispersão em IPA e, como tal, os problemas de aglomeração de nanopartículas, associados à aplicação de algumas tintas metálicas no PDMS, poderiam ser reduzidos. Para além disso como os copolímeros são compostos por um segmento PDMS, que possui a mesma natureza química que o substrato, as tintas na presença de copolímeros poderiam aderir melhor ao substrato.

Nesse sentido, a tinta condutora de partículas de cobre retiradas da pasta da Caswell na presença do copolímero PDMS₆₈-*b*-P4VP₄₀ foi formulada de acordo com o procedimento experimental mencionado na secção 2.3.6 e foi aplicada numa membrana de PDMS sem tratamento. Os resultados podem ser observados na Figura 29.



Figura 29 - Imagem da membrana de PDMS sem tratamento depois de aplicada a tinta metálica desenvolvida com o copolímero PDMS₆₈-*b*-P4VP₄₀ (20 mg copolímero – 0,8 mL IPA) e com um elevado teor em partículas de cobre (100 mg).

As tintas metálicas possuem na sua formulação um solvente (IPA). Como a superfície do PDMS é caracterizada pela elevada hidrofobicidade, as tintas, na ausência de copolímero, possuem o problema de não aderirem à superfície quando aplicadas em

membranas de PDMS não tratadas. Para além disso, a elevada área de superfície das nanopartículas e a fraca interação com o substrato leva ao aumento da aglomeração e, logo, depois de aplicadas as tintas, muitas vezes as nanopartículas não permanecem estáveis e aglomeram-se. Por outro lado, verificou-se que com a utilização do copolímero PDMS₆₈-*b*-P4VP₄₀ na formulação da tinta não houve formação de grandes aglomerados. No entanto, apesar de ter sido possível espalhar as tintas na membrana sem tratamento e estas formarem um filme condutor na superfície do PDMS após a evaporação do solvente, verificou-se que a tinta saía após raspagem da superfície do PDMS, o que indica que não houve uma completa adesão da tinta ao PDMS. Ainda assim, não foi possível raspar completamente a tinta, como podemos verificar pela Figura 29, onde os limites do local onde foi aplicada a tinta ainda são perceptíveis, o que sugere que pode ser havido alguma adesão e que o segmento P4VP do copolímero, ainda assim, melhorou a afinidade de partículas metálicas ao substrato de PDMS.

Para além desta formulação de tinta, foi também testada a mesma formulação de tinta na presença do copolímero P4VP₄₁-*b*-PDMS₁₇-*b*-P4VP₄₁, de acordo com o procedimento experimental mencionado na secção 2.3.6. Esta tinta foi aplicada numa membrana de PDMS previamente tratada por plasma. Os resultados podem ser observados na Figura 30.

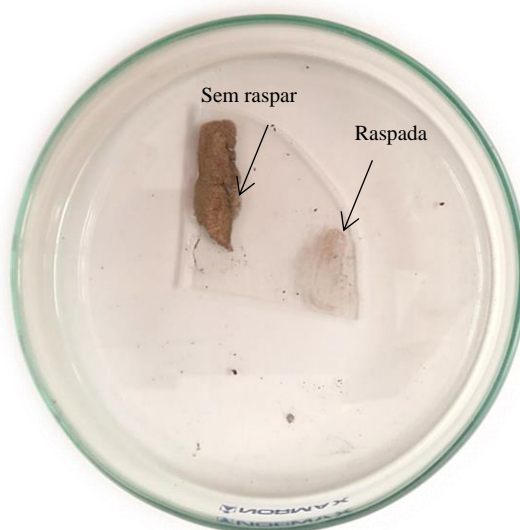


Figura 30 - Imagem da membrana de PDMS previamente tratada por plasma, para posterior aplicação de tinta metálica desenvolvida com o copolímero P4VP₄₁-*b*-

PDMS₁₇-*b*-P4VP₄₁ (20 mg copolímero – 0,8 mL IPA) e com um elevado teor em partículas metálicas de cobre (100 mg).

Neste caso, as tintas formuladas com o copolímero P4VP₄₁-*b*-PDMS₁₇-*b*-P4VP₄₁ foram aplicadas após tratamento da superfície da membrana de PDMS por plasma. Este tratamento aplica oxigénio que se dissocia e reage com a superfície do substrato e cria grupos químicos funcionais, o que resulta num aumento considerável da energia de superfície do polímero tornando-a hidrofílica. Como tal, é espectável que quando aplicada a tinta, após o tratamento da superfície da membrana de PDMS, que a interação entre o solvente usado na tinta e a superfície do PDMS melhorasse e essa mudança pudesse alterar a afinidade do substrato às tintas metálicas formuladas, de forma a promover a formação de um filme mais uniforme e evitar a aglomeração durante o processo de secagem da tinta. No entanto, como podemos verificar pela Figura 30, após a evaporação do solvente, a tinta separa-se por completo da superfície do PDMS, à semelhança do que aconteceu na Figura 29, o que indica que a melhoria na interação da membrana com o solvente não é suficiente para aumentar a afinidade do substrato à tinta metálica. De facto, não existem grupos químicos capazes de promover uma ligação covalente à superfície do PDMS.

3.4.3. Formulação da camada superficial do PDMS juntamente com as tintas condutoras

X. Niu e a sua equipa, em 2007, estudaram uma mistura de partículas condutoras de prata e carbono negro, micrométricas e nanométricas respetivamente, com o gel PDMS, de forma a obter compósitos condutores de base PDMS [16]. Com base nesta ideia, foi estudada a incorporação das partículas de cobre condutoras, retiradas da pasta da Caswell Inc., no gel PDMS (material constituinte da mistura do Sylgard[®] 184 antes do processo de cura), mas neste caso utilizando também os copolímeros sintetizados. Esta mistura seria posteriormente aplicada sobre a superfície da membrana de PDMS durante o processo de cura.

