

Maria Inês Freitas Ribeiro

REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS AVANÇADOS PARA APLICAÇÕES ELETRÓNICAS FLEXÍVEIS BASEADAS EM PDMS

Dissertação submetida à Faculdade de Ciência e Tecnologia para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Biomédica

Setembro 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

• U



C •

FCTUC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Maria Inês Freitas Ribeiro

Revestimentos poliméricos avançados para aplicações eletrónicas flexíveis baseadas em PDMS

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

Orientadores:

Prof. Dr. Arménio Serra

Prof. Dr. Jorge coelho

Coimbra, 2017

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com:



Imagem da capa: Y. Su, X. Ping, K. J. Yu, J. W. Lee et al. . “In-Plane Deformation Mechanics for Highly Stretchable Electronics”. *Advanced Materials*, vol.29, no. 8, 2017.

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 on 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.



A ti Avô, a ti Tio Ginho, que ainda vivem no meu coração.



Agradecimentos

Este projecto não teria sido possível sem a colaboração de todos aqueles que irei mencionar, para eles vai o meu sincero obrigada.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Dr. Arménio Serra e Prof. Dr. Jorge Coelho, por todo o apoio dado ao longo deste período, pelo seu vasto conhecimento, por todas as suas boas ideias e pela sua simpatia.

Gostaria também de deixar o meu obrigada especial à minha co-orientadora, Doutora Joana Góis, que me acompanhou diariamente, por me ter ensinado muito do que aprendi com este projecto, por toda a sua paciência, por todos os bons conselhos no desenrolar do projecto e nesta fase final de escrita.

Um obrigada a todos os membros do grupo de polímeros, em especial à Joana Mendes, ao João Costa, à Patricia Mendonça e ao Madson Santos, por todos os bons conselhos, sugestões e disponibilidade.

Aos meus companheiros de embarcação, Rafael, Tatiana e Inês. Obrigada por todo o companheirismo, entre-ajuda e amizade, tornaram sem dúvida os meus dias de laboratório mais animados.

Aos meus pais devo um obrigada gigante por tudo o que fazem e sempre fizeram por mim. Por nunca deixarem de acreditar no meu valor, por me apoiarem em todas as minhas decisões, por todos os valores que me transmitiram e por estarem presentes em todas as etapas da minha vida.

Um obrigada ao meu irmão pelo orgulho que sempre teve em mim, pela companhia e pela paciência nesta fase final.

Aos meus trouxinhas por perdoarem todas as minhas ausências e continuarem a ser os melhores amigos do mundo.

A ti Coimbra, obrigada por tudo o que me proporcionaste ao longo destes 5

anos, por todas as experiências, por todas as amizades, pela história que escrevemos juntas.

E falar de Coimbra é falar em ti Zé, obrigada por teres sido o meu pilar, o meu porto seguro, por me teres apoiado incondicionalmente e me teres feito ver o meu valor todos os dias. Não conseguia sem ti.

Obrigada à família Marcelino por me ter acolhido, pelos almoços e jantares e pela sempre boa companhia ao longo de todo este processo.

A ti Rita, que foste a minha fiel companheira ao longo destes 5 anos. Obrigada pelas noites de estudo e procrastinação, pela amizade sincera, pela compreensão, sem ti não seria a mesma coisa.

Um obrigada especial também à Verónica, à Maria, à Mariana, à Rita Monteiro, à Xaninha e à Vila, por terem preenchido a mansão de celas, por terem estado sempre lá, levo-vos comigo para a vida.

Resumo

Os dispositivos eletrônicos flexíveis e deformáveis estão na base de desenvolvimento das tecnologias *wearable*. A exigência de flexibilidade requer o uso de materiais condutores extremamente flexíveis. A maioria dos sensores sob investigação são feitos de materiais intrinsecamente deformáveis, à base de silicone, conjugados com nanopartículas condutoras. Um dos materiais mais usados é o poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Contudo, o PDMS é um material não condutor que possui fraca adesão às partículas metálicas, pelo que, a integração destes componentes condutores se mostra um desafio.

O objectivo deste trabalho foi melhorar as propriedades adesivas e a afinidade dos elastómeros de PDMS, usando copolímeros em bloco à base de silicone, que possuem elevada afinidade para as tintas metálicas e capacidade de ligação ao metal.

Os copolímeros em bloco, poli[2-(dimetilamino) etil metacrilato]-*block*-poli(dimetilsiloxano)-*block*-poli[2-(dimetilamino) etil metacrilato] (PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA) e poli[2-(dimetilamino) etil metacrilato]-*block*-poli(dimetilsiloxano) (PDMAEMA-*b*-PDMS), com diferentes pesos moleculares, foram sintetizados através de polimerização radicalar por transferência de átomo com ativador suplementar e agente redutor (SARA ATRP), um método que permite o desenvolvimento de polímeros bem definidos, com peso molecular e arquitetura controlados, enquanto usa quantidades reduzidas de catalisadores de cobre. A estrutura química dos polímeros sintetizados foi caracterizada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

De modo a melhorar a interação das partículas metálicas com a superfície do PDMS, os copolímeros foram aplicados utilizando diferentes estratégias. Inicialmente, os copolímeros (PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA e PDMAEMA-*b*-PDMS) foram aplicados diretamente na superfície das membranas de PDMS. Numa fase posterior, a capacidade dos copolímeros desenvolvidos em estabilizar as nanopartículas metálicas foi avaliada, através da realização de análises da difusão dinâmica

da luz (DLS) e do potencial zeta, e estes foram incorporados nas formulações das tintas metálicas.

Quando aplicados diretamente na superfície, os copolímeros mostraram uma fraca adesão à superfície do PDMS, criaram uma rugosidade superficial, e portanto, este processo não serviu para o propósito de melhorar as capacidades adesivas ao metal. Por sua vez, os resultados de DLS e potencial zeta mostraram-se promissores. No entanto, os resultados da incorporação dos copolímeros na formulação das tintas revelaram que, apesar de condutoras, a capacidade de adesão à superfície do PDMS é limitada.

De forma a provar o conceito de que o DMAEMA é efetivamente capaz de melhorar as propriedades de superfície do PDMS e de promover a adesão da tinta metálica, foi feita uma polimerização direta na superfície. Os resultados das medições do ângulo de contacto e das análises de espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR) confirmaram a presença das unidades de DMAEMA na superfície de PDMS e uma alteração drástica da sua molhabilidade. Por sua vez, os resultados dos testes de adesão com o jato de tinta, provaram que o PDMAEMA é responsável por promover a adesão da tinta metálica. Estes resultados evidenciam o papel significativo da presença dos grupos hidrofílicos nos revestimentos, para modificação superficial. Contudo, quando a tinta metálica, formulada na presença dos copolímeros, foi aplicada sobre estas superfícies de PDMS modificadas, voltou-se a observar a fraca capacidade de adesão da tinta. Estes resultados inesperados sugerem que o bloco de PDMS, apesar da afinidade que tem com o substrato da mesma natureza, não é suficiente para promover uma melhor interação entre as tintas e o substrato.

Os resultados da polimerização direta demonstram elevado potencial na modificação permanente da superfície de membranas de PDMS, não existindo, até ao momento, documentada nenhuma modificação semelhante.

Apesar da limitação dos resultados obtidos na interação das tintas metálicas com a superfície do PDMS, este trabalho contribuiu significativamente para a compreensão de todo o processo, e constituiu uma etapa considerável no desenvolvimento de dispositivos eletrónicos flexíveis.

Palavras-chave: dispositivos eletrónicos flexíveis, PDMS, nanopartículas metálicas, modificação superficial, copolímeros em bloco, PDMAEMA, agentes estabilizadores, polimerização direta da superfície.

Abstract

Soft and stretchable electronics are the genesis of wearable technologies. The use of extremely malleable conductive parts is required for flexibility. Most soft sensors under development are constituted of silicone based materials conjugated with conductive nanoparticles. One of the main materials is the poly(dimethyl siloxane) (PDMS). However, PDMS is a non-conductive material that possesses a weak adhesion to metallic particles, which transforms PDMS-based devices integration of conducting components into a challenging task.

The objective of this work was to improve the adhesive properties and the affinity of PDMS elastomers through silicone-containing block copolymers with high affinity to metal ink formulations and improved metal binding capabilities.

Poly[2-(dimethylamino) ethyl methacrylate]-*block*-poly(dimethyl siloxane)-*block*-poly [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] (PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA) and poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]-*block*-poly(dimethyl siloxane) (PDMAEMA-*b*-PDMS) block copolymers, with different molecular weights, were synthesized by a supplemental activator and reducing agent atom transfer radical polymerization (SARA ATRP) method that enables the development of well-defined polymers with controlled molecular weight and architecture while using reduced concentrations of copper catalyst. The chemical structure of the ensuing copolymers was characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

To improve metallic particles interaction with the PDMS surface, copolymers were applied using different approaches. Firstly PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA and PDMAEMA-*b*-PDMS were applied directly to PDMS membrane surface. The copolymers ability to stabilize the metallic nanoparticles was assessed through Dynamic Light Scattering (DLS) and zeta potential, and directly applied to metal ink formulation.

When applied directly to the surface, the copolymers exhibited a low adhesion to PDMS with a rugose surface, not improving the adhesive metal abilities. On

the other hand, the DLS and zeta potential results were promising. However, the copolymers incorporation in ink formulation showed limited PDMS surface adhesion.

Direct surface polymerization was performed to show DMAEMA abilities to improve PDMS surface properties and metal ink adhesion promotion. The contact angle and FTIR analysis proved DMAEMA presence in PDMS surface and a drastic change in its wettability. Ink jet adhesion tests promoted PDMAEMA metal ink adhesion. Taking together, these results showed a significant role for the hydrophilic groups in superficial modification. Metal ink formulated with copolymers showed a low ink adhesion ability. These unexpected results suggest that block PDMS is not enough to ink binding to PDMS.

The results of direct polymerization showed a high permanent modification potential in the PDMS membrane surface.

Although the limiting results obtained in the metal ink interaction with PDMS surface, this work is an important step in soft and stretchable devices development.

Keywords: soft and stretchable devices, PDMS, metal nanoparticles, surface modification, block copolymers, PDMAEMA, stabilizing agents, direct surface polymerization.

Lista de Acrónimos

- ¹H RMN** Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
- AAc** Ácido acrílico (*Acrylic acid*)
- AFM** Microscopia de força atômica (*Atomic-force microscopy*)
- AgNPs** Nanopartículas de prata (*Silver nanoparticles*)
- AgNWs** Nanofios de prata (*Silver nanowires*)
- ATRP** Polimerização radicalar por transferência de átomo (*Atom transfer radical polymerization*)
- AuNPs** Nanopartículas de ouro (*Gold nanoparticles*)
- BBiB** Brometo de α -bromoisobutirilo
- BCPs** Copolímeros em bloco (*Block copolymers*)
- CDCl₃** Clorofórmio deuterado
- CNTs** Nanotubos de carbono (*Carbon nanotubes*)
- CuNWs** Nanofios de cobre (*Copper nanowires*)
- CuBr₂** Brometo de cobre II
- DCM** Diclorometano
- DLS** Difusão Dinâmica da Luz (*Dynamic Light Scattering*)
- DMAP** 4-(dimetilamino)piridina
- DMAEMA** 2-(dimetilamino) etil metacrilato
- DMF** Dimetilformamida
- DOPA** 3,4-di-hidroxi-L-fenilalanina
- DOPAMA** N-(3,4-di-hidroxifenil) etil metacrilamida

- FRP** Polimerização radicalar livre (*Free radical polymerization*)
- FTIR** Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de fourier (*Fourier transform infrared spectropy*)
- GPC** Cromatografia de permeação em gel(*Gel permeation chromatography*)
- HCl** Ácido clorídrico
- HEMA** 2-hidroxietyl metacrilato
- IPA** Isopropanol
- LEDs** Díodos emissores de luz (*Light emission diodes*)
- Mefp-5** *Mytilus edulis foot protein 5*
- MeOH** Metanol
- Me₆TREN** Tris(2-dimetilaminoetil)amina
- Milli-Q** Água purificada
- MWCNTs** Nanotubos de paredes múltiplas (*Multiwall carbon nanotubes*)
- Na₂SO₄** Sulfato de sódio anidro
- NPs** Nanoparticulas
- OEOA** Etileno glicol metil éter acrilato
- PEMA** Poli(etileno anidrido maleico) (*Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)*)
- PC** Policarbonato
- PDA** Polidopamina
- PDMAEMA** Poly[2-(dimetilamino) etil metacrilato]
- PDMS** Polidimetilsiloxano
- PEN** Polietileno naftalato
- PET** Polietileno tereftalato
- PI** Poliimida
- PTFE** Poli(tetrafluoretileno)
- PU** Poliuretano

- RDRP** Polimerização radicalar por desativação reversível (*Reversible deactivation radical polymerization*)
- SARA** Ativador suplementar e agente redutor (*Supplemental activator and reducing agent*)
- SEC** Cromatografia por exclusão de tamanho (*Size exclusion chromatography*)
- SNR** Relação sinal-ruído (*Signal-to-noise ratio*)
- SWCNTs** Nanotubos de parede única ou simples (*Single-wall carbon nanotubes*)
- TEA** Trietilamina
- TEM** Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission electron microscopy*)
- TF** Transformada de Fourier
- THF** Tetrahidrofurano
- UV** Ultravioleta (*Ultraviolet*)

Nomenclatura

D_h Diâmetro hidrodinâmico médio

DP Grau de Polimerização (*Degree of polymerization*)

M_n Peso molecular numérico médio

M_n^{th} Peso molecular teórico médio

PDI Índice de Polidispersividade

t Espessura de um filme

Tg Temperatura de transição vítrea

θ_c Ângulo de contacto

ε Deformação

r Raio de curvatura

ρ Resistividade

X Halogéneo

P_n -**X** Iniciador dormente

P_n^* Iniciador ativo ou radical ativo

Lista de Figuras

1.1	Imagens experimentais e modelos mecânicos de três classes de estruturas diferentes, que visam otimizar o desempenho dos dispositivos eletrônicos.	5
1.2	Estrutura química e configuração molecular do PDMS.	8
1.3	Mecanismos de estabilização de partículas em suspensão.	13
1.4	Representação esquemática do mecanismo de ativação de uma superfície por plasma de oxigênio.	14
1.5	Esquema ilustrativo da formação de polímeros ancorados na superfície, utilizando os métodos de “graft from” e “graft onto”.	15
1.6	Copolímero em bloco constituído por duas cadeias poliméricas distintas, A e B.	16
1.7	Estrutura química do PDMAEMA.	17
1.8	Proteínas adesivas segregadas pelos mexilhões.	19
1.9	Estrutura química da PDOPAMA.	20
1.10	Mecanismo geral ATRP.	21
2.1	Esquema ilustrativo da síntese do PDMS-Br.	25
2.2	Esquema ilustrativo da síntese do PDMS- <i>b</i> -PDMAEMA.	26
2.3	Esquema ilustrativo da síntese do Br-PDMS-Br.	27
2.4	Esquema ilustrativo da síntese do PDMAEMA- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -PDMAEMA.	27
2.5	Esquema ilustrativo da espectroscopia de ressonância magnética.	29
2.6	Espectro ^1H RMN do PDMS-OH em CDCl_3	30
2.7	Espectro ^1H RMN do PDMS-Br em CDCl_3	30
2.8	Espectro ^1H RMN em CDCl_3 de uma amostra de reação de PDMS- <i>b</i> -PDMAEMA, obtida via SARA ATRP.	32
2.9	Espectro ^1H RMN em CDCl_3 de uma amostra pura de PDMS- <i>b</i> -PDMAEMA, obtida via SARA ATRP.	33
2.10	Espectro ^1H RMN do OH-PDMS-OH em CDCl_3	34
2.11	Espectro ^1H RMN do Br-PDMS-Br em CDCl_3	35

2.12	Espectro ^1H RMN em CDCl_3 de uma amostra pura de PDMAEMA- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -PDMAEMA, obtida via SARA ATRP.	37
2.13	Imagens da aplicação dos copolímeros na superfície das membranas de PDMS.	38
3.1	Comparação entre uma amostra de IPA, copolímero e nanopartículas e uma amostra com apenas nanopartículas e IPA	43
3.2	Tamanho médio para as dispersões de nanopartículas de cobre em IPA na presença dos copolímeros em estudo, determinado por DLS. .	45
3.3	Distribuição do tamanho das nanopartículas em função da intensi- dade, obtido através da análise DLS, para a amostra PDMS ₆₀ - <i>b</i> - PDMAEMA ₄₂	46
3.4	Imagem do resultado obtido para a Amostra 4, com um tempo de cura de 60 minutos.	49
4.1	Esquema ilustrativo da polimerização direta da superfície.	51
4.2	Ângulo de Contacto.	53
4.3	Esquema ilustrativo da espectroscopia de infravermelhos com trans- formadas de Fourier.	54
4.4	Experiências de adesão do PDMS aplicando um jato de tinta, antes e depois do tratamento de superfície com DMAEMA.	56
4.5	Experiências de adesão do PDMS aplicando um jato de tinta depois do tratamento com DMAEMA e OEOA.	58
4.6	Espectro FTIR da membrana de PDMS não modificada e depois do tratamento.	59
4.7	Medição da resistência da tinta recorrendo ao uso de um multímetro nas membranas de PDMS modificadas.	61

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades de alguns substratos poliméricos usados no fabrico dos dispositivos flexíveis.	7
1.2	Propriedades de alguns elastómeros de silicone usados no fabrico dos dispositivos flexíveis.	7
1.3	Síntese dos principais nanomateriais usados no fabrico dos dispositivos flexíveis.	9
2.1	Propriedades dos copolímeros dibloco sintetizados, caracterizados por ^1H RMN.	32
2.2	Propriedades dos copolímeros tribloco sintetizados, caracterizados por ^1H RMN.	36
3.1	Valores D_h e PDI para o <i>self-Assembly</i> das nanopartículas de cobre na presença dos copolímeros em estudo, determinados por DLS.	44
3.2	Potencial Zeta das nanopartículas de cobre na presença dos copolímeros em bloco.	47
3.3	Composição das diferentes amostras preparadas para a incorporação dos copolímeros durante o tempo de cura do PDMS.	49
4.1	Propriedades de superfície determinadas por ângulo de contacto para elastómeros PDMS.	55
4.2	Propriedades de superfície determinadas por ângulo de contacto para elastómeros PDMS.	57
4.3	Propriedades de superfície determinadas por ângulo de contacto para elastómeros PDMS, 1 mês após a modificação.	58

Conteúdo

Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxi
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Organização do trabalho	2
1.3 Revisão Bibliográfica	2
1.3.1 Substratos Flexíveis	5
1.3.1.1 Substratos de PDMS como materiais flexíveis e de- formáveis	8
1.3.2 Materiais Condutores	9
1.3.3 Técnicas de Fabrico	12
1.3.4 Técnicas de Modificação de Superfície	14
1.3.4.1 Copolímeros em Bloco	16
1.3.4.2 Poli[2-(dimetilamino) etil metacrilato] (PDMAEMA)	17
1.3.4.3 N-(3,4-di-hidroxifenil) etil metacrilamida (DOPAMA)	18
1.3.5 Polimerização Radicalar por Desativação Reversível (RDRP)	20
1.3.5.1 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)	21
2 Copolímeros em bloco	23
2.1 Introdução	23
2.2 Procedimento Experimental	24
2.2.1 Materiais	24
2.2.2 Procedimentos	24
2.2.2.1 Síntese do macroiniciador PDMS-Br	24
2.2.2.2 Síntese do PDMS- <i>b</i> -PDMAEMA	25

2.2.2.3	Síntese do macroiniciador Br-PDMS-Br	26
2.2.2.4	Síntese do PDMAEMA- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -PDMAEMA	27
2.2.2.5	Aplicação dos copolímeros na superfície do PDMS	28
2.2.3	Técnicas de Caracterização dos Copolímeros	28
2.2.3.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (¹ H RMN)	28
2.3	Resultados e Discussão	29
2.3.1	Síntese do macroiniciador PDMS-Br	29
2.3.2	Síntese do PDMS- <i>b</i> -PDMAEMA	31
2.3.3	Síntese do macroiniciador Br-PDMS-Br	34
2.3.4	Síntese dos copolímeros PDMAEMA- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -PDM-AEMA	36
2.3.5	PDOPAMA	37
2.3.6	Aplicação dos copolímeros na superfície do PDMS	38
3	Uso dos copolímeros em bloco na formulação de tintas metálicas	39
3.1	Introdução	39
3.2	Procedimento Experimental	40
3.2.1	Materiais	40
3.2.2	Procedimentos	40
3.2.2.1	Dispersão das nanopartículas metálicas em isopropal- nol na presença de copolímeros	40
3.2.2.2	Formulação das tintas usando os copolímeros como agentes estabilizadores	41
3.2.2.3	Ativação da superfície de PDMS por plasma de oxi- gênio	41
3.2.2.4	Aplicação das tintas na superfície de PDMS modificada	41
3.2.2.5	Incorporação das tintas com os copolímeros durante o processo de cura do PDMS	41
3.2.3	Técnicas	42
3.2.3.1	Análise da Difusão Dinâmica da Luz (DLS) e do Po- tencial Zeta (ζ)	42
3.3	Resultados e Discussão	43
3.3.1	Avaliação da capacidade dos copolímeros em dispersar as na- nopartículas de cobre	43
3.3.1.1	Análise da Difusão Dinâmica da Luz (DLS)	44
3.3.1.2	Potencial zeta (ζ)	46
3.3.2	Avaliação da condutividade da tinta e da sua adesão ao PDMS	47

3.3.3	Incorporação das tintas contendo os copolímeros durante o tempo de cura do PDMS	48
4	Polimerização direta da superfície	51
4.1	Introdução	51
4.2	Procedimento Experimental	52
4.2.1	Materiais	52
4.2.2	Procedimentos	52
4.2.2.1	“Graft” do PDMAEMA	52
4.2.3	Técnicas de Caracterização de Superfície	52
4.2.3.1	Ângulo de Contacto	52
4.2.3.2	Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR)	53
4.2.3.3	Impressão a jato de tinta	54
4.3	Resultados e Discussão	54
4.3.1	Ângulo de Contacto e Impressão a jato de tinta	54
4.3.2	Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de fourier (FTIR)	59
4.3.3	Aplicação das tintas contendo os copolímeros	60
5	Conclusões e Perspetivas Futuras	63
	Bibliografia	67

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O interesse pelos dispositivos eletrónicos flexíveis e deformáveis aumentou exponencialmente nas últimas décadas, quando o conceito de biointegração foi proposto, sendo o seu fabrico um dos maiores desafios das tecnologias *wearable*. A busca por novos materiais, novos princípios mecânicos e métodos de fabrico inovadores tem sido o motor de desenvolvimento destas tecnologias, tornando-as deformáveis de acordo com o corpo humano [1–4]. Esta característica potencia o seu uso nas mais diversas aplicações, desde a integração de dispositivos eletrónicos epidérmicos em diferentes superfícies do corpo humano para monitorização dos sinais vitais, ao diagnóstico de patologias e ao auxílio em operações [2, 5–9].