O PDMS utilizado neste estudo foi o Sylgard[®] 184, como explicado na secção 2.3.7, uma vez que consiste no elastómero mais utilizado em aplicações microfluídicas [54]. De modo geral, a membrana de PDMS é formada através da reação da base (parte A), dimetilsiloxano, dimetilvinil-terminado, com um agente de reticulação (parte B), à base de siloxano e metil-dimetilo, catalisada por espécies de platina. Estas duas partes são misturadas na razão mássica de 10:1, isto é, para 1 g de agente de reticulação, é adicionado 10 g da base e a reação é desencadeada por ação da temperatura, formando-se uma rede elastomérica [54]. Seria expectável que a segunda camada de PDMS pudesse conter as partículas metálicas e o copolímero. Nesse sentido, dissolveu-se o copolímero na menor quantidade de solvente necessária (10 mg copolímero – 0,25 mL IPA), adicionaram-se as partículas metálicas de cobre (100 mg) e 0,5 mg do agente de reticulação (parte B). Nestes testes preliminares optou-se por usar apenas a parte B do Sylgard[®] 184 por ser constituída pelos agentes reticulantes. A adição desta mistura a uma formulação de Sylgard[®] 184, durante o processo de cura, iria beneficiar dos grupos vinilo presentes na superfície da primeira camada e promover a união entre as duas superfícies de PDMS.

Nesse sentido, a mistura foi sobreposta como segunda camada por cima do PDMS (parte A e parte B) 20 minutos depois de ter sido colocado na estufa a 100 °C. O tempo de cura recomendado pela Dow Corning, para esta temperatura, é 35 minutos, no entanto o objetivo foi colocar a segunda camada antes da primeira estar completamente curada para que, desta forma, seja possível ainda a formação de ligações entre as duas camadas. Nesse sentido, após 20 minutos foi colocada a segunda camada e ao fim de

uma hora a membrana (com as duas camadas) foi retirada da estufa a 100 °C. Os resultados podem ser observados na Figura 31.



Figura 31 - Imagem do resultado da incorporação das partículas metálicas (100 mg) na presença do copolímero $P4VP_{41}\text{-}b\text{-}PDMS_{17}\text{-}b\text{-}P4VP_{41}$ (10 mg copolímero – 0,25 mL IPA) e agente de reticulação (0,5 mg) na formulação da camada superficial do PDMS.

Apesar do procedimento ter sido feito para os vários copolímeros com diferentes topologias e comprimentos de cadeia, a segunda camada não curou em nenhum deles. Este resultado indica que a presença dos copolímeros e partículas metálicas interfere com o processo de cura. Por isso, a segunda camada ao fim de uma hora na estufa a 100 °C não curou. De notar que o mesmo procedimento sem o copolímero e partículas é eficaz, isto é, a segunda camada de silicone cura após 35 minutos e as duas membranas ficam perfeitamente unidas.

Foi, ainda, testada uma abordagem semelhante sem as partículas metálicas, apenas com copolímero dissolvido num volume reduzido de THF, parte A e parte B do Sylgard® 184. No entanto, os copolímeros dissolvidos em THF, tanto monofuncionais como bifuncionais, precipitaram quando adicionada parte A e parte B do Sylgard® 184. Este resultado tornou impossível a incorporação dos copolímeros na matriz do PDMS antes do processo de cura.

Após estes ensaios preliminares, concluiu-se que a aplicação dos copolímeros constituídos por PDMS e P4VP não correu como esperado. Como tal, foi pensada numa nova abordagem para alterar a superfície das membranas de PDMS que consistiu na polimerização direta da 4VP neste substrato. Como a P4VP tem elevada afinidade para partículas metálicas, quando polimerizada na superfície do PDMS (previamente ativada por tratamento por plasma) é esperado que essa superfície melhore a afinidade para as tintas metálicas e que essas alterações sejam permanentes. Os resultados desta nova abordagem serão apresentados na secção 3.5.

3.5. Polimerização direta na superfície do PDMS

3.5.1. Medidas do ângulo de contacto

O ângulo que a tangente à superfície de uma gota líquida, no ponto de contacto, faz com a superfície sólida corresponde ao ângulo de contacto (θ). Na medição do ângulo de contacto, de uma gota de água numa superfície, caso o seu valor seja inferior a 90° a superfície é considerada hidrofílica. Por outro lado, se o valor de θ for superior a 90° a superfície é considerada hidrofóbica. Com a polimerização direta de monómeros hidrofílicos na superfície do PDMS, previamente ativada através do tratamento por plasma, é esperado que o valor do ângulo de contacto diminua comparativamente ao ângulo de contacto da superfície do PDMS não modificada.

Os valores dos ângulos de contacto foram calculados pela média de ângulos de 6 gotas nas mesmas condições e os erros associados através da expressão (3), sendo x_i o erro associado a cada medição e \bar{x} a média dos erros.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{5}} \quad (3)$$

Tabela 6 - Valor do ângulo de contacto médio que a gota de água faz com PDMS sem modificação e respetivo erro associado.

	Ângulo de contacto ($^\circ$)	Erro ($^\circ$)
PDMS sem modificação	105,17	0,02

O PDMS, como já foi referido na secção 1.2.1, é caracterizado pela sua elevada hidrofobicidade. O valor do ângulo médio de contacto do PDMS sem qualquer tratamento é $105,17^\circ$ (superior a 90°) pelo que, podemos afirmar que esta medição vai vai de acordo com o esperado [9].