A aplicabilidade destes sensores não se limita à medicina. Estes podem ser usados, por exemplo, na monitorização da *performance* de um indivíduo durante uma determinada atividade física ou para captar os movimentos efectuados por um jogador em jogos de computador (interatividade homem-máquina) [10].

Além da capacidade de deformação, já referida, de modo a detetar os movimentos humanos sem comprometer o movimento natural e o conforto dos usuários, estes sensores devem possuir uma série de outras características, tais como, flexibi-

lidade, sensibilidade, transparência óptica e celeridade na resposta e na detecção dos movimentos [10].

Procura-se desenvolver dispositivos que ofereçam a condutividade dos metais, enquanto resistem a ciclos sucessivos de deformação. Contudo, o alongamento macroscópico dos sólidos alonga as ligações químicas, reduzindo a sobreposição e a deslocação das orbitais, tornando a condutividade e a deformação propriedades difíceis de combinar [11].

A maioria dos sensores sob investigação são feitos de materiais intrinsecamente deformáveis, à base de silicone, conjugados com partículas condutoras. O objectivo deste trabalho é desenvolver uma alternativa viável que alie a capacidade de deformação e de flexibilidade à capacidade condutora. Pretende-se estudar novas estratégias e materiais a serem aplicados em dispositivos eletrónicos flexíveis através do desenvolvimento de materiais baseados em polidimetilsiloxano (PDMS) com propriedades de superfície otimizadas e com afinidade para nanopartículas metálicas.

1.2 Organização do trabalho

Com este trabalho pretendeu-se desenvolver copolímeros em bloco, tendo em vista melhorar as propriedades adesivas e a afinidade dos elastómeros de PDMS, para aplicação em dispositivos eletrónicos flexíveis. No capítulo 1 é feita uma introdução teórica aos dispositivos eletrónicos flexíveis, nomeadamente, aos substratos, materiais condutores e técnicas de fabrico usados. No capítulo 2 é abordada a síntese e caracterização de copolímeros em bloco de base PDMS, bem como a sua aplicação na superfície de membranas de PDMS. A capacidade destes copolímeros em dispersar nanopartículas metálicas e a sua aplicação em formulações de tintas condutoras é avaliada no capítulo 3. No capítulo 4 é estudada uma estratégia diferente de modificação da superfície de substratos de PDMS, que consiste na polimerização direta sobre estas superfícies, usando diferentes razões molares de DMAEMA, fotoiniciador e etileno glicol metil éter acrilato (OEOA).

1.3 Revisão Bibliográfica

Com o aumento do mercado dos dispositivos *wearable*, há uma crescente preocupação em desenvolver dispositivos eletrónicos flexíveis e deformáveis, de modo a obter uma adaptação perfeita às superfícies curvilíneas da pele humana. No entanto,

o desajuste mecânico entre os dispositivos convencionais rígidos e o corpo humano tem dificultado esta tarefa [4].

Os substratos convencionais rígidos, como vidro e o metal, têm vindo a ser substituídos por substratos como o policarbonato (PC) e o polietileno tereftalato (PET), que oferecem uma deformabilidade superior e alta transparência óptica. Outra classe de substratos, os elastómeros, como o PDMS, têm suscitado grande interesse, devido não só à elevada capacidade de deformação, mas também ao fornecimento adicional de estabilidade e compatibilidade [1].

Além dos substratos, os sensores flexíveis *wearable* requerem elementos de detecção ativos que sejam simultaneamente deformáveis e bons condutores.

Os materiais semicondutores inorgânicos rígidos, como o silício, oferecem boas propriedades elétricas, porém, possuem baixa capacidade de deformação [10]. Os sensores convencionais desenvolvidos com este material têm elevada sensibilidade e resolução espacial, no entanto, demonstram uma degradação das propriedades mecânicas a longo prazo, dada a fragilidade do silício, além de não terem a capacidade de se deformar [12].

Por outro lado, os materiais orgânicos, em geral, possuem elevada flexibilidade, são biodegradáveis, mas são maus condutores. Estes surgiram como alternativa em muitas das primeiras abordagens dos dispositivos flexíveis, como componentes ativos, dada a flexibilidade intrínseca que a maioria deles possui [13, 14]. Esta potencialidade gerou interesse para o uso, por exemplo, em diodos emissores de luz (LEDs) [15], células solares [16] e transistores de efeito de campo [17]. No entanto, a sua fiabilidade e capacidade de integração em circuitos complexos são incertas, sendo a sua *performance* moderada e inferior à dos materiais inorgânicos [6].

Nas últimas décadas, os dispositivos electrónicos flexíveis e deformáveis têm vindo a ser desenvolvidos usando duas estratégias principais: 1) engenharia de novas construções estruturais usando materiais convencionais ou 2) construção de novos dispositivos a partir de nanomateriais deformáveis recentemente desenvolvidos [18].

De facto, a rigidez e fragilidade intrínseca dos materiais inorgânicos dificultou a sua aplicação em dispositivos electrónicos flexíveis, até à descoberta de comportamentos mecânicos não convencionais. A estratégia mais elementar para permitir flexibilidade aos materiais inorgânicos rígidos envolve uma ideia simples de Mecânica, uma determinada deformação diminui linearmente com a diminuição da espessura dos materiais. Para um filme fino, esta relação é descrita por $\varepsilon = t/2r$, onde ε é a deformação, t é a espessura do filme e r é o raio de curvatura [13, 19]. Foi provado

que vários dispositivos eletrônicos são capazes de promover boa flexibilidade quando preparados num filme fino e colocados sobre um substrato. Este conceito é usado comercialmente para construir condutores flexíveis e transistores em substratos poliméricos, tais como, poliimida (PI) e polietileno naftalato (PEN) [20]. Contudo, desenvolver materiais finos torna-os flexíveis mas não deformáveis [21].

A incorporação de componentes rígidos em circuitos deformáveis, usando “ilhas” pequenas e rígidas conectadas por condutores deformáveis [22] permitiu a deformabilidade de que careciam os filmes finos. Esta construção é promissora, contudo, é mais adequada para dispositivos que envolvem uma cobertura relativamente baixa dos elementos ativos, por exemplo, aplicações em têxteis eletrônicos [21, 23].

Outra abordagem passa por integrar sobre substratos flexíveis materiais semicondutores inorgânicos convencionais, de alto desempenho, à base de silício por exemplo, com tamanho milimétrico e configurações estruturais otimizadas (ex: estruturas onduladas, malhas filamentosas ou serpentinas) (Figura 1.1), que se deformam fora do plano, sendo capazes de absorver a deformação induzida [18, 21, 24]. Apesar da compatibilidade deste método com as técnicas de fabrico convencionais de uma variedade de materiais, incluindo o silicone, existem limitações, por exemplo, o facto dos materiais rígidos limitarem a tensão final em caso de falha. Além disso, a espessura fina dos filamentos, requerida para permitir flexibilidade, pode limitar a condução elétrica [20].

Em alternativa a estes materiais convencionais, têm sido estudados nanomateriais baseados em condutores metálicos, na forma de nanopartículas [26–28] ou nanofios [29, 30], devido à sua sensibilidade, fácil aplicação em diferentes materiais e por possuírem uma resistência à flexão muito menor do que a dos seus equivalentes em massa [1, 4]. Nanomateriais à base de carbono, como grafeno [31, 32] e nanotubos de carbono [22, 33–35], têm também sido alvo de intensivas pesquisas, dadas as suas características únicas, tais como, alta condutividade, flexibilidade mecânica e baixo custo [36].

Embora promissores, os esforços para incorporar todos estes materiais em dispositivos *wearable* totalmente integrados são atualmente limitados pela falta de técnicas de fabrico rápidas, robustas e dimensionais [37].

O fabrico de dispositivos flexíveis baseados em tintas constituídas por nanopartículas metálicas emergiram como potencial estratégia. No entanto, os custos elevados associados aos metais usados e a fraca adesão entre estes e os substratos têm-se mostrado desafios a superar. Copolímeros em bloco compostos por PDMS

e poli[2-(dimetilamino) etil metacrilato] (PDMAEMA), que demonstram afinidade para os substratos e para as nanopartículas, são uma possível solução para diminuir os custos de fabrico. Esta estratégia permite que as partículas adiram ao substrato e se reorganizem, o que poderá reduzir sinificativamente a quantidade de partículas necessárias para que haja uma boa condução.

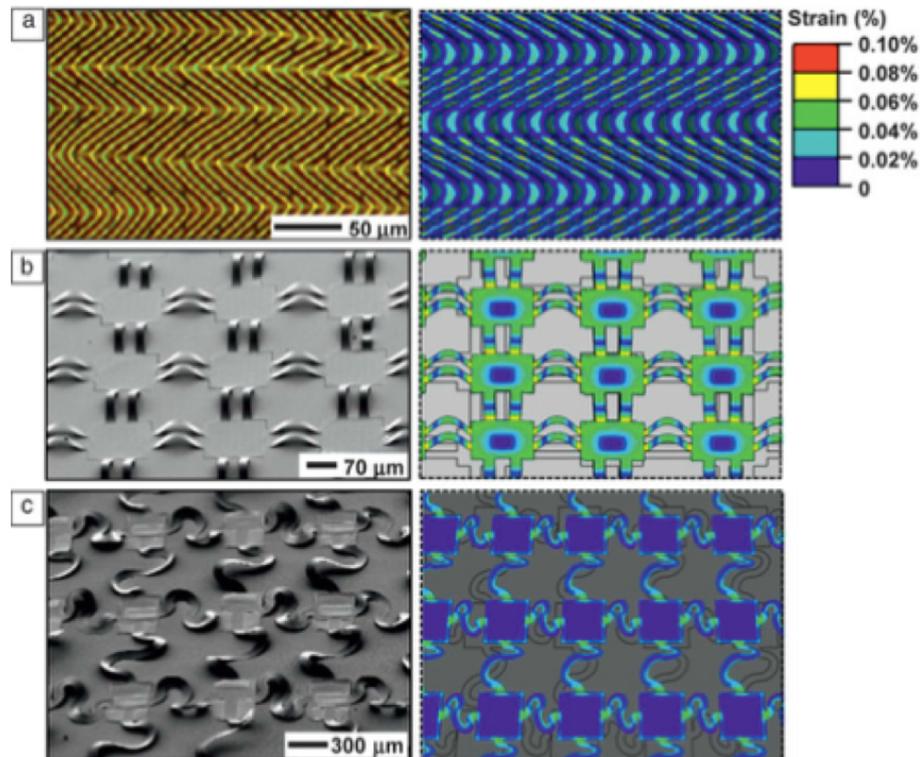


Figura 1.1: Imagens experimentais (esquerda) e modelos mecânicos (direita) de três classes de estruturas diferentes, que visam otimizar o desempenho dos dispositivos eletrônicos. **(A)** Nanomembrana de silício uniformemente ligada a um substrato elastomérico, adotando uma morfologia ondulada. **(B)** Nanomembrana de silício em forma de malha filamentosa, seletivamente ligada ao substrato elastomérico. **(C)** Versão avançada da estrutura (B), onde as pontes de interconexão possuem a forma de uma serpentina não complanar [25].

1.3.1 Substratos Flexíveis

De modo a serem usados em dispositivos eletrônicos flexíveis, os substratos devem ter a capacidade de se deformar e conformar em diferentes tipologias, de acordo com a superfície onde vão ser aplicados. Além disso, devem possuir propriedades ópticas adequadas, ou seja, devem apresentar uma boa transparência. As propriedades químicas e mecânicas, por sua vez, irão determinar a estabilidade e

a resistência do substrato. Quanto maior o módulo de elasticidade mais rígido é o substrato e conseqüentemente mais resistente à deformação.

A duração dos dispositivos é muito influenciada pelas propriedades dos substratos nos quais os materiais condutores vão ser depositados, como tal, a sua escolha deve ser feita de acordo com a aplicação em questão. Existem três tipos de substrato que podem ser usados em dispositivos eletrônicos flexíveis: vidro fino, metal ou plástico (polímeros) [38].

O vidro foi usado como substrato na maioria das aplicações baseadas em silício, uma vez que é física e termicamente estável, tem um baixo coeficiente de expansão térmica e boa transparência óptica. No entanto, é difícil produzir folhas de vidro de grandes dimensões com espessura suficientemente fina para alcançar uma boa flexibilidade, pelo menos a um custo reduzido. Isto torna o vidro uma má escolha para aplicações de baixo custo [39].

Os metais também apresentam várias propriedades compatíveis com a construção de dispositivos eletrônicos flexíveis. Contudo, são completamente opacos, inviabilizando o seu uso em aplicações que requerem a passagem de luz. O seu elevado custo e a sua rugosidade de superfície são também factores limitativos à sua aplicação como dispositivos *wearable* [38].

O desenvolvimento de circuitos elétricos sobre substratos poliméricos tem despertado bastante interesse no fabrico destes dispositivos. Primeiro, porque podem ser feitos de forma simples e barata, possibilitando a produção em massa a custo reduzido, depois porque o processamento é feito a temperaturas relativamente baixas, tornando-os particularmente atraentes para uso em técnicas de impressão ou evaporação a baixa temperatura. Além disso, apresentam transparência, qualidade essencial para aplicações onde a luz deve entrar ou sair do dispositivo, e permitem um elevado grau de flexibilidade mecânica e conformabilidade, surgindo como uma ótima alternativa aos substratos rígidos convencionais [40, 41].

De forma a poderem substituir os substratos inorgânicos convencionais, os polímeros devem conseguir competir com todas as propriedades oferecidas por estes, tanto a nível óptico como estrutural, mecânico e químico. A propriedade mais complicada de alcançar é a reduzida permeabilidade inerente aos materiais inorgânicos, desejável para permitir um bom isolamento do ar e da humidade, bem como para promover uma melhor adesão de determinadas partículas à superfície. Este continua a ser um dos grandes desafios do uso dos substratos poliméricos.

Têm sido vários os polímeros explorados para satisfazer as necessidades requeri-

das pelos diferentes tipos de aplicações. Os termoplásticos como o poliuretano (PU) e polietileno tereftalato (PET) suscitam interesse pela sua excelente transparência óptica, facilidade de fabrico, deformabilidade superior e resistência, consideravelmente elevada, à penetração de oxigénio e vapor de água. Além destes, outra classe de polímeros, os elastómeros de silicone, tais como o PDMS e Ecoflex[®], têm mostrado bastante potencial. Este grupo de materiais flexíveis proporciona um alto grau de deformabilidade e conformabilidade em diferentes superfícies, tornando-os candidatos viáveis para o uso como um dos componentes fundamentais de dispositivos de detecção com características deformáveis e portáteis. Além disso, estes elastómeros de silicone são geralmente quimicamente inertes e biocompatíveis, tornando-se uma excelente escolha para uso em sensores flexíveis implantáveis. Estes podem ainda servir como meio dielétrico em aplicações de microondas e como interface em dispositivos biomédicos, como implantes neuronais [1].

A Tabela 1.1 e 1.2 sumarizam, respectivamente, os substratos poliméricos e os elastómeros de silicone mais usados no fabrico de dispositivos flexíveis.

Tabela 1.1: Propriedades de alguns substratos poliméricos usados no fabrico dos dispositivos flexíveis. Adaptado de ref. [1].

Substratos Poliméricos	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Deformação (%)	Temperatura de Processamento (°C)
Polietileno Tereftalato (PET)	2000-4100	< 5	70
Polycarbonato (PC)	2600-3000	< 1	150
Poliuretano (PU)	10-50	> 100	80
Polietileno Naftalato (PEN)	5000-5500	< 3	120
Poliimida (PI)	2500-10000	< 5	270

Tabela 1.2: Propriedades de alguns elastómeros de silicone usados no fabrico dos dispositivos flexíveis. Adaptado de ref. [1].

Elastómeros de Silicone	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Deformação (%)	Temperatura de Processamento (°C)
PDMS	0,36-0,87	> 200	70-80
Ecoflex [®]	0,02-0,25	> 300	25
Dragon Skin [®]	1,11	> 300	25
Silbione [®]	0,05	> 250	25

Apesar de todas as vantagens referidas dos materiais termoplásticos, estes têm uma capacidade de deformação limitada e exibem baixa conformabilidade a 3 dimensões, quando comparados com os elastómeros. Como tal, estes últimos apresentam-se como a melhor alternativa para aplicações biomédicas, fornecendo a deformação necessária para a compatibilidade com os tecidos biológicos. De entre os tipos de elastómeros, o PDMS tem sido amplamente usado, dadas a sua biocompatibilidade, transparência, estabilidade química e flexibilidade mecânica.

1.3.1.1 Substratos de PDMS como materiais flexíveis e deformáveis

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um elastômero de silicone. Os silicones são definidos como uma classe de polímeros compostos por um esqueleto de (-Si-O-) com dois radicais orgânicos monovalentes anexados a cada átomo de silício (-R₂Si-O-). No caso do PDMS, os radicais anexados são de CH₃, o que resulta numa cadeia polimérica com unidades de repetição -(CH₃)₂SiO- (Figura 1.2). As unidades de repetição (-Si-O-) são vulgarmente chamadas de ligações siloxano, como tal, estes polímeros são designados por siloxanos ou polisiloxanos. O interesse nos silicones advém da combinação interessante de propriedades oferecida por estes materiais [42]. Os elastômeros em particular, têm elevada capacidade de deformação, que deriva do tamanho longo das suas cadeias e das ligações covalentes transversais, que garantem que o elastômero retome a sua configuração original quando cessa a aplicação de uma força.

O PDMS tem sido muito usado em diversas aplicações biomédicas, devido à sua transparência óptica, baixa toxicidade, elevada biocompatibilidade, viscoelasticidade, estabilidade química e térmica, elevada flexibilidade mecânica, baixa permeabilidade à água, fácil processamento e baixo custo [43–45]. Os dispositivos médicos baseados em PDMS incluem próteses mamárias, pele artificial, reconstrução maxilofacial, lentes de contacto e adesivos médicos. [46]

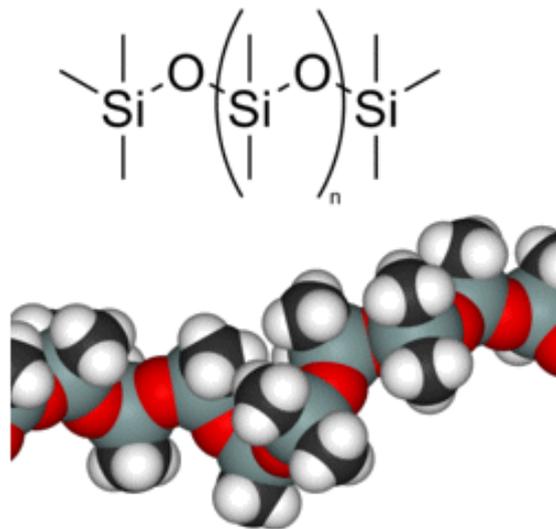


Figura 1.2: Estrutura química e configuração molecular do PDMS.

1.3.2 Materiais Condutores

Ao longo dos anos, foram várias as estratégias desenvolvidas para fornecer condutividade aos substratos. O preenchimento dos polímeros e elastómeros com nanomateriais condutores ou a deposição de nanopartículas condutoras sobre a superfície dos elastómeros surgiram como métodos promissores, que permitem o fabrico de dispositivos eletrónicos flexíveis e deformáveis em grande escala e a um preço bastante acessível.

A pesquisa dos nanomateriais começou com o estudo de nanocristais e fulerenos (uma forma alotrópica do Carbono, a terceira mais estável depois do diamante e da grafite), nos anos 80, e o seu valor deriva das propriedades mecânicas, de transporte de carga, de emissão de luz e da difusão térmica que emergem em dimensões nanométricas [5].

De modo a serem considerados componentes activos de elevada fiabilidade, estes materiais devem manter a sua condução eléctrica sob condições de grande deformação. Como tal, devem exibir baixa resistência eléctrica à tensão operacional máxima, baixa impedância à deformação mecânica, apresentar pouca degradação ao longo de vários ciclos de deformação e aderir bem aos substratos. Por conseguinte, os condutores devem ser muito menos viscoelásticos que os seus substratos para evitar interferências no tempo de resposta mecânica [47].

Os nanomateriais metálicos e os nanomateriais semicondutores à base de carbono surgiram como materiais muito interessantes no fabrico de dispositivos eletrónicos flexíveis e deformáveis, podendo existir em diversas formas estruturais, desde nanofios, nanotubos, nanopartículas, nanofibras, oferecendo um variadíssimo leque de aplicações. A Tabela 1.3 sintetiza os principais tipos de nanomateriais condutores e as respectivas formas nas quais eles podem surgir.

Tabela 1.3: Síntese dos principais nanomateriais usados no fabrico dos dispositivos flexíveis. Adaptado de ref. [1].