As soluções para a polimerização foram feitas de acordo com o procedimento experimental mencionado na secção 2.3.8. Inicialmente foram utilizadas soluções com diferentes razões molares de 4VP:Irgacure 2959, respetivamente 1:0,1 e 1:0,5. Para essas razões molares, foi, também, alterada a concentração de monómero em IPA (100 mg/mL, 200 mg/mL e 300 mg/mL). Esta solução foi depositada sobre uma membrana

de PDMS, previamente ativada por plasma, e a polimerização ocorreu durante duas horas numa câmara de UV. No final da reação a membrana foi lavada de modo a eliminar moléculas de monómero ou solvente que pudessem interferir com a posterior análise de ângulo de contacto. A análise dos ângulos de contacto permitiu avaliar o sucesso da modificação das membranas de PDMS (Tabela 7). Os resultados obtidos revelam que em todas as razões molares testadas os valores de ângulo de contacto das membranas de PDMS diminuíram.

Tabela 7 - Valor do ângulo de contacto médio no substrato PDMS modificado por polimerização direta da 4VP.

4VP: Irgacure 2959	Concentração de monómero (mg/mL)	Ângulo de contacto (°)	Erro (°)
1:0,1	100	94,60	0,15
	200	85,20	0,25
	300	93,37	0,31
1:0,5	100	88,66	0,28
	200	77,22	0,07
	300	95,62	0,07

Pela análise dos valores da Tabela 7, verificou-se que a membrana de PDMS mais hidrofílica, ou seja, com menor valor de ângulo de contacto foi obtida para uma razão molar 1:0,5 e com 200 mg/mL de concentração de monómero e cujo valor médio do ângulo de contacto corresponde a 77,22°.

De modo a diminuir ainda mais os ângulos de contacto, ou seja, a tornar a membrana mais hidrofílica e melhorar as interações entre o solvente usado nas tintas e a superfície do PDMS, na polimerização direta foi adicionado um segundo monómero, o OEOA. O monómero OEOA, cuja estrutura química se encontra representado na Figura 4, secção 1.1.3.3, é um monómero composto por uma cadeia lateral de polietileno glicol e, portanto, é uma molécula extremamente hidrofílica.

Os valores dos resultados do ângulo de contacto e respetivo erro associado com uma razão molar 4VP:Irgacure 2959 constante, 1:0,5, e diferentes valores de OEOA estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valor do ângulo de contacto médio no substrato PDMS modificado por polarização direta da 4VP e OEEOA.

Razões 4VP:OEEOA:Irgacure	Ângulo de contacto (°)	Erro (°)
2959		
1:1:0,5	41,93	0,63
1:0,5:0,5	53,50	0,94

Os valores dos ângulos de contacto comprovam que houve modificação, uma vez que o ângulo passou a ser menor que 90° e que a introdução de um segundo monómero, o OEEOA, tornou a membrana mais hidrofílica, visto que os ângulos diminuiram bastante em comparação com os valores registados na Tabela 7.

As membranas da Tabela 8 foram utilizadas para realizar, um mês depois, os mesmos ensaios com vista a avaliar se a alteração da superfície da membrana foi permanente (Teste recuperação da hidrofobicidade). As membranas foram armazenadas à temperatura ambiente.

Tabela 9 - Valor do ângulo de contacto médio no substrato PDMS um mês depois de ser modificada por polarização direta da 4VP e OEEOA.

Razões 4VP:OEEOA:Irgacure	Ângulo de contacto (°)	Erro (°)
2959		
1:1:0,5	60,35	1,37
1:0,5:0,5	95,43	1,14

A comparação dos resultados da Tabela 9, com os da Tabela 8, sugere que houve uma perda da hidrofiliidade das membranas, uma vez que ambos os valores de ângulos de contacto aumentaram. As superfícies modificadas e guardadas em contacto com o ar muitas vezes voltam ao estado de energia de superfície mais baixa. Uma razão da diminuição da hidrofiliidade pode ser atribuída à migração dos grupos polares da superfície para dentro da membrana e dos grupos da cadeia polimérica não tratada para a superfície. As reações químicas com o oxigénio e humidade também podem contribuir para a alteração das propriedades da superfície que, desta forma, podem recuperar a sua hidrofobicidade [55].

3.5.2. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier

Com o objetivo de confirmar o sucesso da polimerização direta dos monômeros 4VP e OEOA e provar a modificação da superfície das membranas de PDMS, foi efetuada a análise FTIR. O espectro FTIR da superfície da membrana de PDMS sem modificação e modificado com soluções de diferentes razões molares está representado na Figura 32.

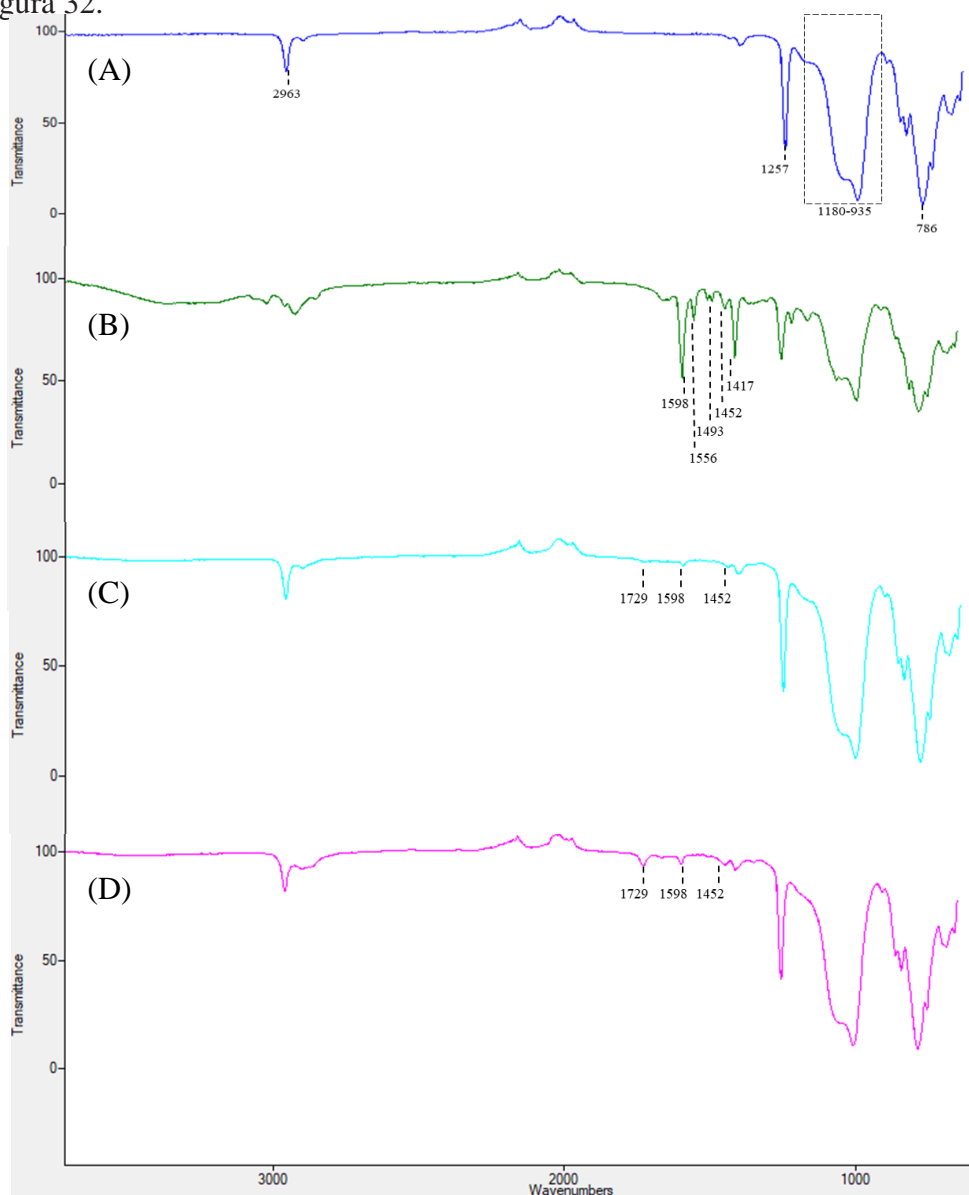


Figura 32 - Espectro FTIR da membrana de PDMS sem qualquer modificação (A), modificada por polimerização direta, utilizando a solução com razão molar de 1:0:0,5 (B), a solução com razão de 1:0,5:0,5 (C) e a solução com razão de 1:1:0,5 (D) de 4VP:OEOA:Irgacure 2959.

As frequências e atribuição de cada pico estão representadas na Tabela 10 [34] [56] [57].

Tabela 10 - Frequências observadas no espectro FTIR (cm^{-1}) e respectivas atribuições das ligações a que correspondem.

Frequência (cm^{-1})	Atribuições
2963	CH_3
1729	$-\text{C}=\text{O}$
1598	C-N
1556	Anel Piridina
1493	
1417	
1452	$-\text{CH}_2$
1257	Si- CH_3
1180-935	Si-O-Si
786	Si- CH_3

Pela análise da Figura 32, verifica-se que a membrana modificada com solução 4VP:OEOA:Irgacure 2959 com razão molar de 1:0:0,5 (Figura 32 (B)) foi a que demonstrou mais alterações relativamente à membrana não modificada (Figura 32 (A)), sendo que os sinais extra que aparecem são atribuídos ao anel piridina, como era de esperar. Os sinais que aparecem a 1598 cm^{-1} e a 1729 cm^{-1} são atribuídos a P4VP e POEOA respectivamente e o sinal a 1452 cm^{-1} pode advir de ambas as polimerizações. Estes sinais verificados nas modificações com soluções com razão molar de 1:0,5:0,5 e 1:1:0,5 indicam que houve polimerização de ambos os monómeros e que, a alteração dos rácios também pode ser visível pela acentuação dos sinais.

Através da análise do espectro FTIR podemos, então, afirmar que houve modificação das membranas de PDMS. As três membranas modificadas possuem alterações comparativamente ao espectro FTIR do PDMS não modificado. Como podemos verificar na Tabela 10, os valores das frequências dessas alterações e correspondentes atribuições estão de acordo com as estruturas, tanto da P4VP como do POEOA.

3.5.3. Aplicação de tintas nas membranas de PDMS tratadas

De modo a avaliar de que forma a melhoria na hidrofiliicidade da membrana de PDMS e a presença de grupos com elevada afinidade para partículas metálicas influenciava o processo de impressão, foi aplicada uma tinta de nanopartículas de prata (NBSU-MU01) da Mitsubishi Paper Mills Limited usando uma impressora *inkjet* HP840C do Instituto de Sistemas e Robótica da Universidade de Coimbra. Uma membrana de PDMS não modificada foi utilizada como controlo. Os resultados obtidos estão representados na Figura 33.