Elementos Activos	Estrutura/Forma	Tamanho
Nanomateriais à base de Carbono (ex: CNTs, grafeno, <i>carbon black</i>)	Nanopartículas Nanofios Nanotubos Nanofibras	10-200 nm (em diâmetro) 500 em 5000 nm (em comprimento)
Nanomateriais Metálicos (ex: Au, Ag, Cu, Al, Zn)	Nanofios Nanopartículas	2-400 nm (em diâmetro) 200-1000 nm (em comprimento)

Nanomateriais à base de Carbono

Os cientistas de origem russa, Andre Geim e Konstantin Novoselov descobriram o grafeno (uma forma bidimensional do carbono) em 2004, enquanto realizavam experiências com a grafite, tendo recebido em 2010 o prêmio Nobel da Física pelas experiências que desenvolveram com este material. A rapidez com que os electrões se propagam no grafeno, sem serem desviados por colisões, permite atingir distâncias enormes, maiores que na maioria dos semicondutores, o que possibilita a criação de transistores muito mais rápidos. Além disso, este material tem feito parte de estudos no avanço das células solares de terceira geração, uma vez que mantém as suas propriedades elétricas e ópticas mesmo sob flexão extrema e deformação [48]. No entanto, durante a fase de crescimento e manuseamento do grafeno ocorrem inadvertidamente defeitos macroscópicos indesejados, que podem ser um fator determinante da fiabilidade de dispositivos baseados neste material [49].

Os nanotubos de carbono (CNTs), por sua vez, são vulgarmente misturados com o PDMS para formar compósitos condutores, que podem ser usados para construir dispositivos flexíveis, dada a sua excelente condutividade eléctrica, estabilidade química e resistência mecânica [50, 51]. Estes nanomateriais unidimensionais, de forma cilíndrica, são compostos por átomos de carbono, dispostos em forma hexagonal, ligados covalentemente e podem ser divididos em nanotubos de parede única ou simples (SWCNTs) e nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs). Esta diversidade estrutural, permite uma infinidade de aplicações, incluindo os compósitos condutores, atuadores, dispositivos eletrónicos e sensores [52, 53]. Apesar de todos os progressos no desenvolvimento de condutores deformáveis baseados em CNTs, a sua condutância é ainda bastante baixa, sendo aceitável em dispositivos acionados por tensão, mas não para dispositivos condutores de corrente como díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e células solares [54]. Além disso, de modo a poderem ser usados em ambientes biológicos e biomédicos os nanotubos de carbono devem superar algumas barreiras, tais como, pouca solubilidade em meios aquosos e elevada toxicidade [55].

A par destes, o pó preto de carbono (*carbon black*), é um material vulgarmente usado para reforçar a condutividade eléctrica, térmica e a força mecânica. O PDMS pode ser transformado num material condutor pela adição deste pó, numa concentração superior a 10% em peso [56]. Porém, é difícil alcançar elevadas deformações, uma vez que o tamanho reduzido das partículas dificulta a manutenção de contactos eléctricos suficientes em caso de deformação crítica. Além disso, estas partículas são intrinsecamente menos condutivas que os pós metálicos, são sensíveis a cargas

estáticas, difíceis de manusear e tendem a separar-se do substrato [47].

Nanomateriais Metálicos

Os nanomateriais metálicos têm sido explorados essencialmente na forma de nanofios e de nanopartículas.

Enquanto que os filmes finos de metal são rígidos, o que limita a sua aplicabilidade, os nanofios metálicos permitem deformabilidade, tornando-se atrativos como componentes ativos. De entre os metais usados no fabrico de nanofios, a prata (Ag) é a mais estudada, em virtude da elevada condutividade e transmitância que apresenta. Todavia, apesar de todos os esforços levados a cabo para criar eletrodos deformáveis usando nanofios de prata (AgNWs), a maioria deles apresenta uma restrita gama de tensão aceitável para manter a resistência estável ou um aumento da resistência com a aplicação de tensão, o que limita o seu uso como condutores deformáveis [54]. Estes são ainda dispendiosos, devido ao uso deste metal precioso. Como tal, outros nanofios metálicos têm sido explorados como alternativa, de entre eles, os nanofios de cobre (CuNWs), dada a notável condutividade intrínseca deste metal (comparável à da prata), a sua abundância (100 vezes superior à da prata) e o seu baixo custo. No entanto, a oxidação térmica e corrosão química dos CuNWs e a resultante degradação da condutividade podem prejudicar as suas aplicações [57].

Além de materiais de 2 dimensões (grafeno) e 1 dimensão (nanotubos, nanofios), materiais de 0 dimensões como nanopartículas de prata (AgNPs), ouro e cobre têm estado em destaque no desenvolvimento de materiais condutores [54].

As nanopartículas metálicas são os materiais mais estudados para a fabrico de dispositivos eletrónicos flexíveis, uma vez que, exibem uma elevada condutividade e uma pronunciada queda da temperatura de fusão com a diminuição do tamanho (devida à difusividade dos átomos da superfície), permitindo o uso de temperaturas de sinterização mais baixas. Esta última característica é importante, dado que, a maioria dos processos de aplicação de tintas condutoras constituídas por nanopartículas metálicas exigem um processo posterior de sinterização (processo no qual as partículas são sujeitas a elevadas temperaturas, ligeiramente inferiores à temperatura de fusão, permitindo a sua compactação - aumento da proximidade das partículas) para permitir uma melhor aderência das tintas às superfícies. [58, 59].

As propriedades macroscópicas dos compósitos baseados em nanopartículas irão refletir tanto as características específicas dos nano-objetos (por exemplo, propriedades ópticas e eletrónicas, ajustáveis com o tamanho), como aquelas que são inerentes à estrutura periódica de grandes redes de nanopartículas na matriz (por

exemplo, uma possível resposta coerente à radiação eletromagnética). Como tal, para utilizar as nanopartículas como componentes ativos de dispositivos funcionais é importante desenvolver métodos de fabrico que forneçam às partículas um ambiente quimicamente bem definido [60].

1.3.3 Técnicas de Fabrico

Convencionalmente, o fabrico dos sensores dependia do processo *standard* de fotolitografia. Contudo, este processo é incompatível com o fabrico de substratos elastoméricos flexíveis, uma vez que é caro, moroso, funciona apenas para um conjunto limitado de materiais e na maioria das vezes apenas para superfícies planas [36, 61]. Além disso, os materiais que compõem os substratos flexíveis são quimicamente incompatíveis com as substâncias químicas corrosivas, que geralmente são usadas nos processos de fotolitografia convencional. Nesse sentido, surgiu a necessidade de desenvolver técnicas de fabrico inovadoras.

Recentemente, vários estudos demonstraram o desenvolvimento de novas abordagens para a deposição efetiva de circuitos metálicos de alta resolução em substratos poliméricos, como o PDMS, a baixa temperatura, a pressão atmosférica e sem usar processos litográficos dispendiosos, morosos e tóxicos, sendo compatíveis com substratos sensíveis ao calor. De entre elas, destaca-se o desenvolvimento de dispositivos flexíveis baseados em tintas constituídas por nanopartículas condutoras. As técnicas de impressão são o método de fabrico mais prevalente para depositar estas tintas condutoras na superfície de PDMS, nomeadamente, a impressão a jato. De fato, a eletrónica impressa apresenta uma alternativa atrativa, proporcionando uma excelente condutividade elétrica [36].

De forma a obter formulações de tintas com boas propriedades elétricas e elevada estabilidade, devem ser superados dois desafios principais: a escolha dos metais e de agentes com capacidade para estabilizar a suspensão. De modo a promover uma boa condutividade elétrica, devem ser escolhidos metais com elevada condutividade, como prata, ouro, cobre ou alumínio. De entre estes, a prata é a mais usada, devido ao seu bom desempenho físico e elétrico em substratos plásticos [36, 58]. Devido ao seu elevado custo, porém, não satisfaz a verdadeira essência deste trabalho, produzir dispositivos eletrónicos flexíveis de baixo custo. Substituir a prata por metais mais baratos como cobre e alumínio tem sido uma das alternativas, mas devido à oxidação, imediatamente após a aplicação, das tintas à base de alumínio e à oxidação, ainda que mais lenta, do cobre, estes metais não servem muito bem

o objetivo [36,62]. Por outro lado, para garantir a estabilidade a longo prazo da tinta, devem ser adicionados agentes estabilizadores, visando evitar a agregação e precipitação das nanopartículas, normalmente polímeros ou surfactantes [36].

Uma solução para reduzir os custos da utilização das nanopartículas consiste em tirar partido dos agentes estabilizadores, de forma a reduzir a quantidade de partículas ao mínimo necessário para permitir a condutividade elétrica. Para tal, os agentes estabilizadores devem ter boa afinidade para a superfície das nanopartículas. Os agentes poliméricos usados podem ter origem aniónica, catiónica e não iónica e o mecanismo de estabilização que utilizam pode ser eletrostático (repulsão eletrostática entre as partículas, criada pela adsorção de polímeros iónicos que constroem uma camada carregada à volta destas, impedindo a agregação), estereoquímico (adsorção física de polímeros na superfície das partículas impedindo que estas estabeleçam um contacto próximo) ou a combinação de ambos, designado eletroestéreo (Figura 1.3) [36,63–65]. Os polímeros iónicos podem prover estabilização eletrostática e estérea, enquanto que os não iónicos apenas estabilizam as partículas através de forças estéreas [63].

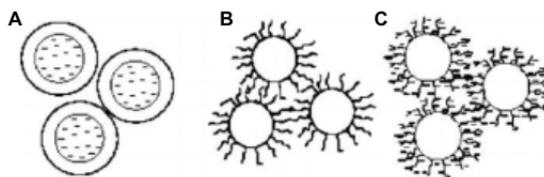


Figura 1.3: Mecanismos de estabilização de partículas em suspensão: (A) eletrostático, (B) estereoquímico e (C) eletroestéreo [63].

Feng et al. [66], usando copolímeros hidrofílicos baseados em PDMAEMA, um polímero catiónico, conseguiram eficazmente estabilizar nanopartículas de ouro, uma vez que este polímero estabelece interações eletrostáticas com as nanopartículas, permitindo estabilizá-las. No entanto, a carga estabilizadora pode ser facilmente reduzida pela presença de influências externas, tais como impurezas na superfície ou na solução iónica, conduzindo à agregação das nanopartículas.

Os copolímeros em bloco, constituídos por um bloco hidrofílico e um hidrofóbico, combinam as funcionalidades químicas apropriadas dentro da mesma molécula polimérica, permitindo fornecer simultaneamente estabilização estereoquímica e eletrostática (mecanismo eletroestéreo). As partículas são assim, capazes de tolerar uma força iónica mais elevada, uma vez que, a estabilização estérea pode compensar a camada elétrica difusa.

1.3.4 Técnicas de Modificação de Superfície

Combinar as propriedades flexíveis e biocompatíveis do PDMS com a capacidade condutora das nanopartículas metálicas tem-se mostrado uma alternativa promissora para o fabrico de dispositivos eletrónicos flexíveis e deformáveis. Contudo, o PDMS é um material não condutor que possui fraca adesão ao metal, pelo que, a integração de componentes condutores se mostra um desafio [67].

A alta densidade de grupos metilo ($-\text{CH}_3$) à superfície do PDMS torna-o um material altamente hidrofóbico. Esta característica aliada à sua baixa energia superficial ($19,9 \text{ mJ/m}$) e baixa reatividade química são a causa da fraca adesão das nanopartículas metálicas a este substrato [68].

Para superar as limitações acima mencionadas, muitos estudos envolvendo métodos físicos (como o tratamento de plasma), químicos ou a combinação de ambos, têm sido conduzidos para modificar as propriedades de superfície do PDMS, tornando-a mais hidrofílica.

O tratamento por plasma de oxigénio (Figura 1.4) representa uma das abordagens mais exploradas para modificar a superfície do PDMS e tem a vantagem de induzir modificações sem recorrer a solventes orgânicos [68]. A reatividade melhorada que se alcança com este método deve-se à formação de uma camada hidrofílica semelhante à sílica, constituída por grupos silanol ($-\text{Si}-\text{OH}-$), gerados a partir da oxidação dos grupos ($-\text{CH}_3$) à superfície do PDMS [23,69]. No entanto, a incompatibilidade mecânica entre esta camada rígida e o PDMS flexível resulta na formação de fissuras superficiais, que gradualmente permitem a migração de fragmentos de PDMS não reticulados, de baixo peso molecular e alta mobilidade, para a superfície, levando à instabilidade e à recuperação do carácter hidrofóbico [70–72].

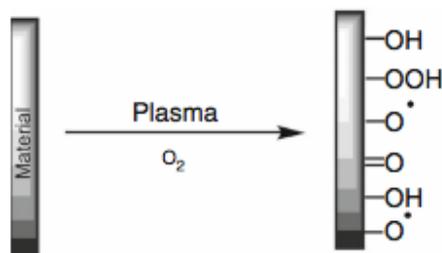


Figura 1.4: Representação esquemática do mecanismo de ativação de uma superfície por plasma de oxigénio [73].

Por outro lado, com a modificação química formam-se ligações covalentes entre

o substrato de PDMS e os materiais de revestimento, tornando a superfície relativamente estável [69].

Posto isto, é crucial criar uma modificação permanente da superfície do PDMS, que permita molhabilidade e adesão prolongadas, combinando métodos físicos e químicos.

Os revestimentos poliméricos oferecem uma conveniente e eficiente forma de modificar as características físico-químicas da superfície dos materiais, sendo uma estratégia amplamente utilizada para adaptar as características superficiais e a molhabilidade do PDMS, a fim de introduzir grupos funcionais de superfície para posterior modificação [51, 60]. Os polímeros possuem boas propriedades isolantes; permitem formar filmes espessos, proporcionando uma grande quantidade de grupos funcionais e dependendo da sua composição monomérica podem responder a estímulos como variação de pH, por exemplo, ou ser usados para a imobilização de nanopartículas [51, 60]. Além destas características, são baratos e fáceis de processar. O *graft* (incorporação) de polímeros na superfície do PDMS pode ser feito utilizando a estratégia “*graft from*” ou a estratégia “*graft onto*” (Figura 1.5) [51].

Na estratégia “*graft from*”, a polimerização ocorre diretamente na superfície. Frequentemente, as variantes deste método requerem a criação de radicais à superfície, que reagem com os monómeros. Posteriormente, utiliza-se um fotoiniciador para promover a polimerização, através da exposição à radiação ultravioleta (UV). Este segundo passo pode ser feito utilizando novamente o plasma, para criar grupos que iniciam a polimerização, esta técnica é conhecida como tratamento de plasma em dois passos [74].

Em contraste, na técnica “*graft onto*” os polímeros são introduzidos em locais reativos da superfície, criados, por exemplo, através de modificação por plasma de oxigênio [51, 72]. Esta abordagem permite, nomeadamente, a introdução de polímeros hidrofílicos para a posterior adesão de tintas hidrofílicas [71].

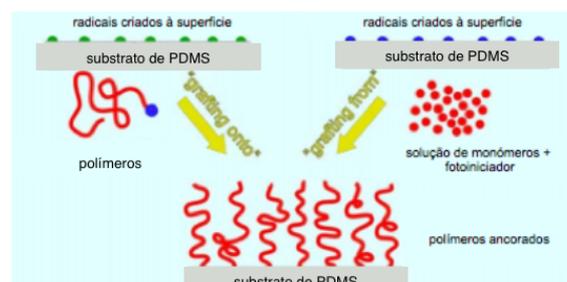


Figura 1.5: Esquema ilustrativo da formação de polímeros ancorados na superfície, utilizando os métodos de “*graft from*” e “*graft onto*”. Adaptado da ref. [60].

Roth et al. [72] recorreram ao tratamento de plasma de oxigênio e de amoníaco para criar grupos de superfície funcionais (ex: NH_2 , SiOH), de forma a posteriormente fazer o graft de Poli (etileno anidrido maleico) (PEMA) na superfície do PDMS. Os resultados mostraram que esta camada atua como uma barreira protetora e evita a segregação superficial de espécies de PDMS de baixo peso molecular, tornando a superfície permanentemente hidrofílica.

Karkhaneh et al. [74] usaram um tratamento de plasma de dois passos para fazer o grafting simultâneo de ácido acrílico (AAc) e de 2-hidroxietyl metacrilato (HEMA) na superfície do PDMS, de modo a gerar copolímeros de poli (HEMA-*co*-AAc). Os resultados mostraram um aumento da componente polar da tensão superficial depois do *grafting*, o que confirma a presença de grupos polares na superfície; e um aumento significativo da adesão e proliferação celular no PDMS modificado em comparação com PDMS não modificado.

Mais recentemente, a adição de copolímeros em bloco à superfície do PDMS tem também sido proposta como uma via para melhorar as propriedades adesivas deste silicone [68].

1.3.4.1 Copolímeros em Bloco

Os copolímeros em bloco (BCPs) (Figura 1.6) são constituídos por duas ou mais cadeias poliméricas quimicamente distintas, ligadas covalentemente entre si [75]. Cada cadeia é designada bloco e dependendo do número de blocos, os copolímeros podem ser chamados dibloco, tribloco, e assim sucessivamente. Vários estudos experimentais e teóricos relatam a modificação de superfícies usando copolímeros em bloco, para promover características específicas

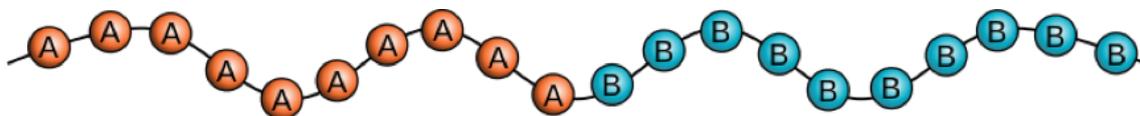


Figura 1.6: Copolímero em bloco constituído por duas cadeias poliméricas distintas, A e B.

Os copolímeros em bloco mostram-se uma ótima alternativa para o revestimento e modificação de superfícies, uma vez que possuem pelo menos dois polímeros quimicamente distintos, um dos quais pode fornecer as propriedades de superfície desejadas, como uma baixa tensão superficial ou bioadesão, enquanto o outro tem afinidade com o substrato, servindo para promover a ligação do copolímero ao substrato. Em comparação com homopolímeros funcionalizados apenas na extremidade,

um copolímero em bloco pode fornecer mais locais para permitir a ligação eficaz a um substrato, através do ajuste do comprimento do bloco com afinidade para o substrato.

Copolímeros à base de silicone, que combinam as propriedades únicas do PDMS, como excelente flexibilidade, alta permeabilidade ao gás e biocompatibilidade, com a afinidade para as nanopartículas de outro bloco, mostram-se uma estratégia promissora para melhorar as propriedades adesivas do PDMS, permitindo a integração de nanopartículas condutoras.

Dada a afinidade que o DMAEMA apresenta para as nanopartículas metálicas e o potencial de ligação ao metal da N-(3,4-di-hidroxifenil) etil metacrilamida (DOPAMA), devido à presença de um grupo catecol na sua estrutura, estes monómeros foram escolhidos para a síntese de copolímeros neste trabalho [66, 76].

1.3.4.2 Poli[2-(dimetilamino) etil metacrilato] (PDMAEMA)

O PDMAEMA (Figura 1.7) é um polímero catiónico sensível a variações de temperatura e de pH, que apresenta um valor de pKa de 7,5 [77, 78]. O estudo deste polímero é particularmente interessante para aplicações biomédicas, uma vez que é biocompatível e a variação das suas propriedades físico-químicas ocorre num intervalo fisiológico conhecido [77, 79]. Além disso, a coordenação multiponto dos grupos amina terciários presentes no PDMAEMA leva à interação eficiente entre este e as nanopartículas, como demonstrado por Feng et. al [66].

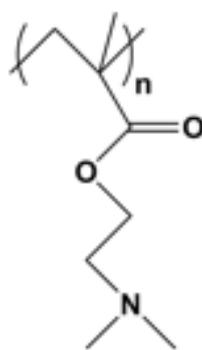


Figura 1.7: Estrutura química do PDMAEMA.

Gupta Smrati et al. [78] modificaram eficazmente uma superfície de carbono vítreo usando PDMAEMA e posteriormente imobilizaram nanopartículas de prata,

criando um sensor para detecção de moléculas orgânicas. Os resultados da microscopia de força atômica (AFM) demonstraram uma distribuição homogênea das nanopartículas de prata (AgNPs), sugerindo que o PDMAEMA pode servir como promotor de adesão para a imobilização de nanopartículas (NPs) nas superfícies macroscópicas.

Mais recentemente, Christau et al [77] estudaram o efeito da espessura (peso molecular) do revestimento de PDMAEMA na absorção de nanopartículas de ouro (AuNPs). Os autores verificaram que a absorção de partículas aumentou com o aumento da espessura do revestimento, devido a uma rugosidade superficial crescente (tornam-se disponíveis mais locais de ligação para a fixação de partículas). Isto pode ser importante, por exemplo, na criação de biossensores, onde uma elevada espessura é requerida para aumentar a relação sinal-ruído (SNR), permitindo a detecção [77].

Explorando as propriedades adesivas favorecidas pelo uso de copolímeros, Ngo et al. [68] descreveram a síntese de copolímeros em bloco contendo um bloco de PDMAEMA e um de PDMS, com o intuito de modificar a superfície de PDMS. Os resultados das análises de superfície demonstraram que a presença do bloco de PDMAEMA, induz drásticas mudanças morfológicas e propriedades adesivas melhoradas depois da imersão em água. Estes resultados sugerem que a imersão em água causa um rearranjo do revestimento, ocorrendo a transferência do bloco hidrofílico (PDMAEMA) para a superfície. Os testes de AFM demonstraram que esta reorganização superficial afeta significativamente as propriedades de adesão dos revestimentos de silicone. O que foi confirmado pelas experiências de adesão feitas com mexilhões, revelando que estes organismos se agarram preferencialmente às superfícies modificadas com PDMAEMA e depois de imersão. Essas observações evidenciam o papel significativo desempenhado pelos copolímeros em bloco selecionados, para promover a bioadesão em revestimentos de silicone tratados superficialmente.

1.3.4.3 N-(3,4-di-hidroxifenil) etil metacrilamida (DOPAMA)

As proteínas adesivas segregadas pelos mexilhões para a fixação em superfícies húmidas (Figura 1.8A) têm despertado o interesse da comunidade científica. Acredita-se que a versatilidade adesiva dos mexilhões se deve aos aminoácidos 3,4-dihidroxi-L-fenilalanina (DOPA) e lisina, que compõem as proteínas Mefp-5 (*Mytilus edulis* foot protein 5) encontradas perto da interface placa-substrato (Figura 1.8 B-D) [76, 80–82]. As propriedades adesivas, resistentes à água, destas proteínas têm inspirado vários grupos a mimetizar estas proteínas em polímeros sintéticos [82].

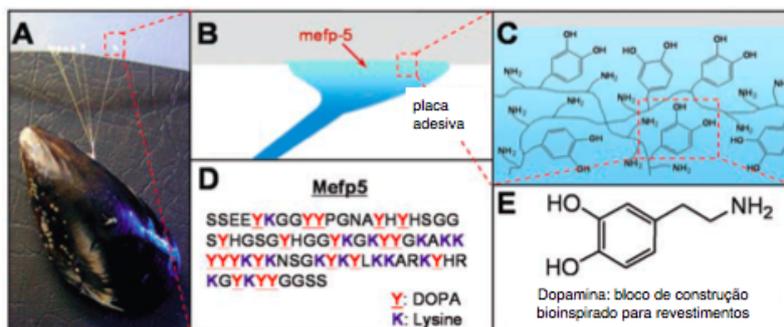


Figura 1.8: (A) Imagem de um mexilhão ligado ao Poli(tetrafluoretileno) comercial (PTFE). (B e C) Ilustração esquemática da localização interfacial de Mefp5 e representação molecular simplificada dos grupos característicos amina e catecol. (D) Sequência de aminoácidos da Mefp-5. (E) Estrutura química da dopamina, usada como bloco de construção para revestimentos de polímeros. Adaptada de ref. [76].

Lee et al. [76] acreditando que a coexistência dos grupos, catecol e amina (lisina), poderia ser crucial para permitir a adesão a uma diversidade de materiais, usaram a dopamina (composto de pequenas dimensões que contém grupos funcionais de amina e catecol, assemelhando-se às proteínas adesivas dos mexilhões) (Figura 1.8E) para a modificação de superfícies. Fazendo a auto-polimerização da dopamina produziram um revestimento de polidopamina (PDA). Este revestimento aderiu a uma grande variedade de materiais, provando ser uma plataforma extremamente versátil para a modificação de superfícies.

A auto-polimerização da dopamina tem sido usada para funcionalizar uma diversidade de superfícies, incluindo, superfícies superhidrofóbicas, materiais orgânicos/ inorgânicos, e para imobilizar moléculas, ou biomateriais com boa biocompatibilidade e baixa toxicidade [83]. A capacidade de ligação ao metal dos catecóis presentes na polidopamina foi explorada, por exemplo, para depositar revestimentos de metal em substratos [76].

Todas estas propriedades aliantes da polidopamina têm estimulado o interesse na síntese de monómeros baseados neste composto, em particular a DOPAMA. No entanto, a compreensão e a regulação dos comportamentos dos derivados de catecol são ainda um grande desafio, devido ao complexo mecanismo adesivo e às estruturas químicas da PDA [83].

O monómero da DOPAMA não é comercializado e a polimerização controlada deste monómero, de modo a formar a PDOPAMA (Figura 1.9), é difícil de realizar pelos métodos convencionais, pelo que a sua síntese controlada se mostra desafiante.

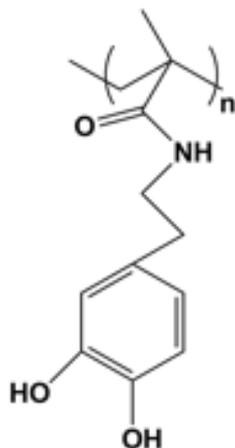


Figura 1.9: Estrutura química da PDOPAMA.

1.3.5 Polimerização Radicalar por Desativação Reversível (RDRP)

A necessidade da criação de uma variedade de revestimentos permanentemente conectados com materiais naturais, como madeira e papel ou cerâmica e objetos de metal, forçaram a busca por novos materiais poliméricos. Os métodos de polimerização desenvolvidos nos últimos anos permitem a produção de polímeros com estrutura macromolecular controlada e funcionalidades específicas [84].

A polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP) surgiu como alternativa à polimerização convencional (FRP), permitindo ultrapassar as limitações da mesma, no controlo sobre a arquitetura e composição dos polímeros. A RDRP permite a síntese de polímeros com peso molecular controlado, baixa dispersividade e arquitetura molecular controlada em termos de topologia da cadeia, composição e funcionalidade [85]. Na RDRP, a ocorrência de terminação prematura é minimizada e o peso molecular aumenta linearmente com o tempo de reacção, até que todo o monómero seja consumido ou a polimerização seja terminada intencionalmente.

De entre os métodos mais populares de RDRP, a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) é particularmente usada, pelas vantagens intrínsecas que demonstra, tais como, simplicidade, tolerância a uma ampla variedade de funcionalidades e disponibilidade comercial da maioria dos compostos [86].

1.3.5.1 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)

Desde a sua descoberta, em 1995, a ATRP tornou-se uma ferramenta versátil para a obtenção de polímeros bem definidos [87]. O mecanismo de ATRP é controlado por um equilíbrio dinâmico entre espécies dormentes (macroiniciadores, P_n-X , em que X representa um halogéneo) e ativas (P_n^*) (Figura 1.10). As espécies dormentes reagem periodicamente com complexos de metais de transição num estado de oxidação mais baixo (Mt^n/L , onde Mt^n representa o metal de transição no estado de oxidação n e L o ligando), que agem como ativadores, gerando radicais (P_n^*) e complexos metálicos num estado de oxidação mais elevado ($X-Mt^{n+1}/L$). O radical propaga-se adicionando unidades de monómero, até ser desativado pelo complexo metálico num estado de oxidação mais elevado, formando novamente a espécie dormente e o ativador [85, 88].

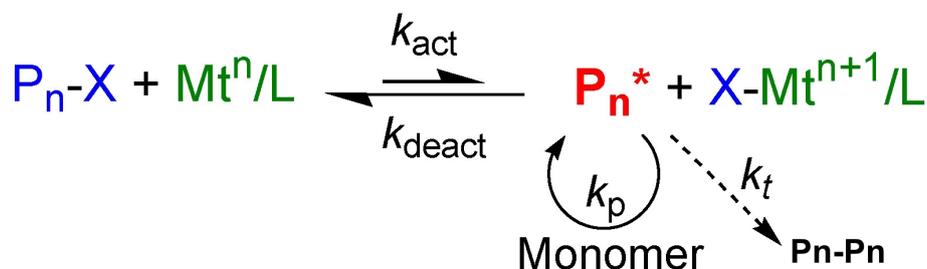


Figura 1.10: Mecanismo geral ATRP. Adaptado de ref. [85].

A dinâmica do equilíbrio é muito importante; os radicais devem ser rapidamente desativados e os valores da taxa constante de desativação devem ser tão grandes quanto possível, permitindo o crescimento da maioria das cadeias ao mesmo ritmo [85].

A capacidade desta técnica de ampliar a gama de monómeros cuja polimerização radicalar pode ser bem controlada abre caminho a uma grande variedade de novos polímeros funcionais para aplicações específicas [87].

Apesar de todas as vantagens dos materiais sintetizados utilizando ATRP, existem ainda limitações que devem ser ultrapassadas. Uma das quais é a necessidade de concentrações de catalisador superiores a 1000 partes por milhão (ppm) para manter uma taxa aceitável de polimerização, resultando numa contaminação significativa do polímero com vários complexos de metal de transição coloridos e tóxicos [88]. O controlo desta toxicidade é essencial em aplicações biomédicas.

Novas variações da ATRP têm sido desenvolvidas para tentar minimizar o uso dos catalisadores metálicos, de entre elas o ATRP com ativador suplementar e agente

reductor (SARA ATRP). Esta estratégia recorre a metais de transição de valência zero (ex: Cu(0), Fe(0), Zn(0)) como ativadores ou sulfitos inorgânicos como agentes redutores e ativadores suplementares. O uso de quantidades reduzidas de catalisador de cobre e a biocompatibilidade dos agentes redutores são fatores particularmente atraentes para a preparação de polímeros para aplicações biomédicas, porque evitam a necessidade de etapas de purificação exaustivas.

Capítulo 2

Copolímeros em bloco

2.1 Introdução

Os copolímeros em bloco foram sintetizados através de polimerização radicalar por transferência de átomo com ativador suplementar e agente redutor (SARA ATRP) mediada por Cu(0), um método simples e versátil, que permite o desenvolvimento de polímeros bem definidos, com peso molecular e arquitetura controlados, enquanto usa quantidades reduzidas de catalizadores de cobre. O Cu(0) promove a redução de Cu(II) a Cu(I) e a ativação suplementar de radicais a partir das espécies dormentes.

Um dos requisitos da SARA ATRP é o uso de um precursor funcionalizado com um halogéneo, que inicia e medeia a polimerização. Como tal, os precursores lineares PDMS-OH e OH-PDMS-OH, comercialmente disponíveis, foram modificados com uma ou duas funcionalidades -Br, respectivamente, e usados como macroiniciadores para a polimerização de diferentes monómeros. Foram obtidos copolímeros em bloco, com diferentes composições e graus de polimerização (DP), posteriormente caracterizados através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN) e aplicados na superfície de membranas de PDMS.

2.2 Procedimento Experimental

2.2.1 Materiais

Os seguintes reagentes foram usados tal como recebidos: *monocarbinol terminated polydimethylsiloxane asymmetric* (PDMS-OH, 60-120 CST, gelest), trietilamina (TEA, 99%, Sigma-Aldrich), brometo de α -bromoisobutirilo (BBiB, 98 %, Sigma-Aldrich), *hydroxy-alkyl terminated poly(propyleneoxy)-polydimethylsiloxane block copolymer* (OH-PDMS-OH, 200-300 CST, gelest), sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , $\geq 98\%$, Fisher Chemical), isopropanol (IPA, Fisher Scientific), metanol (MeOH, Fisher Scientific), ácido clorídrico (HCl, Fisher Scientific), acetona (Fisher Scientific), brometo de cobre II (CuBr_2 , 99,999%, Sigma-Aldrich), clorofórmio deuterado (CDCl_3 , 99,8%, Cambridge Isotope Laboratories), água destilada.

A água Milli-Q (Milli-Q[®], Millipore, resistividade $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) foi obtida por osmose inversa. A tris(2-dimetilaminoetil)amina (Me_6TREN) e a (3,4-di-hidroxifenil) etil metacrilamida (DOPAMA) foram sintetizados segundo os procedimentos descritos na literatura [89–91]. O elastómero de silicone (Sylgard[®]184, dow corning) foi preparado de acordo com as normas do fornecedor, usando um rácio parte A (base) : parte B (agente reticulante) = 10:1.

Antes de usar, o tetrahidrofurano (THF, Fisher Scientific) e o diclorometano (DCM, +99,6%, Fisher Scientific) foram secos com hidreto de cálcio e destilados; o 4-(dimetilamino)piridina (DMAP, +99% Sigma-Aldrich) foi recristalizado em tolueno; o 2-(dimetilamino)etil metacrilato (DMAEMA) (98%, Sigma-Aldrich) foi passado por uma coluna de areia e alumina para remoção do inibidor; o fio de cobre [Cu(0)] foi ativado numa solução de HCl/MeOH = 30/70 % (v/v), lavado com acetona e seco.

2.2.2 Procedimentos

2.2.2.1 Síntese do macroiniciador PDMS-Br

O procedimento usado para a síntese deste macroiniciador foi adaptado de um procedimento descrito na literatura [92] (Figura 2.1). Num balão de agitação de fundo redondo, com duas entradas, o PDMS-OH (10,02 g; 2,0 mmol) foi dissolvido em THF (35 mL). Posteriormente, sob agitação magnética e atmosfera de azoto, foi adicionado DMAP (478 mg; 3,91 mmol). A esta solução foi adicionada a TEA (266

μL ; 1,91 mmol), seguida do BBiB (720 μL ; 5,82 mmol), gota a gota, sob atmosfera de azoto e a 0°C . Após a adição estar completa, a solução foi deixada à temperatura ambiente e sob azoto durante a noite. A solução foi filtrada para remover o hidrobrometo de trietilamina e o solvente foi evaporado através do processo de evaporação rotativa. O óleo amarelado resultante foi dissolvido em DCM (400 mL) e lavado 3 vezes com uma solução de hidrogenocarbonato de sódio concentrada (50 mL). Em seguida, a fase orgânica foi isolada, seca com sulfato de sódio e filtrada. O produto final foi evaporado sob vácuo e colocado no excicador durante a noite.

O PDMS-Br obtido foi analisado por ^1H RMN, de modo a avaliar o sucesso da funcionalização.

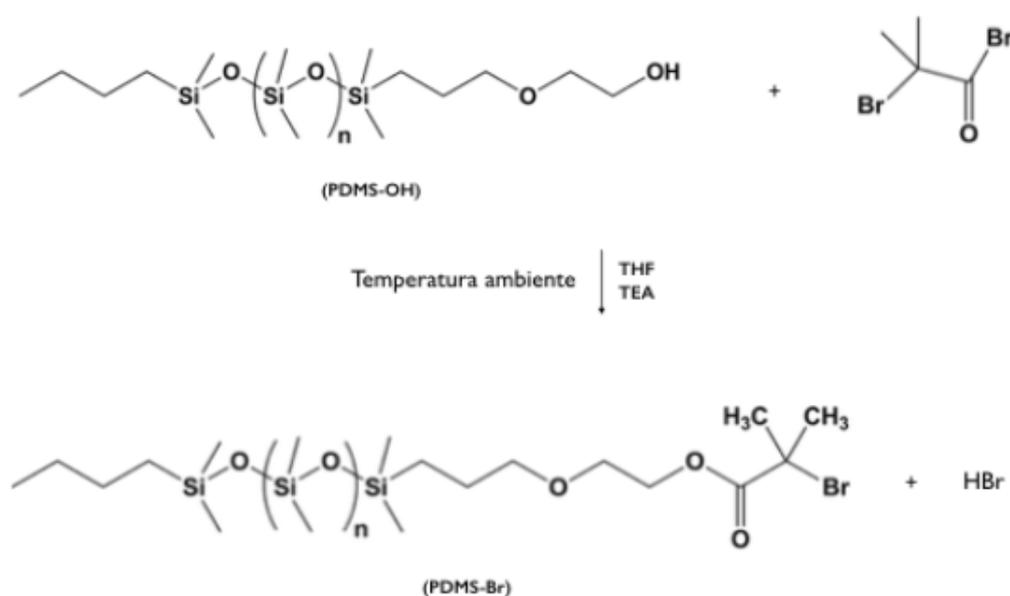


Figura 2.1: Esquema ilustrativo da síntese do PDMS-Br.

2.2.2.2 Síntese do PDMS-*b*-PDMAEMA

Os copolímeros em bloco PDMS-*b*-PDMAEMA foram sintetizados via SARA ATRP, usando o PDMS-Br como macroiniciador (Figura 2.2), numa solução de IPA/água = 95/5 (v/v).

Para um grau de polimerização (DP) de 50, foi colocado num reator *Schlenk* um fio de Cu(0) ($l = 5$ cm e $d = 1$ mm) e o DMAEMA (0,8223 g; 5,2 mmol). A mistura foi congelada em azoto líquido e adicionou-se uma solução de IPA (1,3 ml) e PDMS-Br (503,5 mg; 0,1 mmol). O reator *Schlenk* foi congelado novamente e foi adicionado o restante IPA (0,37 ml), água Milli-Q (88 μL), CuBr₂ (4,7 mg; 0,02 mmol) e Me₆TREN (27,58 mg; 0,13 mmol). O reator contendo a mistura da reação

foi uma vez mais congelado em azoto líquido e desoxigenado através de quatro ciclos de degaseificação (congelamento-vácuo-descongelamento), sendo introduzido azoto após o último ciclo, de modo a garantir a ausência de oxigénio e que a reação ocorria sob atmosfera de azoto. A reação decorreu sob agitação magnética num banho de óleo a 40°C, durante toda a noite. Para efeitos de purificação, a mistura da reação foi dissolvida em 5 mL de água destilada, 5 mL de acetona e 10 mL de THF e dialisada (limite de porosidade da membrana = 3500 g/mol) (MWCO = 3500) contra água destilada e acetona durante 2 dias e apenas contra água destilada durante 1 dia. O copolímero puro foi recuperado por liofilização e analisado por ^1H RMN, de modo a determinar a conversão e o peso molecular.

O procedimento usado para a síntese dos copolímeros PDMS-*b*-PDMAEMA com DPs de 30 e 90 foi idêntico.

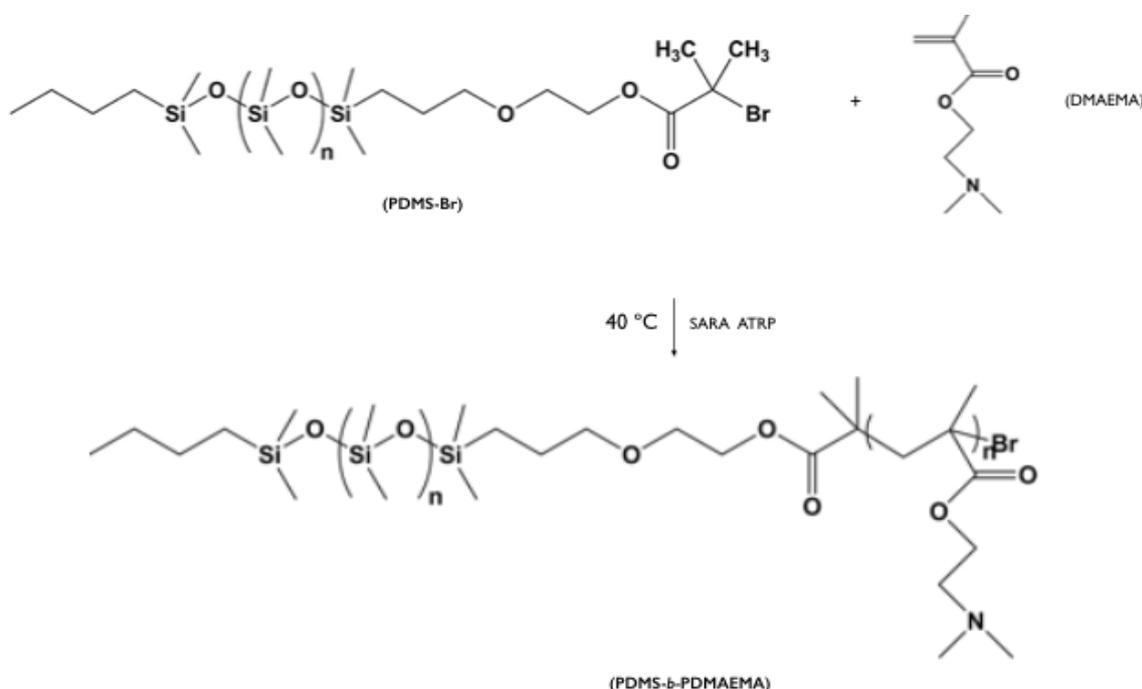


Figura 2.2: Esquema ilustrativo da síntese do PDMS-*b*-PDMAEMA.

2.2.2.3 Síntese do macroiniciador Br-PDMS-Br

O procedimento adotado para a síntese deste macroiniciador foi idêntico ao do PDMS-Br (Figura 2.3). Os reagentes e respectivas quantidades usadas foram os seguintes: OH-PDMS-OH (10 g; 3,51 mmol), THF destilado (50 mL), DMAP (857,33 mg; 7,02 mmol), TEA (1,22 mL; 8,77 mmol), BBiB (1,73 mL; 14,04 mmol), DCM (400 mL) e solução de hidrogenocarbonato de sódio concentrada (50 mL).

O Br-PDMS-Br obtido foi analisado por ^1H RMN para avaliar o sucesso da funcionalização.

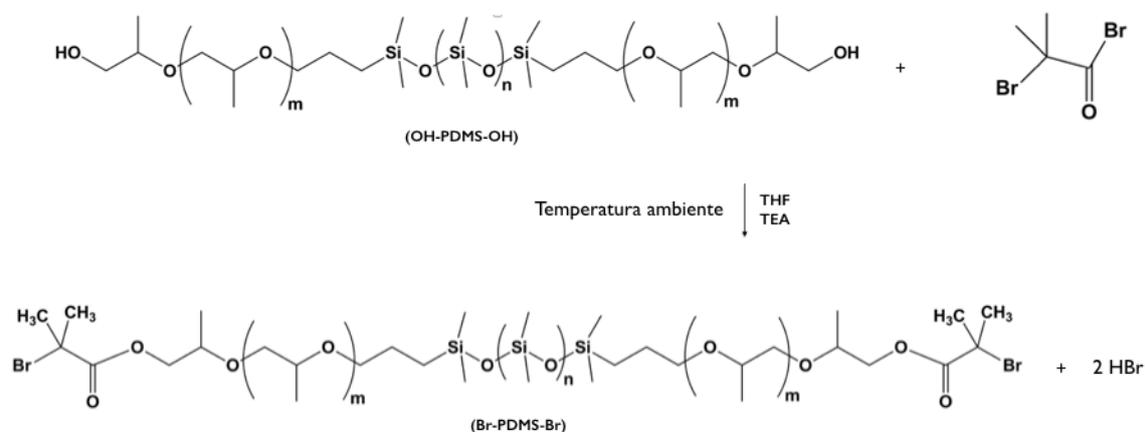


Figura 2.3: Esquema ilustrativo da síntese do Br-PDMS-Br.

2.2.2.4 Síntese do PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA

Os copolímeros em bloco PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA foram sintetizados via SARA ATRP, usando Br-PDMS-Br como macroiniciador (Figura 2.4), numa solução de IPA/água = 95/5 (v/v).