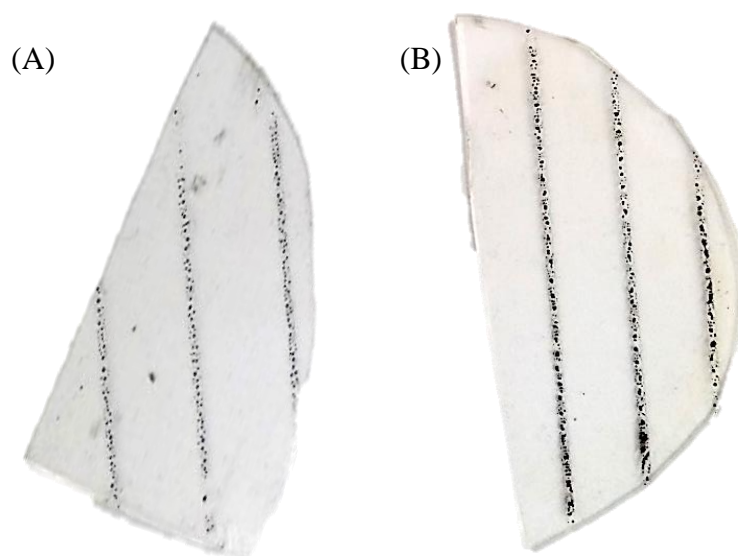


Figura 33 - Imagem da impressão de tinta metálica na membrana não modificada (A) e modificada por polimerização direta da 4VP com uma solução de 4VP:Irgacure 2959 de razão molar 1:0,5 e com 200 mg/mL de concentração de monómero em IPA (B).

Como podemos observar pela Figura 33, verifica-se um melhor espalhamento e retenção da tinta metálica no caso da superfície modificada (B). No entanto, durante o processo de secagem da tinta podemos constatar que as nanopartículas tendem a aglomerar-se. Apesar da polimerização direta da 4VP na superfície de PDMS ter reduzido o valor do ângulo de contacto (secção 3.5.1), esta redução poderá não ser suficiente para promover uma melhor interação entre o solvente usado na tinta e a

superfície do PDMS, o que faz com que a tinta não fique estável e se aglomere durante o processo de evaporação do solvente.

Como forma de comparação dos resultados obtidos na Figura 33, e avaliar de que forma a modificada por polimerização direta de 4VP difere da polimerização direta com um segundo monómero, o OEOA, foi aplicada a tinta de nanopartículas de prata (NBSU-MU01) da Mitsubishi Paper Mills Limited às membranas da Tabela 8 (secção 3.5.1).

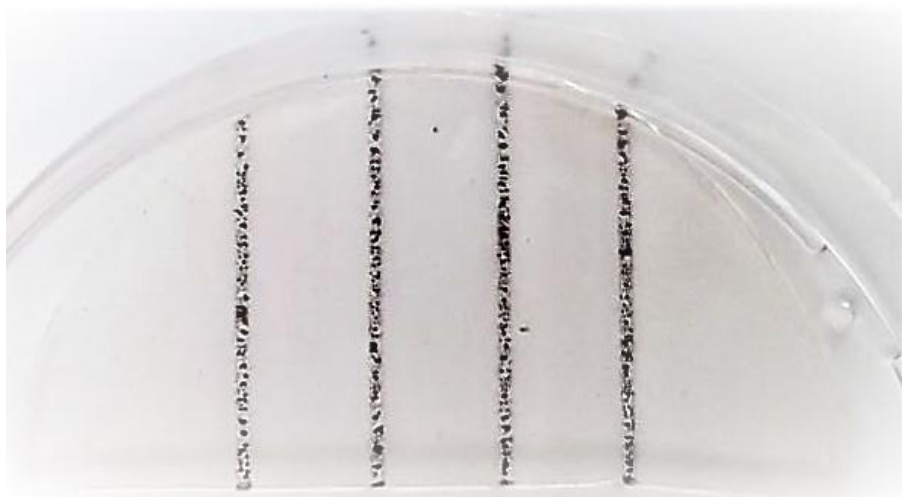


Figura 34 – Imagem da impressão de tinta metálica na membrana polimerizada com uma solução 4VP:OEOA:Irgacure 2959 de razão molar 1:0,5:0,5 respectivamente.

Como podemos observar pela Figura 34, verifica-se um melhor espalhamento e retenção da tinta metálica tanto em comparação com a Figura 33 (A) como Figura 33 (B). No entanto, apesar da redução do ângulo de contacto verificada, esta poderá, mais uma vez, não ser suficiente para promover uma melhor interação entre o solvente usado na tinta e a superfície do PDMS, o que faz com que a tinta durante o processo de secagem se aglomere. Uma possível razão para este resultado pode também estar relacionada com a tinta em questão, que neste caso é uma tinta de nanopartículas à base de água com apenas 15 wt% de concentração de partículas de prata. Dessa forma a baixa concentração de nanopartículas, que leva a que haja mais interação entre o solvente e a superfície do PDMS, pode fazer com que a tinta não seja a mais adequada para este tipo de aplicação. Este tipo de modificação poderá ser interessante para impressão de tintas metálicas com maior teor em partículas, uma vez que a quantidade de solvente utilizado é muito menor e conseqüentemente menor o tempo de secagem da tinta que terá menos tendência a aglomerar.

Ainda relativamente às membranas modificadas por polimerização direta da 4VP e OEOA foi, também, testada uma tinta diferente, uma tinta de partículas de cobre na presença de copolímero para avaliar a sua adesão. Uma vez modificada a membrana, pela polimerização direta de 4VP e OEOA, é esperado que a tinta se espalhe mais facilmente. Para além disso, para evitar a aglomeração, as tintas testadas foram as que contêm o copolímero de bloco como agente estabilizador.

Como podemos verificar pela Figura 35, após a aplicação da tinta na superfície da membrana de PDMS, as partículas não se aglomeraram. No entanto, verificou-se que não houve melhoria da adesão destas à superfície do PDMS, uma vez que, quando raspada, a tinta foi removida à semelhança do que aconteceu anteriormente nas membranas não tratadas (secção 3.4.2, Figura 29).