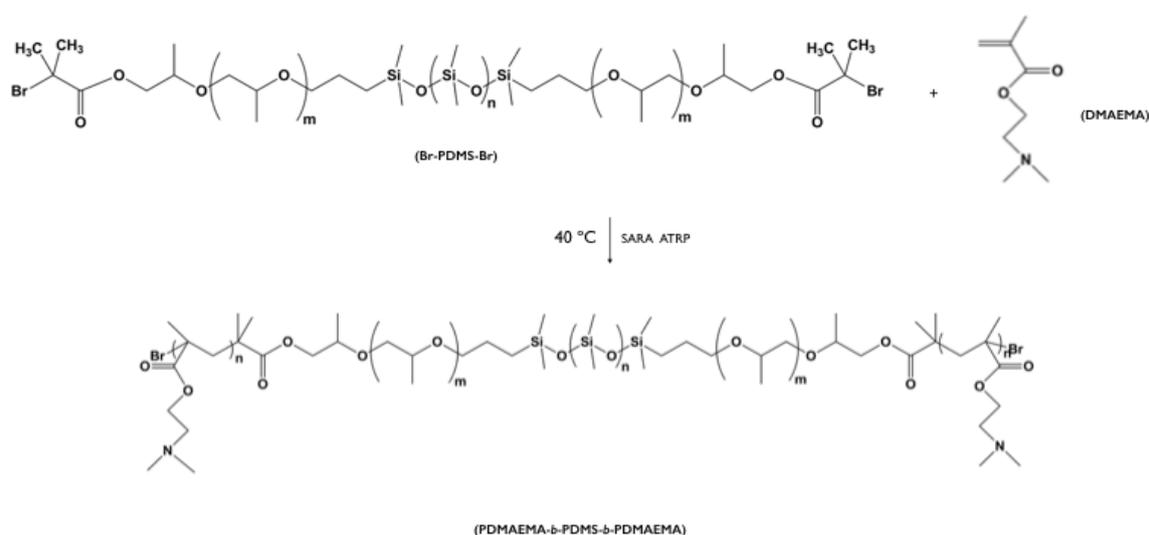


Figura 2.4: Esquema ilustrativo da síntese do PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA.

O procedimento adotado para a síntese destes copolímeros foi idêntico ao do PDMS-*b*-PDMAEMA e para um grau de polimerização (DP) de 50, as quantidades usadas foram as seguintes: fio de Cu(0) ($l = 5 \text{ cm}$ e $d = 1 \text{ mm}$), DMAEMA (1,07

g; 6,8 mmol), IPA (2,164 ml), BR-PDMS-Br (502,4 mg; 0,14 mmol), água Milli-Q (114 μL), CuBr_2 (6,3 mg; 0,027 mmol) e Me_6TREN (43,09 mg; 0,16 mmol).

Para efeitos de purificação, a mistura da reação foi dissolvida em THF e passada por uma coluna de areia e alumina para remover os catalisadores metálicos. Posteriormente, foi dialisada (corte 3500) contra água destilada durante 3 dias. O copolímero puro foi recuperado por liofilização e analisado por ^1H RMN, de modo a determinar a conversão e o peso molecular.

2.2.2.5 Aplicação dos copolímeros na superfície do PDMS

Num *vial* de vidro, o copolímero (10 mg) foi dissolvido em THF (100 μL). Posteriormente, esta solução foi aplicada sobre a superfície de PDMS e o solvente evaporado.

2.2.3 Técnicas de Caracterização dos Copolímeros

2.2.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN) explora as propriedades magnéticas dos núcleos atômicos e permite determinar o número e o tipo de grupos químicos presentes num composto.

Normalmente, os núcleos dos átomos estão dispostos aleatoriamente. No entanto, quando sujeitos a um forte campo magnético externo, alinham-se num número previsível e finito de orientações. Para o ^1H em específico, há duas orientações possíveis, numa delas os prótons estão alinhados segundo o campo magnético, na outra alinham-se contrariamente a este. Sendo a orientação segundo o campo magnético a de menor energia e a mais populada. Posteriormente, ao serem expostos a uma radiação eletromagnética na frequência rádio, os núcleos absorvem essa energia e a orientação é perturbada, sendo estes obrigados a “saltar” para uma de nível energético superior. Ao retomarem a sua orientação inicial, libertam a energia absorvida, emitindo uma radiação característica. Este fenómeno designa-se por ressonância magnética nuclear.

Com base neste fenómeno, numa experiência de RMN (Figura 2.5) a amostra em estudo é sujeita a um intenso campo magnético e, em seguida, exposta à radiofrequência. No momento em que a frequência do aparelho corresponde exatamente à frequência de ressonância característica de um determinado núcleo (Frequência

de Larmor), este muda a sua orientação. Ao desligar a fonte de radiação eletromagnética, os núcleos retomam a sua orientação emitindo uma radiação, que gera um sinal elétrico. Após tratamento matemático do sinal obtido (transformada de fourier - TF), é possível traçar um gráfico da intensidade em função da frequência aplicada, a que chamamos espectro de RMN. A frequência de ressonância de um núcleo depende, não só da natureza do núcleo, mas também do ambiente químico que o rodeia, podendo este aparecer em locais diferentes do espectro.

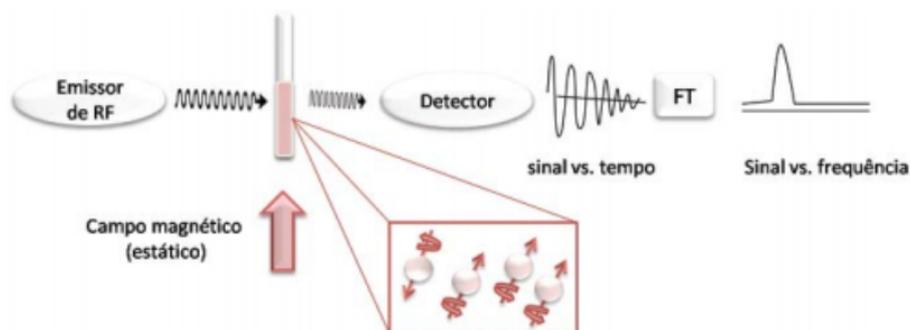


Figura 2.5: Esquema ilustrativo da espectroscopia de ressonância magnética.

As amostras dos macroiniciadores, das misturas poliméricas reacionais e dos polímeros purificados foram analisadas num espectrómetro Bruker Advance III de 400 MHz, com um detetor de tripla ressonância de 5-mm TXI, em CDCl_3 à temperatura de 4°C .

A determinação dos pesos moleculares e das conversões dos monómeros foi feita usando a versão 6.1.1-6384 do MestReNova.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Síntese do macroiniciador PDMS-Br

Os copolímeros de base PDMS podem ser preparados a partir de PDMS disponível comercialmente, com funcionalidades distintas numa das suas extremidades, ou em ambas. Posteriormente, é possível funcionalizar este precursor, tornando-o um macroiniciador ativo de polimerização.

O processo de polimerização do PDMS-*b*-PDMAEMA iniciou-se com a síntese do macroiniciador PDMS-Br. Através da análise ^1H RMN foi possível avaliar o sucesso da funcionalização e determinar o peso molecular do macroiniciador.

O espectro de ^1H RMN obtido para o PDMS-Br (Figura 2.7) está em concordância com o esperado para este macroiniciador [92]. Analisando este espectro, e por comparação com o espectro ^1H RMN do PDMS-OH (Figura 2.6), é possível verificar o aparecimento de um singlete aos 1,94 ppm, que corresponde aos dois grupos metilo provenientes da reação com o brometo de α -bromoisobutirilo (1, $-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2-$). Além disso, o sinal que surge aos 3,76 ppm (j, $-\text{CH}_2\text{OH}-$) no espectro do PDMS-OH sofre um desvio químico, surgindo no espectro do PDMS-Br um sinal aos 4,3 ppm (k, $-(\text{CH}_2)\text{OCO}-$). Estes dados confirmam o sucesso da modificação.

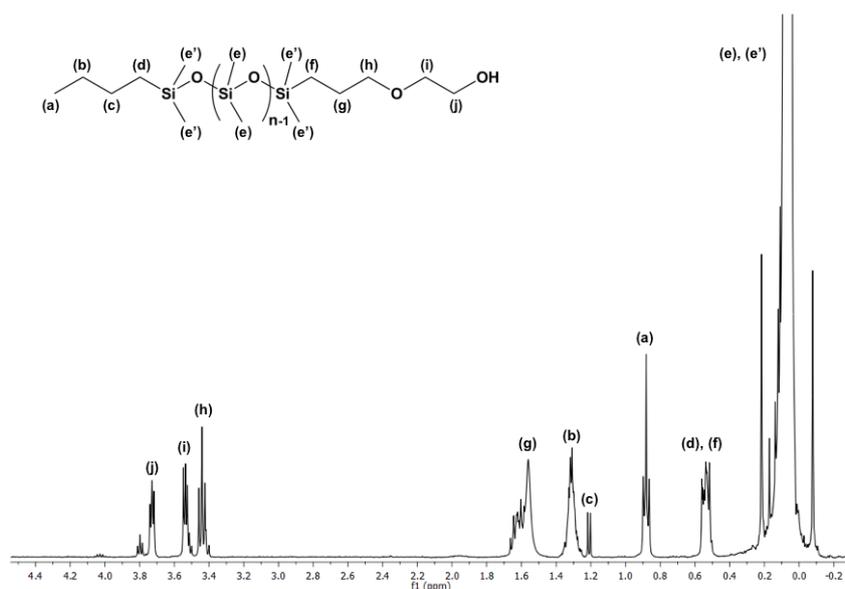


Figura 2.6: Espectro ^1H RMN do PDMS-OH em CDCl_3 .

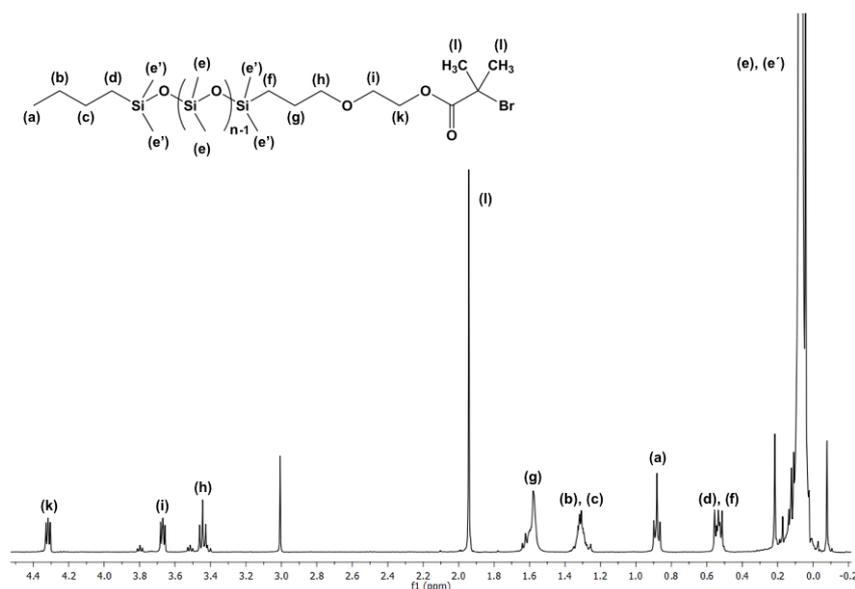


Figura 2.7: Espectro ^1H RMN do PDMS-Br em CDCl_3 .

O peso molecular (M_n) do PDMS-OH e do PDMS-Br, bem como o número de unidades de repetição (n) do PDMS, podem ser determinados correlacionando o valor dos integrais entre os sinais do espectro correspondente com os respectivos prótons que lhe dão origem. Por exemplo, sabendo que o sinal representado aos 0,88 ppm (Figuras 2.6 e 2.7, (a)) correspondente a 3 prótons ($-\text{CH}_3$), tem um valor de integração igual a 3 e fazendo a razão com o valor de integração do sinal que surge entre os 0.0-0,2 ppm (Figuras 2.6 e 2.7, (e, e')) correspondente a 6 prótons ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), é possível determinar o número de unidades de repetição $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ (n). Multiplicando depois o número de unidades de repetição pelo peso molecular correspondente e somando o peso molecular das restantes unidades é possível determinar o peso molecular final.

Para o PDMS-OH obteve-se um peso molecular de 5187 g mol^{-1} e para o PDMS-Br de 5336 g mol^{-1} .

2.3.2 Síntese do PDMS-*b*-PDMAEMA

Usando o PDMS-Br como macroiniciador, procedeu-se à síntese dos copolímeros PDMS-*b*-PDMAEMA com diferentes DPs, via SARA ATRP. O tamanho de cada um dos segmentos de copolímero, a conversão e o peso molecular teórico (M_n^{th}) foram obtidos com recurso a ^1H RMN.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) e a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) são também duas técnicas vulgarmente utilizadas para medir a distribuição do peso molecular dos polímeros. Estas técnicas de cromatografia líquida, separam as cadeias de polímero com base no seu tamanho em solução e não na sua estrutura química. Normalmente o GPC é feito para amostras de polímeros dissolvidas em solventes orgânicos, como o THF, e o SEC para polímeros dissolvidos em água ou em solventes à base de água. Uma dissolução completa dos polímeros é muito importante, dado que, no caso de estes não estarem dissolvidos entopem as colunas de análise.

Os solventes de que se dispõe no laboratório são dimetilformamida DMF, THF e água. O DMF e a água, não são capazes de dissolver o bloco de PDMS, por outro lado, o DMAEMA possui aminas na sua estrutura, que podem interagir com as colunas de GPC, danificando-as. As colunas de GPC em THF destinam-se essencialmente para o uso de poliestirenos, poliuretanos, policarbonatos e polissiloxanos. Os polímeros com aminas requerem, por exemplo, o uso de um aditivo ao eluente (THF) para minimizar as interações do polímero com as colunas. Uma vez que

não existe em laboratório este aditivo, não foi possível determinar o peso molecular recorrendo a esta técnica.

A tabela 2.1 sumaria as propriedades dos copolímeros dibloco sintetizados neste trabalho.

Tabela 2.1: Propriedades dos copolímeros dibloco sintetizados, caracterizados por ^1H RMN.

Copolímero em Bloco	DP	Conv. (%)	M_n^{th}
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₁₇	30	56	7 416
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₉	50	57	9 274
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₄₂	90	47	11 444

No final de cada reação foi retirada uma amostra, de modo a obter um espectro ^1H RMN do copolímero não purificado (Figura 2.8).

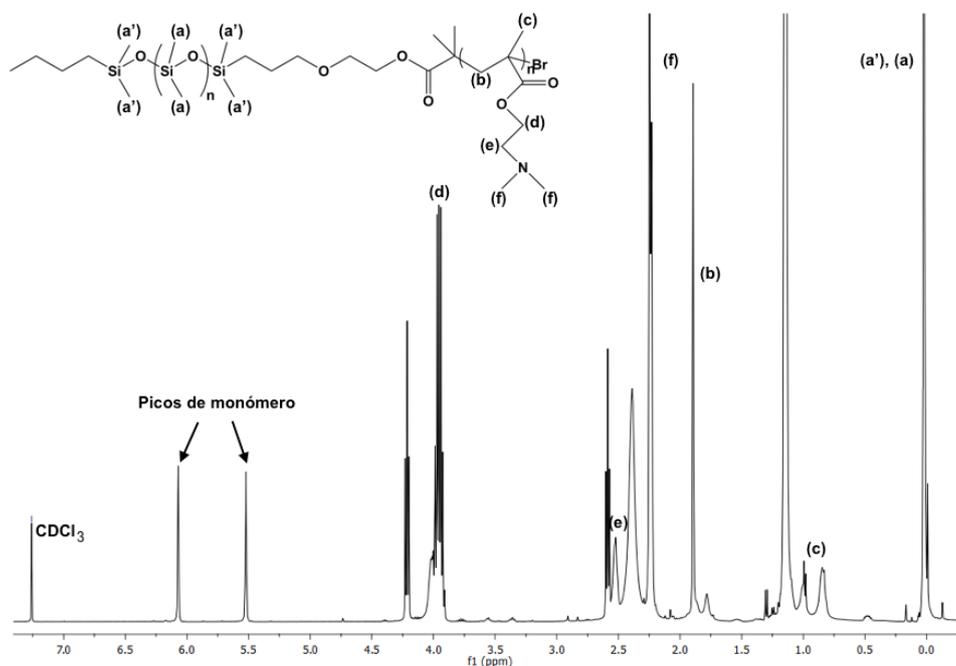


Figura 2.8: Espectro ^1H RMN em CDCl_3 de uma amostra de reação de PDMS-*b*-PDMAEMA, obtida via SARA ATRP. Condições: $[\text{DMAEMA}]_0/[\text{PDMS-Br}]_0/[\text{Cu(0)}]_0/[\text{Cu(II)Br}_2]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0 = 50/1/1/0,2/1,2$ (molar), IPA/água = 95/5 (v/v), 40 °C.

Através da análise deste espectro é possível calcular a conversão, integrando os sinais de monómero, presentes aos 5,5 e 6 ppm, e um dos sinais de polímero. O sinal de polímero escolhido foi o que se encontra aos 2,5 ppm ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2-$), uma vez que, é um sinal isolado. A conversão pode ser calculada com recurso à fórmula (1).

$$\text{Conversão} = 1 - \left[\frac{\frac{\int \text{monómero}}{\text{H's monómero}}}{\frac{\int \text{monómero} + \text{polímero}}{\text{H's monómero} + \text{polímero}}} \right] \quad (1)$$

Os integrais foram divididos por 2, por corresponder ao número de prótons que lhes dá origem.

O peso molecular teórico foi determinado recorrendo à fórmula:

$$M_n^{th} = M(\text{PDMS-Br}) + [\text{Conversão} \times \text{target DP} \times M(\text{DMAEMA})] \quad (2)$$

Posteriormente, de forma a remover o catalisador presente na solução, o monómero que não reagiu e os solventes utilizados na reação procedeu-se à purificação dos copolímeros, como descrito na secção 2.2.2. Uma amostra de cada copolímero purificado foi, em seguida, preparada e analisada por ^1H RMN.

Para um DP de 50 a reação foi realizada nas seguintes condições: $[\text{DMAEMA}]_0/[\text{PDMS-Br}]_0/[\text{Cu(0)}]_0/[\text{Cu(II)Br}_2]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0 = 50/1/1/0,2/1,2$ (molar), IPA/água = 95/5 (v/v), 40 °C. O espectro ^1H RMN obtido para o copolímero puro em CDCl_3 encontra-se na Figura 2.9.

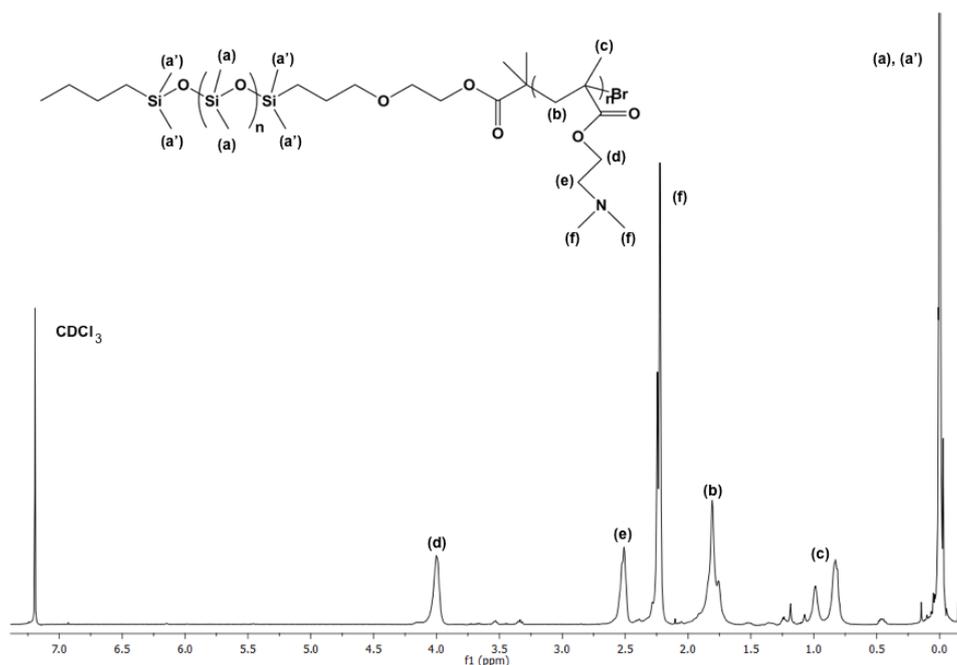


Figura 2.9: Espectro ^1H RMN em CDCl_3 de uma amostra pura de PDMS-*b*-PDMAEMA, obtida via SARA ATRP. Condições: $[\text{DMAEMA}]_0/[\text{PDMS-Br}]_0/[\text{Cu(0)}]_0/[\text{Cu(II)Br}_2]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0 = 50/1/1/0,2/1,2$ (molar), IPA/água = 95/5 (v/v), 40°C.

Os sinais presentes aos 1,81 ppm (b,-CH₂), 0,75-1,11 ppm (c,-CCH₃Br), 4 ppm (d, -OCH₂CH₂-), 2,51 ppm (e, -CH₂CH₂N-) e aos 2,22 ppm (f, -(NCH₃)₂-) estão de acordo com os esperados para a estrutura química do PDMAEMA [68]. O sinal presente aos 0,0 ppm foi atribuído aos grupos metilo (a, a'; -Si(CH₃)₂-), característicos do macroiniciador.

2.3.3 Síntese do macroiniciador Br-PDMS-Br

O processo de polimerização do PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA iniciou-se com a síntese do macroiniciador Br-PDMS-Br. Através da análise ¹H RMN foi possível avaliar o sucesso da funcionalização e determinar o peso molecular do macroiniciador.

O espectro de ¹H RMN obtido para o Br-PDMS-Br (Figura 2.11) está de acordo com o esperado para este macroiniciador. A análise do espectro foi feita por comparação com o espectro OH-PDMS-OH (Figura 2.10).

Analisando o espectro da Figura 2.11 é possível verificar o aparecimento de um singlete aos 1,92 ppm (l, -CBr(CH₃)₂-). Além disso, o sinal que surgia aos 3,55 ppm (a,-CH₂OH-) no espectro do OH-PDMS-OH muda quantitativamente, surgindo no espectro do Br-PDMS-Br um sinal aos 4,21 ppm (k,-(CH₂)OCO-). Estes dados confirmam o sucesso da modificação.

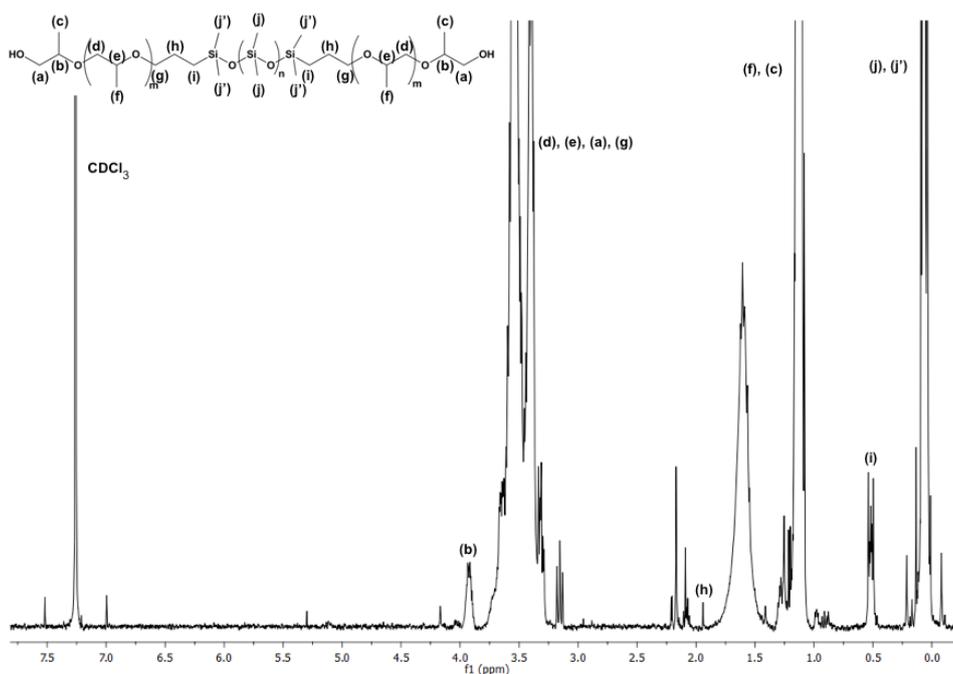


Figura 2.10: Espectro ¹H RMN do OH-PDMS-OH em CDCl₃

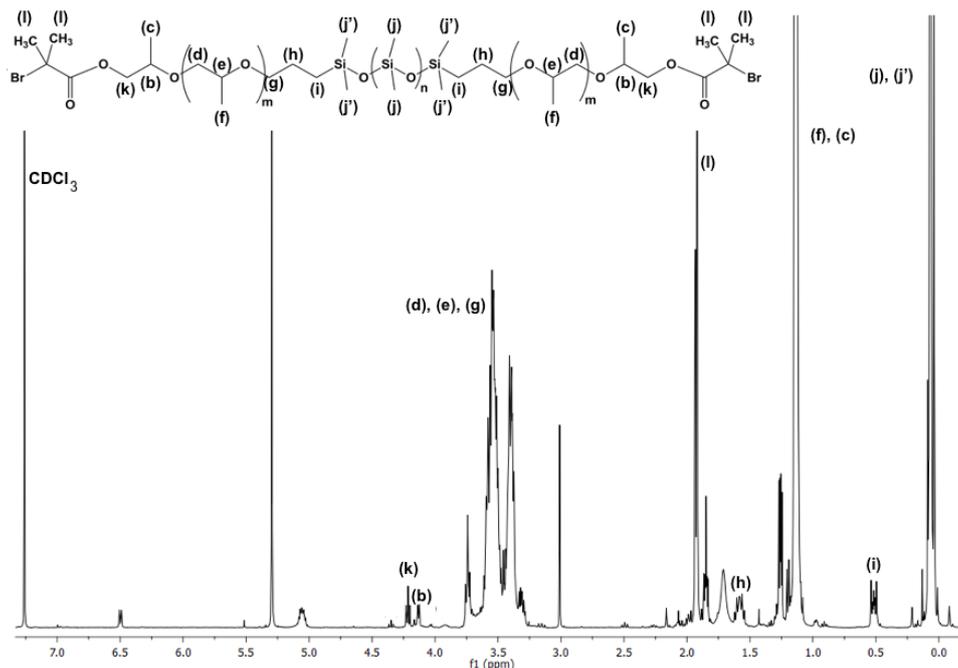


Figura 2.11: Espectro ^1H RMN do Br-PDMS-Br em CDCl_3

O peso molecular (M_n) do OH-PDMS-OH e do Br-PDMS-Br, bem como o número de unidades de repetição (n) do PDMS e (m) do poli (óxido de propileno), podem ser determinados correlacionando o valor dos integrais entre os sinais do espectro correspondente com os respectivos prótons que lhe dão origem. Por exemplo, sabendo que o sinal representado aos 0,5 ppm (Figuras 2.10 e 2.11, (i)) correspondente a 4 prótons ($(-\text{CH}_2)_2$), tem um valor de integração igual a 4 e fazendo a razão com o valor de integração do sinal que surge entre os 0.0-0,2 ppm (Figuras 2.6 e 2.7, (j, j')) correspondente a 6 prótons ($\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$), é possível determinar o número de unidades de repetição $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ (n). Por sua vez, o valor de unidades de repetição m , foi calculado através da razão entre o valor de integração do sinal presente aos 1,13 ppm (c, f; CHCH_3 , $(\text{CHCH}_3)_m$) e o número de prótons que lhe dá origem ($(3\text{H})_m + 3\text{H} + 3\text{H}$). Multiplicando depois o número de unidades de repetição pelo peso molecular correspondente e somando o peso molecular das restantes unidades é possível determinar o peso molecular final.

Para o OH-PDMS-OH obteve-se um peso molecular de 3338 g mol^{-1} e para o Br-PDMS-Br de 3636 g mol^{-1} .

2.3.4 Síntese dos copolímeros PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA

Usando o Br-PDMS-Br como macroiniciador procedeu-se à síntese dos copolímeros PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA com diferentes DPs, via SARA ATRP. A tabela 2.2 sumaria as propriedades dos copolímeros tribloco sintetizados neste trabalho. O tamanho de cada um dos segmentos de copolímero, a conversão e o peso molecular teórico (M_n^{th}) foram obtidos com recurso a ^1H RMN, tal como explicado na Secção 2.3.2. O peso molecular não foi determinado por GPC, pelas razões também descritas na Secção 2.3.2.

Tabela 2.2: Propriedades dos copolímeros tribloco sintetizados, caracterizados por ^1H RMN.

Copolímero em Bloco	DP	Conv. (%)	M_n^{th}
PDMAEMA ₉ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₉	30	58	6 433
PDMAEMA ₂₅ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₅	50	98	11 417
PDMAEMA ₄₉ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₄₉	100	98	19 026

O peso molecular teórico foi determinado recorrendo à fórmula:

$$M_n^{th} = M(\text{Br-PDMS-Br}) + [\text{Conversão} \times \text{target DP} \times M(\text{DMAEMA})] \quad (3)$$

Posteriormente, os copolímeros foram purificados e analisados por ^1H RMN, como descrito na secção 2.2.

Para um DP de 50 a reacção foi realizada nas seguintes condições: $[\text{DMAEMA}]_0 / [\text{PDMS-Br}]_0 / [\text{Cu(0)}]_0 / [\text{Cu(II)Br}_2]_0 / [\text{Me}_6\text{TREN}]_0 = 50/1/1/0,2/1,2$ (molar), IPA/água = 95/5 (v/v), 40 °C. O espectro ^1H RMN obtido para o copolímero puro em CDCl_3 encontra-se na Figura 2.12.

Os sinais presentes aos 1,62-2 ppm (b, $-\text{CH}_2$), 4 ppm (d, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2,5 ppm (e, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$) e aos 2,22 ppm (f, $-(\text{NCH}_3)_2-$) estão de acordo com os esperados para a estrutura química do PDMAEMA [68]. O sinal presente aos 0,0 ppm foi atribuído a alguns grupos metilo (a, a'; $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), característicos do macroiniciador. O sinal aos 0,69-1,23 ppm resulta de uma sobreposição dos restantes grupos metilo a e a' com o grupo metilo do PDMAEMA (c, $-\text{CCH}_3\text{Br}$).

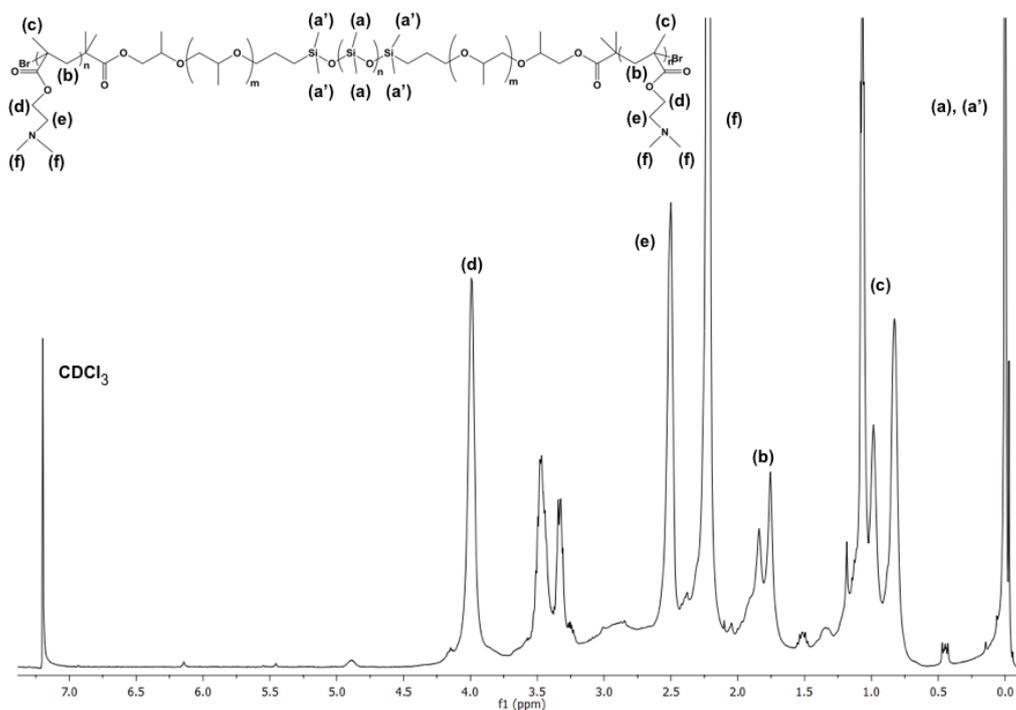


Figura 2.12: Espectro ^1H RMN em CDCl_3 de uma amostra pura de PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA, obtida via SARA ATRP. Condições: $[\text{DMAEMA}]_0/[\text{Br-PDMS-Br}]_0/[\text{Cu}(0)]_0/[\text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0 = 50/1/1/0,2/1,2$ (molar), IPA/água = 95/5 (v/v), 40°C.

2.3.5 PDOPAMA

A DOPAMA é um composto com enorme potencial para funcionalizar superfícies, dada a sua afinidade para as partículas metálicas. No entanto, a presença do grupo catecol na sua estrutura dificulta a polimerização controlada deste monômero, uma vez que, este grupo apresenta elevada reatividade química (capacidade de eliminação de radicais, etc.) [91].

A síntese da PDOPAMA via ATRP implica a proteção dos grupos -OH presentes no catecol, de modo a evitar possíveis reações secundárias durante a polimerização. Este processo é moroso e muito complicado. Todas as tentativas efetuadas para uma polimerização controlada da DOPAMA revelaram insucesso, uma vez que, as análises de RMN mostraram que não houve a formação de polímero, motivo pelo qual os resultados não são aqui expostos.

2.3.6 Aplicação dos copolímeros na superfície do PDMS

De modo a melhorar as propriedades superficiais do PDMS, foram preparadas soluções contendo IPA e os diferentes copolímeros. Após a dissolução completa dos copolímeros, estas soluções foram aplicadas sobre membranas de PDMS, preparadas como descrito na secção 2.2, e o solvente evaporado, de modo a formar um filme de polímero sobre a membrana de PDMS. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.13.

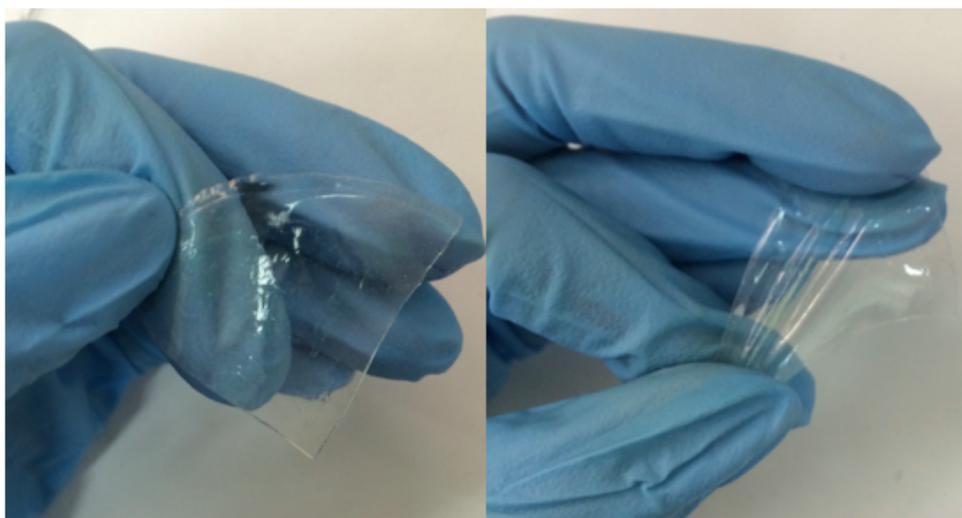


Figura 2.13: Imagens da aplicação dos copolímeros na superfície das membranas de PDMS.

Como se pode verificar pela observação da Figura 2.13, quando o solvente evapora forma-se um filme de copolímero quebradiço, que causa um enrugamento e uma fragilização das membranas. Esta alteração superficial da membrana inviabiliza a posterior aplicação e adesão das nanopartículas metálicas. Nesse sentido, concluímos, apenas através da observação das membranas após a deposição do copolímero, que a simples deposição dos copolímeros não é uma estratégia viável na modificação das membranas de PDMS. Os resultados obtidos sugerem que o copolímero só por si não é capaz de formar um filme uniforme sobre a superfície de PDMS, facto que poderá estar relacionado com a natureza química distinta dos dois blocos que constituem o copolímero. Uma possível solução seria introduzir uma funcionalidade reativa no copolímero, passível de reagir com a superfície das membranas de PDMS e deste modo formar ligações covalentes entre a superfície e copolímero.

Face aos resultados obtidos, optou-se por usar os copolímeros como agentes estabilizadores das nanopartículas metálicas na formulação das tintas. Este processo é explicado no capítulo seguinte.

Capítulo 3

Uso dos copolímeros em bloco na formulação de tintas metálicas

3.1 Introdução

Como referido na Secção 1.3, o uso de tintas constituídas por nanopartículas condutoras constitui uma das mais eficientes abordagens para o fabrico de dispositivos flexíveis.

De forma a obter soluções com boas propriedades elétricas e elevada estabilidade surge a necessidade de, além da utilização de metais com elevada condutividade, adicionar agentes estabilizadores que evitem a agregação e precipitação das nanopartículas. Os copolímeros em bloco constituídos por um bloco hidrofóbico e um hidrofílico permitem fornecer simultaneamente estabilização estérea e eletroestática, sendo muito eficazes na estabilização de nanopartículas, como também referido na Secção 1.3. No entanto, o principal problema na integração das tintas metálicas nas superfícies de PDMS deriva da fraca adesão deste material às partículas condutoras.

Uma vez que, os copolímeros sintetizados neste trabalho possuem um bloco hidrofílico (PDMEMA), com afinidade para a superfície das nanopartículas e um bloco hidrofóbico (PDMS) da mesma natureza que o substrato, reúnem as propriedades

ideais para melhorar a adesão das tintas metálicas à superfície do PDMS, enquanto promovem a dispersão das nanopartículas, evitando a formação de aglomerados.

De modo a avaliar a capacidade dos copolímeros sintetizados em dispersar as nanopartículas metálicas e de as manter estáveis em dispersões, realizaram-se testes de DLS e potencial zeta.

Numa primeira abordagem, as tintas formuladas na presença dos copolímeros foram aplicadas sobre a superfície de PDMS curada e modificada por plasma, numa segunda, incorporadas no PDMS aquando o processo de cura.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Materiais

Copolímeros em bloco sintetizados como descrito no capítulo 2 (PDMS-*b*-PDMAEMA e PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA); isopropanol (IPA, Fisher Scientific); etanol (Fisher Scientific) tetrahidrofurano (THF, Fisher Scientific); elastómero de silicone (Sylgard[®]184, dow corning), preparado de acordo com as normas do fornecedor, usando um rácio parte A (base) : parte B (agente reticulante) = 10:1.

Para a formulação das tintas foi usada uma pasta de cobre condutora ($\geq 1 \mu\text{m}$, Caswell Inc). Para os testes de DLS e de potencial zeta foram usadas nanopartículas de cobre não condutoras (200 nm, Promethean).

3.2.2 Procedimentos

3.2.2.1 Dispersão das nanopartículas metálicas em isopropanol na presença de copolímeros

As nanopartículas de cobre foram dispersas na presença de PDMS-*b*-PDMAEMA e PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA, usando um método previamente reportado na literatura [93].

Inicialmente, as nanopartículas foram dispersas em isopropanol, num banho de gelo, através de sonicação (processo de conversão de um sinal elétrico em vibração física), usando uma Qsonica Sonicator Q700, num ciclo a 90%, durante 2 minutos. Em seguida, num falcon colocou-se um agitador magnético e 5 mL dessa dispersão

de NPs (concentração 1 mg/mL). Posteriormente, adicionou-se gota-a-gota 1 mL de solução de copolímero em THF (concentração 10 mg/mL) sob forte agitação. As amostras foram deixadas sob agitação durante a noite para se dar a evaporação do THF. Estas amostras foram, posteriormente, analisadas por DLS e potencial zeta.

3.2.2.2 Formulação das tintas usando os copolímeros como agentes estabilizadores

Num *vial* de vidro, o copolímero (10 mg) foi dissolvido em IPA (1 ml) e, em seguida, adicionou-se a pasta de cobre (100 mg). De modo a diminuir os aglomerados formados, permitindo a homogeneização da tinta, o *vial* foi colocado num agitador *vortex* e posteriormente levado aos ultrassons.

3.2.2.3 Ativação da superfície de PDMS por plasma de oxigénio

O plasma de oxigénio (O_2), foi usado para bombardear a superfície das membranas de PDMS com átomos de O_2 , de modo a promover a criação de radicais à superfície e a tornar a superfície mais hidrofílica.

A membrana de PDMS foi lavada com etanol, seca, colocada numa placa de petri e inserida na câmara de plasma, uma Femto com duas conexões de gás (Ar, O_2) da Diener Electronic, durante 5 minutos.

3.2.2.4 Aplicação das tintas na superfície de PDMS modificada

Após a modificação por plasma de oxigénio, as tintas com diferentes composições de copolímero foram depositadas nas superfícies das membranas de PDMS e secas à temperatura ambiente. A condutividade desta camada de tinta foi avaliada usando um multímetro.

3.2.2.5 Incorporação das tintas com os copolímeros durante o processo de cura do PDMS

Os copolímeros (10 mg) foram dissolvidos em IPA (0,25 mL), e em seguida, adicionaram-se as partículas de cobre (100 mg). De modo a remover os aglomerados das partículas de cobre e a promover uma dispersão uniforme, a mistura foi ultrasonificada (~ 2 minutos) e posteriormente misturada, de forma manual, com a parte

B do Sylgard[®]184 (0,5 g). A parte A (10 g) e a restante quantidade de parte B (0,5 g) do silicone foram misturadas manualmente e colocadas num molde circular de alumínio. Em seguida, a mistura foi desgaseificada durante 10 a 15 minutos para retirar as bolhas existentes e colocada na estufa a 100°C durante 20 minutos. Ao fim deste período, a mistura preparada inicialmente, contendo os copolímeros e a parte B, foi depositada por cima desta no molde de alumínio, colocado novamente na estufa por mais 30 minutos.

Este procedimento foi repetido diminuindo para metade a quantidade de partículas e de copolímero, reduzindo para 100 μ L a quantidade de IPA e fazendo variar as quantidades de parte A e parte B do Sylgard[®]184.

3.2.3 Técnicas

3.2.3.1 Análise da Difusão Dinâmica da Luz (DLS) e do Potencial Zeta (ζ)

O tamanho das nanopartículas em suspensão pode ser determinado pela análise da difusão dinâmica da luz (DLS). Este método baseia-se no movimento browniano das nanopartículas suspensas num líquido, movimento este que provoca a dispersão da luz com diferentes intensidades. A análise da variação da intensidade permite calcular a velocidade com que as partículas se movem e, conseqüentemente, o seu tamanho. As medições de DLS foram realizadas num Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd., UK). O diâmetro hidrodinâmico médio das partículas (*z-average*) e o índice de polidispersividade (PDI) foram determinados com o software Zetasizer, versão 7.11. As medidas foram efetuadas a 25°C e com um ângulo de dispersão oposto de 173°C.

O potencial zeta (ζ) é uma medida da carga elétrica à superfície das nanopartículas, baseada na mobilidade eletroforética resultante da aplicação de um campo elétrico. As medições do potencial zeta foram também realizadas num Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd., UK) acoplado a um laser de eletroforese doppler. Esta grandeza foi determinada através do modelo de Smoluchovski.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Avaliação da capacidade dos copolímeros em dispersar as nanopartículas de cobre

O movimento browniano das nanopartículas em dispersões coloidais resulta numa colisão e agregação, seguidas de coagulação e sedimentação, uma vez que a densidade do metal, quando comparada com a densidade típica dos líquidos, é muito superior. Para serem aplicadas em tintas condutoras, as nanopartículas devem possuir uma elevada estabilidade coloidal. A melhor forma para prevenir a agregação das nanopartículas é estabilizá-las, adicionando um agente estabilizador adequado [36].