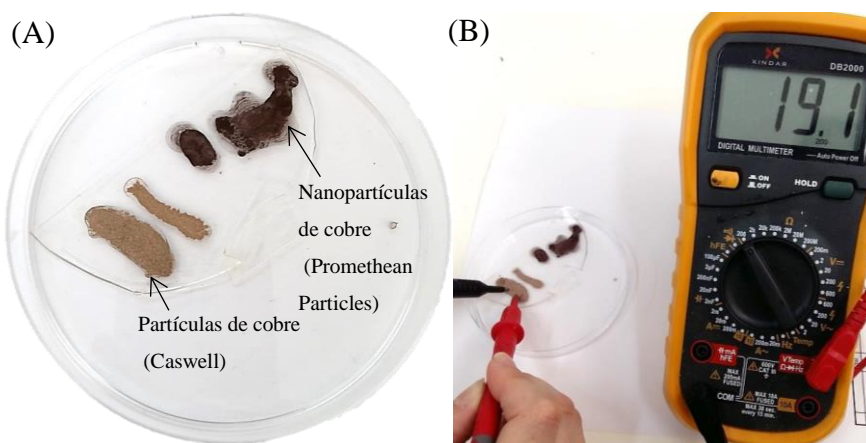


Figura 35 – Imagem da membrana de PDMS modificada com uma solução de 4VP:OEOA:Irgacure 2959 de razão molar 1:1:0,5 respectivamente, depois de aplicadas tintas com dois tipos de partículas (A) e da medição do valor de resistência obtido na tinta das partículas de cobre retiradas da pasta da Caswell, na escala 200 Ω (B).

Relativamente ao valor de resistência medido na escala mais baixa (200 Ω), o valor obtido, apesar de variar bastante, é um valor baixo. A resistência elétrica é diretamente proporcional à resistividade que, por sua vez, é definida como o inverso da condutividade do material. Neste caso, como o valor da resistência da tinta é baixo podemos afirmar que tem boa condutividade.

Conclusões e trabalho futuro

A fase inicial do presente trabalho teve como objetivo principal sintetizar, de forma controlada, copolímeros de bloco de base PDMS, a fim de avaliar a sua contribuição para a melhoria da adesão de partículas metálicas ao PDMS.

Os copolímeros de bloco de base PDMS com diferentes composições foram sintetizados com sucesso via SARA ATRP. A polimerização da 4VP ocorreu a partir de dois macroiniciadores distintos, um monofuncional (PDMS-Cl) e outro bi-funcional (Cl-PDMS-Cl), de forma a obter copolímeros com diferentes composições e pesos moleculares. O sucesso da reação foi avaliado por ^1H NMR. Seguidamente foram estudadas diferentes alternativas para a aplicação dos copolímeros sintetizados. No caso das tintas, a utilização dos copolímeros não contribuiu para a melhoria da adesão desta ao substrato PDMS, uma vez que, quando raspadas, estas acabam por se separar do PDMS. À semelhança dos resultados das tintas, as restantes tentativas de incorporação dos copolímeros de bloco vieram comprovar que, contrariamente ao esperado, o segmento de PDMS não é suficiente para aumentar a afinidade ao substrato da mesma natureza e promover uma melhor interação das tintas metálicas ao substrato.

A segunda parte do trabalho teve como objetivo modificar as membranas de PDMS através da polimerização direta da 4VP e, também, de OEOA. As membranas resultantes das modificações por polimerização direta foram testadas através de medições de ângulo de contacto e análise FTIR. Ambos os testes indicam que a modificação foi bem sucedida. Em comparação com membranas não modificadas, as membranas resultantes apresentam uma natureza hidrofílica e quando em contacto com as tintas metálicas de impressão em *inkjet* melhoram a interação e espalhamento da tinta. No entanto, a tinta tende a aglomerar durante o processo de secagem do solvente o que leva à consequente perda de condutividade. No que diz respeito a aplicação de tintas com maior teor em sólidos não se verificou uma grande melhoria da interação superfície-tinta entre as membranas modificadas e não modificadas, isto é, quando raspada a tinta separa-se facilmente da superfície do PDMS, o que nos leva a concluir que as tintas utilizadas não foram as mais indicadas. Apesar disso, quando aplicada a tinta sobre a superfície do PDMS, esta possui condutividade. Portanto, com vista à utilização destes sistemas em microelétrica flexível, uma possível solução para o

problema da separação entre a tinta e o substrato seria a aplicação de uma segunda camada de Sylgard[®] 184 que servisse de proteção e evitasse a separação das tintas metálicas ao PDMS.

Como propostas de trabalho futuro, sugere-se que a utilização das membranas modificadas para aplicar filmes de nanopartículas via adesão química mediada por um agente de acoplamento de silano poderá ser uma alternativa para resolver o problema verificado da separação das tintas da superfície do PDMS. Por outro lado, a utilização das membranas modificadas para aplicar tintas metálicas de impressão em *inkjet* com maior teor em metais, uma vez que as utilizadas neste trabalho tinham apenas 15 wt% de concentração de prata, também pode ser interessante. As tintas com maior teor em metais iriam diminuir a interação entre o solvente usado na tinta e a superfície do PDMS e, provavelmente, evitar a aglomeração da tinta durante o processo de secagem.