A avaliação da capacidade dos copolímeros em dispersar e estabilizar as nanopartículas foi inicialmente realizada comparando amostras contendo apenas nanopartículas e isopropanol (IPA) e amostras contendo nanopartículas, IPA e copolímeros (Figura 3.1). A utilização do IPA nas dispersões das nanopartículas de cobre (Secção 3.2.2.1) deveu-se ao facto de este ser o solvente utilizado nas tintas metálicas sintetizadas neste trabalho (Secção 3.2.2.2).

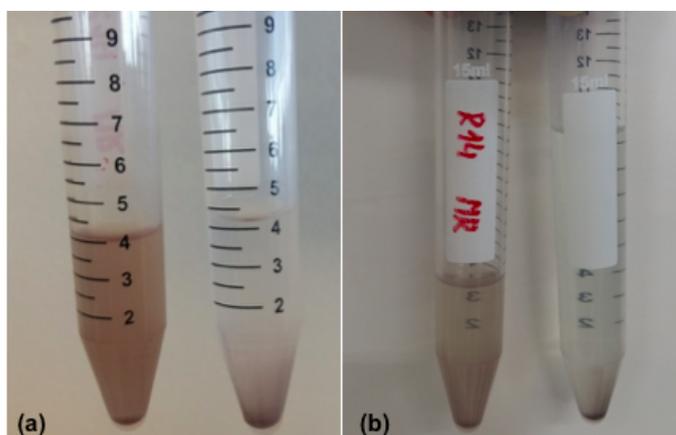


Figura 3.1: Comparação entre uma amostra de IPA, copolímero e nanopartículas (esquerda) e uma amostra com apenas nanopartículas e IPA (direita): (a) 1 dia depois da preparação das amostras, e (b) 1 semana após a preparação das amostras. Condições: [copolímero] = 2,0 mg/mL, [NPs] = 1,0 mg/mL, isopropanol.

Pela análise das imagens, é possível observar que na presença dos copolímeros existe pouca sedimentação e que a maioria das nanopartículas se encontra em suspensão. Por outro lado, na presença apenas de IPA, as partículas têm tendência a aglomerar e depositar. Após uma semana, as diferenças mantêm-se nítidas, o que

significa que na presença de copolímeros as partículas permanecem em suspensão. Este resultado sugere uma boa dispersão das nanopartículas por parte dos copolímeros, no entanto, só por si não é conclusivo. De forma a avaliar melhor a capacidade dos copolímeros em dispersar as nanopartículas foram realizados testes de DLS e potencial zeta.

3.3.1.1 Análise da Difusão Dinâmica da Luz (DLS)

Durante uma análise DLS, o movimento Browniano das nanopartículas induz a dispersão da luz do laser, que se faz incidir sobre a amostra, com diferentes intensidades. Através da análise dessas flutuações de intensidade, é possível determinar o tamanho da partícula.

Na Tabela 3.1 encontram-se os valores do diâmetro hidrodinâmico médio (D_h) e do índice de polidispersividade (PDI) das nanopartículas na presença dos diferentes copolímeros.

Tabela 3.1: Valores D_h e PDI para o *self-Assembly* das nanopartículas de cobre na presença dos copolímeros em estudo, determinados por DLS. Condições: [copolímero] = 2,0 mg/mL, [NPs] = 1,0 mg/mL, isopropanol.

Copolímero em Bloco	Z-Average(nm) \pm Desvio Padrão	PDI
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₁₇	171,4 \pm 1,4	0,173
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₉	193,3 \pm 10,1	0,276
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₄₂	170,9 \pm 0,3	0,158
PDMAEMA ₉ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₉	282,1 \pm 7,4	0,253
PDMAEMA ₂₅ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₅	260,5 \pm 3,1	0,164
PDMAEMA ₄₉ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₄₉	288 \pm 3	0,294

A Figura 3.2 permite visualizar de uma forma melhor a diferença de tamanhos das nanopartículas na presença dos diferentes copolímeros.

Para efeitos de comparação da capacidade dos copolímeros em dispersar as nanopartículas metálicas, foram preparadas amostras só com IPA e copolímero e amostras só com IPA e nanopartículas. No entanto, em ambos os casos, o equipamento não foi capaz de detetar uma população uniforme de partículas em suspensão, pelo que, estas amostras não preenchem os requisitos para análise DLS. Provavelmente, porque o copolímero dissolveu e as nanopartículas aglomeraram e acabaram por precipitar. Desta forma, não foi possível estabelecer um termo de comparação entre estas amostras e as amostras contendo os copolímeros e as nanopartículas em simultâneo. Por outro lado, as dispersões de nanopartículas na presença de copolímeros foram detetadas pelo equipamento, sendo a amostra viável para análise

DLS. Isto sugere que os copolímeros são capazes de interagir com as nanopartículas, permitindo a criação de uma população uniforme de partículas em suspensão.

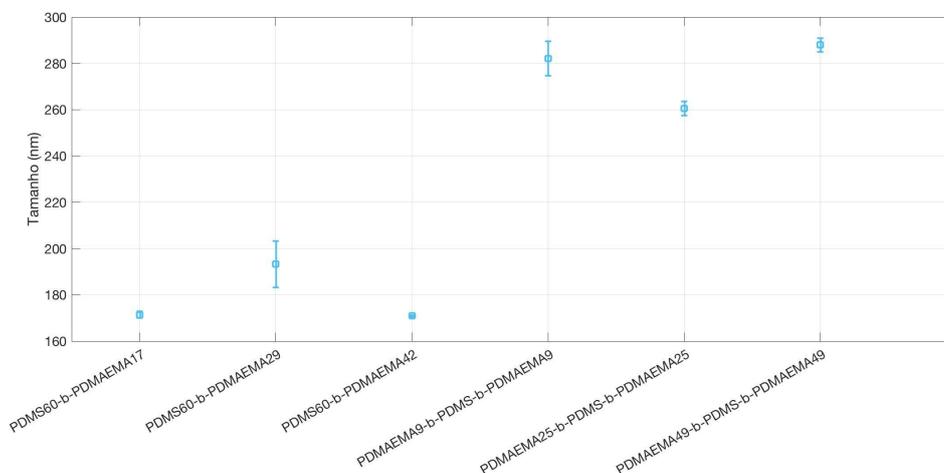


Figura 3.2: Tamanho médio para as dispersões de nanopartículas de cobre em IPA na presença dos copolímeros em estudo, determinado por DLS. Condições: [copolímero] = 2,0 mg/mL, [NPs] = 1,0 mg/mL, isopropanol.

Pela análise da Tabela 3.1 e da Figura 3.2 constata-se que o tamanho das partículas na presença dos diferentes copolímeros é idêntico. Pelo que, não é possível estabelecer uma relação entre o tamanho do segmento hidrofílico (PDMAEMA) e o valor do diâmetro hidrodinâmico médio (D_h) das nanopartículas. Por outro lado, verificar-se que os copolímeros tribloco apresentam valores de D_h superiores, o que pode estar relacionado com as diferentes formas estruturais que os copolímeros dibloco e tribloco assumem na presença das nanopartículas.

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

O gráfico da Figura 3.3 representa a distribuição do tamanho das partículas em função da intensidade para a amostra PDMS₆₀-*b*-PDMAEMA₄₂. A análise deste gráfico permite verificar que, de facto, existe uma distribuição unimodal do tamanho das partículas. A curva de distribuição tem como valor central aproximadamente 200 nm, o que coincide com o tamanho das nanopartículas Promethean usadas neste estudo. Estes resultados indicam que os copolímeros são capazes de estabilizar e dispersar as nanopartículas em suspensão, impedindo que estas se aglomerem.

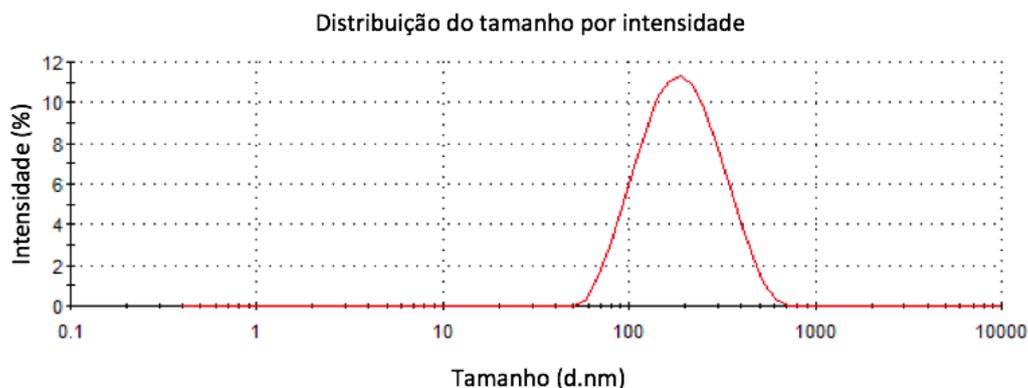


Figura 3.3: Distribuição do tamanho das nanopartículas em função da intensidade, obtido através da análise DLS, para a amostra PDMS₆₀-*b*-PDMAEMA₄₂. Condições: [copolímero] = 2,0 mg/mL, [NPs] = 1,0 mg/mL, isopropanol.

3.3.1.2 Potencial zeta (ζ)

O mecanismo de estabilização eletroestática é baseado na repulsão eletroestática entre as partículas, criada, por exemplo, pela adsorção de polímeros iônicos que constroem uma camada à volta destas, impedindo a agregação. A condição que determina a estabilidade das dispersões é o valor do potencial de superfície das nanopartículas. Quanto maior o valor deste potencial, maior a repulsão eletroestática e, por conseguinte, mais estável o sistema coloidal [36].

O potencial- ζ permite medir o potencial à superfície das nanopartículas. Um sistema coloidal é estável se $|\zeta| > 30$ mV. Quando este valor é próximo de zero (ponto isoelétrico), as partículas tendem a aglomerar. Os valores ótimos para prevenir a reaglomeração dependem, do pH, da concentração de dispersante, e dos grupos funcionais na superfície das nanopartículas [94].

De modo a avaliar a estabilidade das nanopartículas em suspensão, foram realizadas análises do potencial zeta. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.2 .

Relativamente aos copolímeros PDMS-*b*-PDMAEMA, todos apresentam valores de potencial- ζ superiores a 30 mV, o que sugere que são capazes de estabilizar as nanopartículas. Quanto aos copolímeros PDMAEMA-*b*-PDMS-*b*-PDMAEMA, apresentam valores próximos de 30 mV, apesar de ligeiramente inferiores aos obtidos para os copolímeros dibloco.

Tabela 3.2: Potencial Zeta das nanopartículas de cobre na presença dos copolímeros em bloco.

Copolímero em Bloco	Potencial- ζ (mV) \pm Desvio Padrão
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₁₇	33,1 \pm 2,06
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₉	31,3 \pm 0,95
PDMS ₆₀ - <i>b</i> -PDMAEMA ₄₂	31,5 \pm 0,96
PDMAEMA ₉ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₉	25,7 \pm 0,56
PDMAEMA ₂₅ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₅	30,6 \pm 1
PDMAEMA ₄₉ - <i>b</i> -PDMS ₁₇ - <i>b</i> -PDMAEMA ₄₉	24,3 \pm 0,51

Apesar de promissores, os resultados das análises DLS e potencial zeta só por si não são conclusivos. A realização das análises DLS ao longo de uma semana ou a execução de outras análises como microscopia eletrónica de transmissão (TEM) poderiam ser úteis para uma melhor compreensão da interação entre os copolímeros e as nanopartículas.

3.3.2 Avaliação da condutividade da tinta e da sua adesão ao PDMS

De modo a avaliar a capacidade de adesão das tintas, contendo os copolímeros como agentes estabilizadores, sintetizadas neste trabalho (Secção 3.2.2.2), à superfície do PDMS, as membranas de PDMS foram inicialmente ativadas por plasma de oxigénio, de forma a melhorar o espalhamento da tinta no processo de aplicação e, posteriormente, aplicaram-se as tintas. Após secarem, verificou-se que as tintas não aderiram à superfície, descolando à mínima fricção. Estes resultados indicam que, apesar dos copolímeros se terem mostrado promissores na estabilização das suspensões das nanopartículas, através das análises de DLS e do potencial zeta, não conseguem melhorar a adesão à superfície, ou seja, o bloco de PDMS, apesar de ter afinidade para a superfície das membranas não é suficiente para promover a adesão.

De forma a avaliar a condutividade das tintas, mediu-se o valor da resistência, usando um multímetro. A partir da fórmula:

$$\rho = \frac{RS}{l} (4)$$

onde, para um dado material, ρ representa a resistividade, S a área da secção transversal e l o comprimento, pode constatar-se que a resistência é diretamente proporcional à resistividade. Esta última, por sua vez, representa o inverso da condutividade,

como tal, quanto menor a resistência, menor a resistividade e, por conseguinte, maior a condutividade

Os valores obtidos para a resistência não foram muito precisos, dado que, não se conseguiu a estabilização da medição, motivo pelo qual não são aqui apresentados. No entanto, oscilavam em torno de valores baixos, o que sugere uma boa condutividade das tintas.

3.3.3 Incorporação das tintas contendo os copolímeros durante o tempo de cura do PDMS

Dado que, as tintas contendo os copolímeros não aderiram à superfície das membranas de PDMS, foi testada a incorporação destas tintas durante o processo de cura do PDMS. Esta estratégia foi escolhida com base no estudo desenvolvido por Niu et al. [56], onde a capacidade condutora de nanocompósitos de base PDMS, sintetizados misturando nanopartículas micrométricas e nanométricas (de prata e *carbon black*) com um gel de PDMS foi testada.

O PDMS utilizado neste estudo foi o Sylgard[®]184. De acordo com as recomendações do fabricante, as membranas de PDMS são obtidas através da reação, catalizada por espécies de platina, entre a parte A (a base), dimetilsiloxano, dimetilvinil-terminado e a parte B (um agente de reticulação), à base de siloxano e metil-dimetilo, numa razão mássica de 10:1, respetivamente. Com o procedimento descrito nesta secção pretendia-se criar uma segunda camada sobre as membranas de PDMS, constituída pela rede do PDMS e pelas partículas metálicas, incorporadas nesta rede. Durante o processo de cura de uma membrana constituída apenas por Sylgard[®]184 seria adicionada uma segunda camada de silicone, contendo o copolímero e as partículas metálicas. As duas camadas de silicone acabariam por curar formando uma membrana única constituída por duas camadas distintas. Devido a problemas de dissolução do copolímero nos constituintes do Sylgard[®]184, optou-se por usar uma pequena quantidade de IPA e, posteriormente, foram adicionadas as partículas metálicas e o/os constituintes do PDMS. Nalguns casos apenas se usou a parte B do Sylgard[®]184 por ser a parte composta pelo agente reticulante e que acabaria por promover a ligação à primeira membrana de PDMS. A composição das diferentes amostras preparadas encontra-se na Tabela 3.3.

As amostras 1,2 e 4 foram realizadas com o copolímero PDMAEMA₂₅-*b*-PDMS₁₇-*b*-PDMAEMA₂₅, e as amostras 3 e 5 com o PDMAEMA₉-*b*-PDMS₁₇-*b*-PDMAEMA₉.

Tabela 3.3: Composição das diferentes amostras preparadas para a incorporação dos copolímeros durante o tempo de cura do PDMS.

	Parte A (g)	Parte B (g)	Copolímero (mg)	IPA (μL)	NPs (mg)
Amostra 1	10	1	10	250	100
Amostra 2	-----	0,25	5	100	50
Amostra 3	-----	0,25	5	100	50
Amostra 4	0,25	0,25	5	100	50
Amostra 5	0,25	0,25	5	100	50

Os resultados obtidos foram idênticos para todas as amostras, mesmo aumentando o tempo de cura de 30 minutos para 60 minutos, a 100°C, estas membranas não curaram, apresentando o aspecto representado na Figura 3.4.

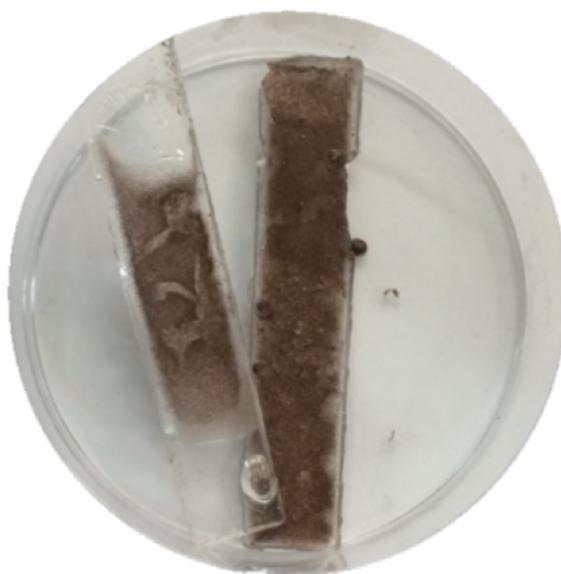


Figura 3.4: Imagem do resultado obtido para a Amostra 4, com um tempo de cura de 60 minutos.

Numa primeira fase, pensou-se que o facto de as membranas de PDMS não curarem se devia essencialmente à presença do solvente (IPA). No entanto, quando se reduz a quantidade de IPA para o mínimo necessário à dissolução do copolímero (Tabela 3.3, a partir da amostra 2), verifica-se que as membranas também não curam. De facto, outros autores já testaram a incorporação de copolímeros em membranas de silicone, e constataram que o processo mais eficaz é usando uma máquina *three-roll milling* [68]. Porém, não possuímos o equipamento no laboratório e como tal, não nos foi possível realizar estes ensaios.

Capítulo 4

Polimerização direta da superfície

4.1 Introdução

A fim de provar o conceito de que o DMAEMA é capaz de melhorar as propriedades da superfície do PDMS e promover a adesão da tinta metálica, realizou-se uma polimerização direta da superfície (Figura 4.1).

O sucesso da modificação da superfície foi avaliado por medição do ângulo de contato, FTIR e impressão a jato de tinta.

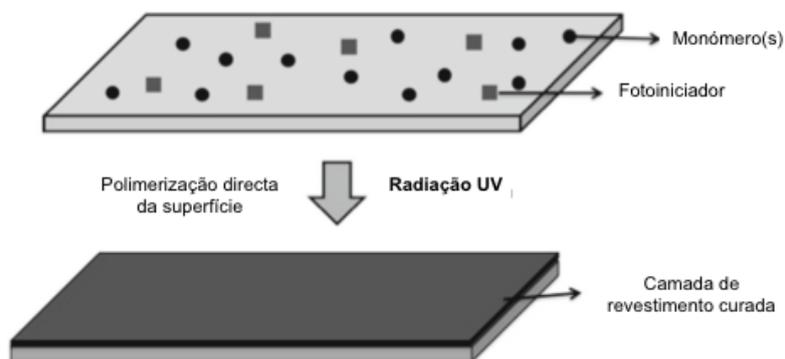


Figura 4.1: Esquema ilustrativo da polimerização direta da superfície. Adaptado de ref. [73].

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Materiais

Isopropanol (IPA, Fisher Scientific), 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (> 96%, Tokyo Chemical Industry), DMAEMA ((98%, Sigma-Aldrich) ativado como descrito no capítulo 2, etileno glicol metil éter acrilato (OEOA, Mn 480, Sigma-Aldrich), elastómero de silicone (Sylgard[®]184, dow corning).

Para a impressão a jato, foi usada uma tinta constituída por nanopartículas de prata (NBSU-MU01, MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED).

4.2.2 Procedimentos

4.2.2.1 “Graft” do PDMAEMA

A superfície de PDMS foi inicialmente ativada, usando o procedimento descrito no capítulo 3. Em seguida, uma solução de DMAEMA, fotoiniciador (2-hidroxi-2-metilpropiofenona) e isopropanol foi preparada e homogeneizada utilizando um agitador *vortex*. Esta solução foi colocada sobre a membrana de PDMS e a polimerização ocorreu durante 2 horas numa câmara UV (Dr. Gröbel, UV-Elektronik GmbH).

Este procedimento foi executado com diferentes razões molares de DMAEMA e fotoiniciador (1:0,5; 1:0,25 e 1:0,1) e para diferentes massas de monómero (20 mg, 40 mg e 60 mg). Posteriormente, para os melhores resultados obtidos com estas formulações foi adicionado OEOA.

4.2.3 Técnicas de Caracterização de Superfície

4.2.3.1 Ângulo de Contacto

O ângulo de contacto (θ_c) é o ângulo formado entre uma superfície sólida e a tangente à superfície do líquido, num ponto da linha de contacto com o sólido (Figura 4.2). Este pode ser relacionado com a tensão superficial entre as três interfaces (sólido, líquido, gasoso) pela equação de Young:

$$\gamma_{LG}\cos(\theta_c) = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}(5)$$

onde γ_{LG} é a tensão superficial gás-líquido, γ_{SG} é a tensão superficial gás-sólido, e γ_{SL} é a tensão superficial sólido-líquido. Quando o líquido que forma a gota é atraído pela superfície, molha-a e forma um ângulo próximo de 0° . Quando o líquido não é atraído para a superfície, minimiza o contacto, formando assim um maior ângulo de contacto.

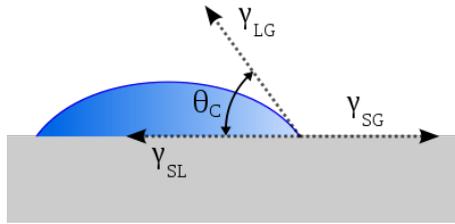


Figura 4.2: Ângulo de Contacto.

O ângulo de contacto foi medido usando o método *sessile drop* numa OCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH). O software usado foi o SCA 20, versão 2.17. As medidas foram efectuadas à temperatura ambiente, 1 segundo após a gota cair.

4.2.3.2 Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier é uma técnica de espectroscopia vibracional, que permite identificar as espécies químicas presentes numa determinada amostra.

Numa análise FTIR, um interferómetro divide a luz infravermelha proveniente de uma fonte espectral em dois feixes, refletindo um dos feixes num espelho fixo e outro num espelho móvel. O espelho em movimento introduz um atraso, que gera uma mistura de interferência construtiva e destrutiva quando os feixes são recombinados. A comparação desse sinal com a posição do espelho produz um interferograma, que pode ser transformado num espectro de infravermelho, por aplicação da transformada de fourier (Figura 4.3).