Referências

- [1] S. C. Jacobson, M. Thottethodi, T. N. Vijaykumar, and S. T. Wereley, “Conductive PDMS,” *Programmable lab on a chip*. [Online]. Available: https://engineering.purdue.edu/ploc/index_files/cpdms.htm. [Accessed: 18-Aug-2017].
- [2] E.-H. Ko, H.-J. Kim, S.-M. Lee, T.-W. Kim, and H.-K. Kim, “Stretchable Ag electrodes with mechanically tunable optical transmittance on wavy-patterned PDMS substrates,” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 46739, Apr. 2017.
- [3] P. F. Partnership, *An Introduction to MEMS (Micro-electromechanical Systems)*. 2003.
- [4] I. Wong and C. M. Ho, “Surface molecular property modifications for poly(dimethylsiloxane) (PDMS) based microfluidic devices,” *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 7, no. 3, pp. 291–306, 2009.
- [5] C. E. Packard, A. Murarka, E. W. Lam, M. A. Schmidt, and V. Bulovic, “Contact-Printed Microelectromechanical Systems,” *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 1840–1844, 2010.
- [6] Drupaadmin, “Smart sportswear spells opportunity for printed electronics - drupa,” 2007. [Online]. Available: <http://blog.drupa.com/de/smart-sportswear/>. [Accessed: 16-Aug-2017].
- [7] A. Larmagnac, S. Eggenberger, H. Janossy, and J. Vörös, “Stretchable electronics based on Ag-PDMS composites,” *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 7254, 2015.
- [8] A. Grayson *et al.*, “A BioMEMS Review: MEMS Technology for Physiologically Integrated Devices,” *Proc. IEE*, vol. 92, no. 1, pp. 6–21, 2004.
- [9] M. J. Joyce, “Flexographic Printing of Conductive Silver Inks onto PDMS: Surface Treatment and Novel Processes for Creating Printed Electronic Devices,” Western Michigan University, 2016.
- [10] D. Bodas and C. Khan-Malek, “Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments,” *Microelectron. Eng.*, vol. 83, pp. 1277–1279, 2006.

- [11] D. Maji, S. K. Lahiri, and S. Das, "Study of hydrophilicity and stability of chemically modified PDMS surface using piranha and KOH solution," *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, pp. 62–69, 2012.
- [12] J. Zhou, A. Ellis, and N. H. Voelcker, "Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices," *Electrophoresis*, vol. 31, pp. 2–16, 2010.
- [13] T. C. Ngo *et al.*, "Modification of the Adhesive Properties of Silicone-Based Coatings by Block Copolymers," *ACS publications*, 2013.
- [14] C. E. Corcione, R. Striani, and M. Frigione, "UV-cured methacrylic-silica hybrids: Effect of oxygen inhibition on photo-curing kinetics," *Thermochim. Acta*, vol. 576, pp. 47–55, 2014.
- [15] X. Loh, *In-Situ Gelling Polymers: For Biomedical Applications*, 1st ed. Springer Singapore, 2015.
- [16] X. Niu, S. Peng, L. Liu, W. Wen, and P. Sheng, "Characterizing and patterning of PDMS-based conducting composites," *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 2682–2686, 2007.
- [17] K. J. Lee, K. A. Fossler, and R. G. Nuzzo, "Fabrication of stable metallic patterns embedded in poly (dimethylsiloxane) and model applications in non-planar electronic and lab-on-a-chip device patterning," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 557–566, 2005.
- [18] K. S. Lim, W.-J. Chang, Y.-M. Koo, and R. Bashir, "Reliable fabrication method of transferable micron scale metal pattern for poly(dimethylsiloxane) metallization," *Lab Chip*, vol. 6, no. 4, p. 578, 2006.
- [19] A. C. Siegel, D. A. Bruzewicz, D. B. Weibel, and G. M. Whitesides, "Microsolidics: Fabrication of Three-Dimensional Metallic Microstructures in Poly(dimethylsiloxane)," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 727–733, 2007.
- [20] C. Liu and J. Choi, "Patterning conductive PDMS nanocomposite in an elastomer using microcontact printing," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, p. 7, 2009.
- [21] J. Perelaer *et al.*, "Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials," *J. Mater. Chem.*, vol.

- 20, pp. 8446–8453, 2010.
- [22] A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, “Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics,” *Open Appl. Phys. J.*, vol. 4, pp. 19–36, 2011.
- [23] A. Kamyshny and S. Magdassi, “Conductive nanomaterials for printed electronics,” *Small*, vol. 10, no. 17, pp. 3515–3535, 2014.
- [24] H. Van Heeren and P. Salomon, *MEMS - Recent Developments, Future Directions*. 2007.
- [25] AZQuantum, “Silicon Based Quantum Optics Lab-on-a-Chip Holds Promise for Quantum Computing,” 2015. [Online]. Available: <https://www.azoquantum.com/News.aspx?newsID=3654>. [Accessed: 19-Aug-2017].
- [26] B. Vigna, “Future of MEMS: An industry point of view,” *7th Int. Conf. Therm. Mech. Multiphysics Simul. Exp. Micro-Electronics Micro-Systems*, pp. 1–8, 2006.
- [27] M. Wood, “Smart pills take measurements from inside the body to help patients with ulcerative colitis,” *Science Life*, 2015. [Online]. Available: <https://sciencelife.uchospitals.edu/2015/08/21/smart-pills-take-measurements-from-inside-the-body-to-help-patients-with-ulcerative-colitis/>. [Accessed: 30-Jul-2017].
- [28] H. Zhu *et al.*, “Versatile Electronic Skins for Motion Detection of Joints Enabled by Aligned Few-Walled Carbon Nanotubes in Flexible Polymer Composites,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 1606604, pp. 1–7, 2017.
- [29] Q. Wang, M. Jian, C. Wang, and Y. Zhang, “Carbonized Silk Nanofiber Membrane for Transparent and Sensitive Electronic Skin,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 1605657, pp. 1–9, 2017.
- [30] G. Gent, “Ultrathin ‘E-Skin’ Turns Your Hand into an Electronic Display,” *Life Science*, 2016. [Online]. Available: <https://www.livescience.com/54440-ultrathin-e-skin-turns-hand-into-electronic-display.html>. [Accessed: 30-Jul-2017].
- [31] C. Majidi, “Artificial skin,” *Dyn. Syst.*, vol. 4, no. 1, pp. 16–21, 2016.

- [32] M. Kajiyama, M. A. Kakimoto, and Y. Imai, "Synthesis and properties of new multiblock copolymers based on poly(dimethylsiloxane) and N-Phenylated Polyureas," *Macromolecules*, vol. 23, pp. 1244–1248, 1990.
- [33] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, and M. C. Tracey, "Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering," *J. Micromechanics Microengineering J. Micromech. Microeng*, vol. 24, p. 7, 2014.
- [34] B. Gao, D. Kong, and Y. Zhang, "Preparation and catalytic activity of P4VP-Cu(II) complex supported on silica gel," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 286, pp. 143–148, 2008.
- [35] N. Rocha *et al.*, "Poly(ethylene glycol)-block-poly(4-vinyl pyridine) as a versatile block copolymer to prepare nanoaggregates of superparamagnetic iron oxide nanoparticles," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, p. 1565, 2014.
- [36] C.-F. Huang, S.-W. Kuo, J.-K. Chen, and F.-C. Chang, "Synthesis and Characterization of Polystyrene-b-Poly(4-vinyl pyridine) Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization," *J. Polym. Res.*, vol. 12, pp. 449–456, 2005.
- [37] T. P. Lodge, "Block Copolymers: Past Successes and Future Challenges," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 204, pp. 265–273, 2003.
- [38] A. Noshay and J. E. McGrath, *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*. Elsevier Science, 2013.
- [39] K. Matyjaszewski, "Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 4015–4039, 2012.
- [40] D. Konkolewicz *et al.*, "Aqueous RDRP in the Presence of Cu(0): The Exceptional Activity of Cu(1) Confirms the SARA ATRP Mechanism," *Macromolecules*, vol. 47, no. 2, pp. 560–570, 2014.
- [41] M. Oliveira, M. Nele, and J. Pinto, "Polimerização RAFT em Miniemulsão," *Polímeros*, vol. 23, no. 6, pp. 784–797, 2013.
- [42] M. A. Semsarzadeh and M. Abdollahi, "Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl (Meth) acrylates Initiated with Poly (dimethylsiloxane) Macroinitiator: Synthesis and Characterization of Triblock Copolymers," *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, pp. 2423–2430, 2012.
- [43] K. Matyjaszewski, “Atom Transfer Radical Polymerization: From Mechanisms to Applications,” *Isr. J. Chem.*, vol. 52, pp. 206–220, 2012.
- [44] J. Góis *et al.*, “Improvement of the control over SARA ATRP of 2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate by slow and continuous addition of sodium dithionite,” *R. Soc. Chem.*, vol. 5, pp. 4617–4626, 2014.
- [45] J. R. Góis *et al.*, “Improvement of the control over SARA ATRP of 2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate by slow and continuous addition of sodium dithionite,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 16, pp. 4617–4626, Jul. 2014.
- [46] D. Konkolewicz *et al.*, “Reversible-Deactivation Radical Polymerization in the Presence of Metallic Copper. A Critical Assessment of the SARA ATRP and SET-LRP Mechanisms,” *Macromolecules*, 2013.
- [47] J. Mendonça *et al.*, “Synthesis of cationic poly((3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride) by SARA ATRP in ecofriendly solvent mixtures,” *R. Soc. Chem.*, vol. 0, pp. 1–3, 2013.
- [48] M. Ciampolini and N. Nardi, “Five-Coordinated High-Spin Complexes of Bivalent Cobalt, Nickel, and Copper with Tris(2-dimethylaminoethyl)amine,” *Inorg. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 41–44, Jan. 1966.
- [49] Z.-H. Luo, H.-J. Yu, and T.-Y. He, “Synthesis and characterization of the hydrophobic diblock copolymers of poly(dimethylsiloxane)-block-poly(ethyl methyl acrylate) through atom transfer radical polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 2, pp. 1201–1208, Apr. 2008.
- [50] N. Rocha, D. P. Rodrigues, A. Gaspar, L. Durães, A. C. Serra, and J. F. J. Coelho, “Novel nanoaggregates with peripheric superparamagnetic iron oxide nanoparticles and organic cores through self-assembly of tailor-made block copolymers,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 47, p. 24428, 2014.
- [51] J. R. C. Costa *et al.*, “Efficient dispersion of TiO₂ using tailor made poly(acrylic acid) – based block copolymers, and its incorporation in water based paint formulation,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 104, pp. 34–42, Mar. 2017.
- [52] K. R. M. Vidts and F. E. Du Prez, “Design of water-soluble block copolymers

- containing poly(4-vinylpyridine) by atom transfer radical polymerization,” *Eur. Polym. J.*, vol. 42, pp. 43–50, 2006.
- [53] G. Saunders and B. Maccraith, “A guide to multi-detector gel permeation chromatography,” *Agil. Technol.*, p. 24, 2012.
- [54] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, and M. C. Tracey, “Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 24, no. 3, p. 35017, 2014.
- [55] M. L. Steen, A. C. Jordan, and E. R. Fisher, “Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H₂O plasma treatment,” *J. Memb. Sci.*, vol. 204, pp. 341–357, 2002.
- [56] R. Wang, G. Baran, and S. L. Wunder, “Packing and thermal stability of polyoctadecylsiloxane compared with octadecylsilane monolayers,” *Langmuir*, vol. 16, no. 15, pp. 6298–6305, 2000.
- [57] J. Choi, N. S. Wang, and V. Reipa, “Electrochemical reduction synthesis of photoluminescent silicon nanocrystals,” *Langmuir*, vol. 25, no. 12, pp. 7097–7102, 2009.