As análises foram efetuadas num espectrómetro Cary 630 (Agilent). A aquisição dos resultados foi feita utilizando o software essentialFTIR[®] versão 3.50.114.

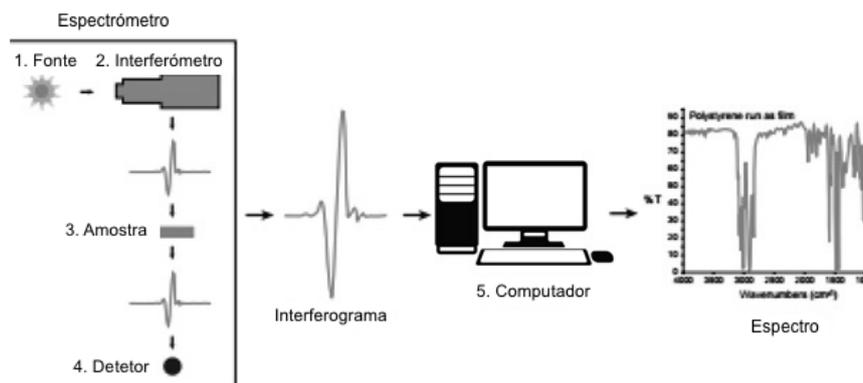


Figura 4.3: Esquema ilustrativo da espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier.

4.2.3.3 Impressão a jato de tinta

De modo a avaliar a capacidade do PDMS modificado de melhorar a adesão da tinta, sujeitamos as amostras a uma impressão a jato de tinta, usando uma impressora fabricada pelo Instituto Superior de Robótica (ISR).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Ângulo de Contacto e Impressão a jato de tinta

A eficácia da modificação superficial do PDMS é crucial para permitir uma boa molhabilidade e uma adesão eficaz das nanopartículas metálicas. Estratégias como o tratamento com plasma de oxigénio têm sido amplamente usadas, no entanto, esta modificação é instável, verificando-se uma recuperação do carácter hidrofóbico. Como tal, o foco tem sido criar novas alternativas, como a polimerização direta, que permitam uma modificação prolongada.

De modo a avaliar a alteração das propriedades de superfície do PDMS após a polimerização direta do DMAEMA, recorreu-se inicialmente à medição do ângulo de contacto. Tendo sido efetuadas 6 medições para cada membrana de PDMS. Os resultados mais promissores encontram-se na Tabela 4.1.

Os valores dos ângulos de contacto correspondem ao valor médio das medições efetuadas para cada um e os erros associados a estes valores foram calculados através da expressão:

$$\sigma_{\theta_c} = \sqrt{\frac{\sum(\theta_c - \bar{\theta}_c)^2}{n - 1}} \quad (6)$$

onde σ_{θ_c} corresponde ao desvio padrão amostral, θ_c ao valor de cada medição, $\bar{\theta}_c$ ao valor médio das medições efetuadas e n ao número de medições efectuadas para cada membrana de PDMS, neste caso, 6.

Tabela 4.1: Propriedades de superfície determinadas por ângulo de contacto para elastómeros PDMS.

	m (DMAEMA) (mg)	Ângulo de Contacto (°)
PDMS não modificado	-----	105,17 ± 0,13
PDMS modificado		
DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,1	60	73,94 ± 8,96
DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,5	40	86,90 ± 2,84
DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,5	60	59 ± 4,41

De acordo com a definição, uma superfície é considerada hidrofílica (molhável) se possuir um ângulo de contato inferior a 90° e hidrofóbica se este for maior que 90° (não molhável). Pela análise dos resultados da tabela 4.1, é possível verificar que todas as modificações fizeram diminuir o ângulo de contacto da superfície de PDMS, para um valor inferior a 90°, tornando-o molhável. Nesse sentido, podemos afirmar que as modificações ocorreram com sucesso. Comparando os resultados, verificámos que para uma massa maior de DMAEMA se verifica uma diminuição do ângulo de contacto, provavelmente devido ao aumento do comprimento das cadeias de DMAEMA formadas à superfície do PDMS. Por outro lado, para a mesma massa de DMAEMA (60 mg) uma maior quantidade de fotoiniciador poderá estar relacionada com uma maior eficácia do processo de polimerização, o que resulta numa molhabilidade superior.

Para confirmar os resultados obtidos e avaliar a adesão das tintas ao PDMS modificado, as amostras foram impressas com recurso a um jato de tinta de prata. A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos.

É de referir que a tinta utilizada para a impressão a jato apenas é condutora para um determinado tipo de papel, comercializado pela mesma marca que fabrica

a tinta. Este procedimento serviu apenas para efeitos de teste da adesão à superfície do PDMS e não da condutividade.

Analisando as imagens apresentadas na Figura 4.4, verifica-se que a tinta adere muito melhor ao PDMS modificado superficialmente, quando comparado com o PDMS sem modificação. Deste modo, verificamos que ocorreu uma modificação da superfície, não só ao nível da molhabilidade mas também das propriedades adesivas.

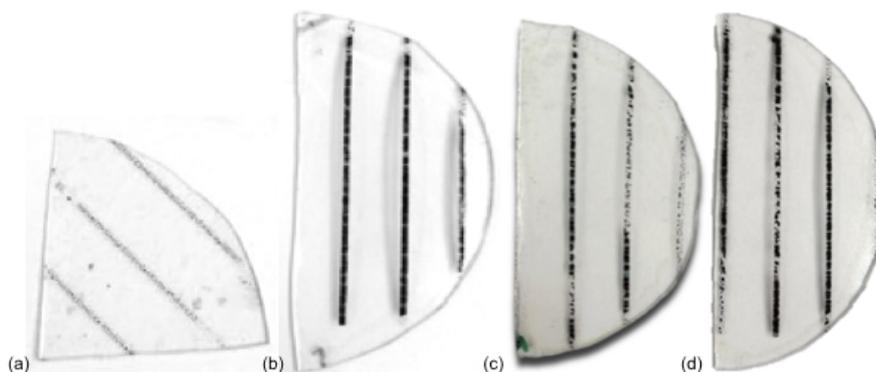


Figura 4.4: Experiências de adesão do PDMS aplicando um jato de tinta, antes do tratamento de superfície (a); depois do tratamento com uma razão molar DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,1, $m(\text{DMAEMA})=60$ mg (b); DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,5, $m(\text{DMAEMA})=40$ mg (c) e $m(\text{DMAEMA})=60$ mg (d).

Fazendo uma análise mais detalhada, observa-se que para uma massa superior de DMAEMA as membranas apresentam maior capacidade de adesão, o que faz sentido, uma vez que, se há mais monómero disponível, o grau de polimerização é superior, logo a modificação é maior (tornam-se disponíveis mais locais de ligação para a fixação das nanopartículas). Estes resultados corroboram os resultados obtidos pelo ângulo de contacto. Apesar de ser apenas uma análise visual da interação tinta-PDMS, as imagens sugerem que, para a mesma massa de DMAEMA a adesão é maior para uma menor quantidade de fotoiniciador (Figura 4.4 (b) e (d)), o que contraria os resultados do ângulo de contacto. Este resultado sugere que na presença de uma menor concentração de fotoiniciador, se formam cadeias de polímero com maior peso molecular (mais unidades de repetição de DMAEMA por cadeia) e que promovem uma maior adesão da tinta metálica. Por outro lado, em todas as membranas verifica-se uma aglomeração da tinta, após a evaporação do solvente, pois, apesar do monómero promover a adesão, a superfície é sempre um pouco hidrofóbica (os ângulos estão relativamente perto de 90°), logo a tinta não se espalha na perfeição ao longo do PDMS e criam-se aglomerados.

De modo a tentar diminuir a aglomeração das partículas metálicas aquando o

processo de evaporação do solvente, foram preparadas novas soluções contendo etileno glicol metil éter acrilato (OEOA), além do IPA, do DMAEMA e da 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, visto que, devido às suas propriedades, o OEOA pode tornar a superfície mais hidrofílica. A massa de DMAEMA usada foi 60 mg, dado que, os testes anteriores provaram que este valor otimiza os resultados. A razão molar DMAEMA:fotoiniciador foi mantida 1:0,1 e 1:0,5, como anteriormente, para perceber se o aumento da concentração de fotoiniciador tem efetivamente um papel positivo ou negativo na modificação. A razão mássica de OEOA, foi variada para efeitos de comparação da sua influência. Os melhores ângulos de contacto obtidos para as soluções contendo OEOA encontram-se na Tabela 4.2.

Os resultados obtidos confirmam que o OEOA é capaz de diminuir o ângulo de contacto, pelo que, torna a superfície mais hidrofílica. Pela comparação entre as diferentes razões molares percebe-se que na presença de OEOA, uma menor quantidade de fotoiniciador, resulta numa melhor molhabilidade. Este resultado vai de encontro ao obtido para os testes de adesão.

Tabela 4.2: Propriedades de superfície determinadas por ângulo de contacto para elastómeros PDMS.

	Ângulo de Contacto (°)
DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:1:0,1	28,92 ± 1,66
DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:0,5:0,5	45,10 ± 4,94
DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:1:0,5	39,65 ± 1,91

As membranas de PDMS modificadas com OEOA foram posteriormente impressas com jato de tinta, para verificar se este aumento da hidrofiliidade é capaz de reduzir a aglomeração (Figura 4.5).

Pela observação das imagens, é possível verificar que na presença apenas de PDMAEMA (Figura 4.5 (a)) a tinta adere mas aglomera, como concluído anteriormente. Por outro lado, na presença apenas de POEOA, a tinta praticamente não adere ao PDMS. A modificação contendo os dois monómeros na mesma razão molar (Figura 4.5 (c)) parece resultar na melhor combinação, uma vez que a tinta adere ao substrato de PDMS e a aglomeração é praticamente nula.

Estes resultados provam que o PDMAEMA tem afinidade para as nanopartículas metálicas, promovendo a adesão da tinta, o que corrobora o observado no capítulo 3. Por outro lado, o POEOA tem a capacidade de aumentar a hidrofiliidade da superfície, melhorando o espalhamento da tinta e reduzindo o processo de aglomeração.

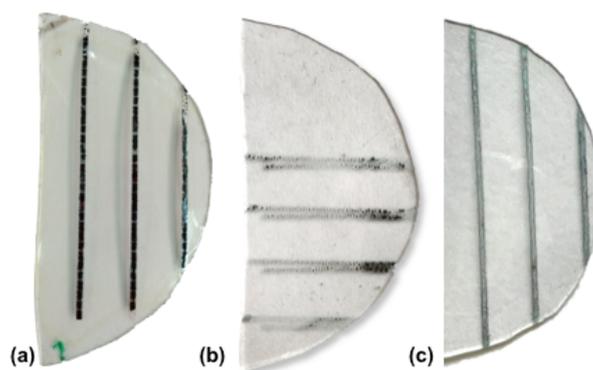


Figura 4.5: Experiências de adesão do PDMS aplicando um jato de tinta depois do tratamento com uma razão molar DMAEMA:OEOA:fotoiniciador : (a) 1:0:0,1 (b) 0:1:0,1 e (c) 1:1:0,1.

Os ângulos de contacto das modificações, com e sem OEOA, foram medidos novamente, um mês depois, de modo a averiguar se a modificação tinha ou não um carácter duradouro. Os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Propriedades de superfície determinadas por ângulo de contacto para elastómeros PDMS, 1 mês após a modificação.

	m (DMAEMA) (mg)	Ângulo de Contacto (°)
sem OEOA		
DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,1	60	92,41 ± 3,75
DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,5	40	98,72 ± 1,41
DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,5	60	92,36 ± 3,31
com OEOA		
DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:1:0,1	60	22,50 ± 2,96
DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:0,5:0,5	60	35,69 ± 4,40
DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:1:0,5	60	37,90 ± 3,53

Pela análise da tabela 4.3, é possível verificar que em ambos os casos, mesmo um mês após a aplicação do revestimento, o ângulo de contacto é inferior ao do PDMS sem modificação ($105,17 \pm 0,13$), pelo que, se pode afirmar que a modificação tem um carácter duradouro. No caso específico da modificação com OEOA, os valores são melhores que os adquiridos logo após a modificação, o que sugere que com o tempo o POEOA induz um rearranjo superficial e que o PDMAEMA, quando em conjunto com o POEOA, é capaz de induzir uma modificação definitiva das propriedades superficiais do PDMS.

4.3.2 Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de fourier (FTIR)

A modificação da superfície apenas por plasma de oxigênio é meramente física e instável, ocorrendo uma recuperação do caráter hidrofóbico num curto período de tempo. Por outro lado, com a polimerização direta observa-se uma modificação superficial estável e de caráter duradouro. Desta forma, para verificar se houve efetivamente uma modificação química e para confirmar a presença dos grupos de revestimento à superfície, foram realizadas análises FTIR.

A análise dos espectros FTIR permite a identificação das espécies químicas presentes na superfície, dado que, cada ligação química tem uma banda característica associada a um comprimento de onda, e portanto, surge num determinado local do espectro.

Pela análise dos espectros FTIR obtidos (Figura 4.6) confirma-se a presença de POEOA e PDMAEMA na superfície das membranas de PDMS.

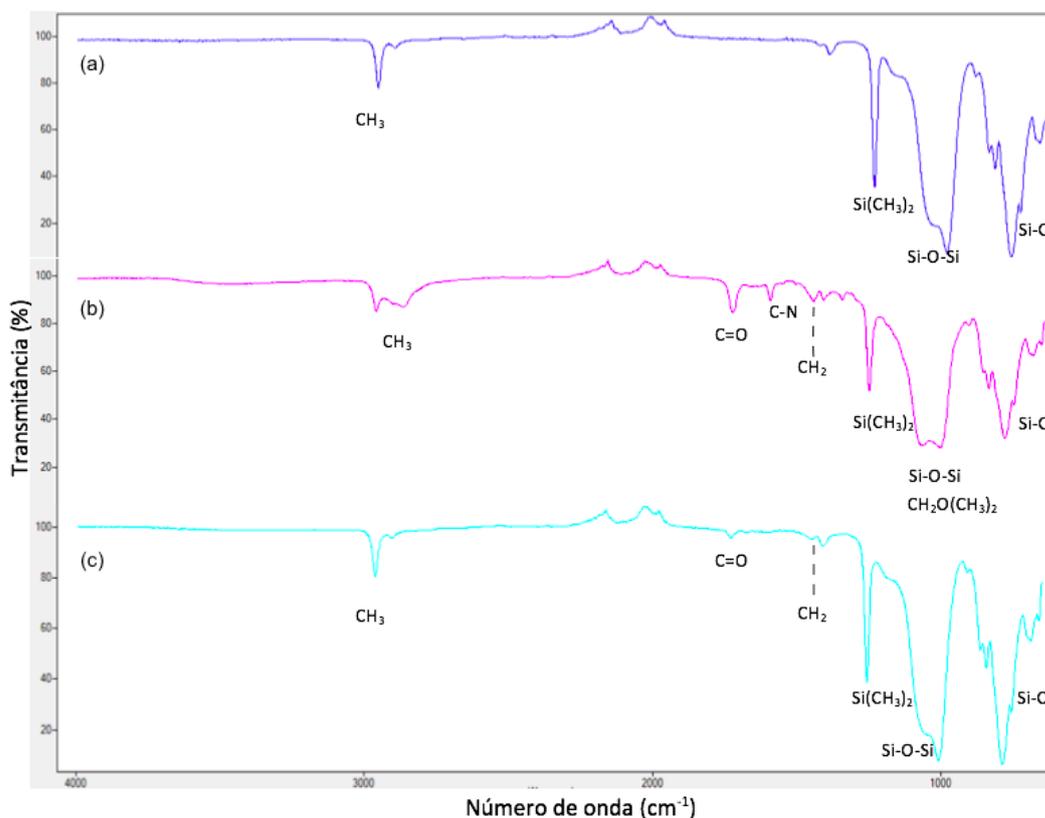


Figura 4.6: Espectro FTIR da membrana de PDMS (a) não modificada; depois do tratamento com 60 mg de DMAEMA, razão molar (b) DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:1:0,1 e (c) DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:0:0,5.

As bandas presentes na Figura 4.6, aos 790 cm^{-1} (Si-C), $1020\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si) e $1258\text{-}1408\text{ cm}^{-1}$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), foram atribuídas ao PDMS. Na Figura 4.6 (b) é possível, além dos sinais referidos, verificar aos $1020\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ a sobreposição das unidades $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2$ atribuídas ao POEOA, aos 1598 cm^{-1} (C-N) um sinal atribuído ao PDMAEMA e o aparecimento aos $1715\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ (C=O) e aos 1452 cm^{-1} (CH_2) de dois sinais atribuídos simultaneamente ao POEOA e ao PDMAEMA. Na Figura 4.6 (c) coexistem os picos referentes ao PDMS e ao PDMAEMA, é de referir que o sinal C-N não está presente neste espectro, podendo estar sobreposto.

Os resultados FTIR confirmam o sucesso da modificação da superfície de PDMS. Pela análise da figura Figura 4.6, é possível verificar que as duas membranas modificadas apresentam aletrações no espectro FTIR, quando em comparação com a membrana de PDMS não modificada. Sendo que, a membrana modificada com uma razão molar DMAEMA:OEOA:fotoiniciador = 1:1:0,1 é a que apresenta mais modificações.

4.3.3 Aplicação das tintas contendo os copolímeros

Confirmadas as modificações superficiais, aplicaram-se sobre as membranas de PDMS as formulações das tintas de cobre contendo os copolímeros, sintetizadas no capítulo anterior, de forma a testar se as modificações, tanto com como sem OEOA, em conjunto com os copolímeros eram capazes de melhorar a adesão e a condutividade das nanopartículas. Para efeitos de comparação foi também aplicada uma caneta com tinta de prata condutora.

Constata-se que tanto nas membranas com, como sem OEOA, esta modificação não foi capaz de promover uma adesão melhorada desta tinta formulada com os copolímeros. Apesar de numa fase inicial não se verificar a formação de aglomerados e de a superfície de PDMS aceitar bem a tinta, verificou-se que no processo de evaporação do solvente a tinta se descolava apenas com uma pequena fricção, pelo que, se pode concluir que a modificação não é o suficiente para promover uma ligação efetiva.

Os valores obtidos para a resistência foram idênticos aos do capítulo anterior, oscilando em torno de valores baixos, o que sugere uma boa condutividade das tintas. A Figura 4.7 ilustra o processo de medição efetuado para a resistência.

Dada a facilidade com que a tinta se espalha no PDMS, e os bons resultados que apresenta nos testes de condutividade, introduzir uma segunda camada de

Sylgard[®]184, para impedir a saída da tinta, seria uma alternativa bastante interessante, a testar no futuro.

Relativamente à caneta de prata, verificou-se que espalhava bem e apresentava uma aspecto uniforme, sendo condutora imediatamente após a aplicação. No entanto, depois de secar formam-se lacunas que impedem a condutividade prolongada.

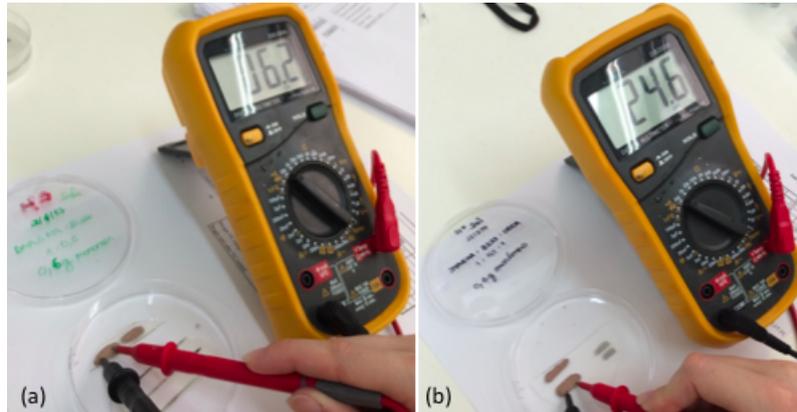


Figura 4.7: Medição da resistência da tinta recorrendo ao uso de um multímetro, nas amostras modificadas com 60 mg de DMAEMA, razão molar: (a) DMAEMA:fotoiniciador = 1:0,5 e (b) DMAEMA:fotoiniciador:OEOA = 1:0,1:1.

[24]

Capítulo 5

Conclusões e Perspetivas Futuras

De modo a cumprir o objectivo deste trabalho, melhorar as propriedades adesivas e a afinidade dos elastómeros de PDMS, usando copolímeros em bloco à base de silicone, procedeu-se numa fase inicial à síntese dos copolímeros. Os copolímeros em bloco, com diferentes composições e pesos moleculares, foram sintetizados via SARA ATRP. Um dos requisitos desta técnica de polimerização é o uso de um precursor funcionalizado com um halogéneo, que inicia e medeia a polimerização. Como tal, os precursores lineares PDMS-OH e OH-PDMS-OH, comercialmente disponíveis, foram modificados com uma ou duas funcionalidades -Br, respectivamente, e usados como macroiniciadores para a polimerização dos monómeros. Os copolímeros em bloco obtidos foram, posteriormente caracterizados através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (^1H RMN) e aplicados na superfície de membranas de PDMS. Os resultados desta aplicação demonstraram que o copolímero só por si não é capaz de formar um filme sobre a superfície de PDMS.

Numa segunda fase, os copolímeros sintetizados foram testados como agentes estabilizadores das nanopartículas, através de análises DLS e potencial zeta. Apesar dos resultados promissores obtidos para estas análises, quando aplicadas as formulações das tintas de cobre contendo os copolímeros nas superfícies das membranas de PDMS, o resultado não foi o esperado pois as tintas, apesar de condutoras, não aderiram à superfície do PDMS. Uma solução alternativa surgiu como sendo a aplicação

das tintas durante o processo de cura do PDMS. Apesar das diversas tentativas efectuadas, em nenhuma delas se conseguiu obter uma cura do PDMS, muito provavelmente devido à presença do solvente. Apesar do isopropanol (IPA) ser um solvente bastante volátil, parece ter impedido o processo de reticulação. O uso de uma *three-roll milling* seria uma alternativa bastante promissora à incorporação dos copolímeros no PDMS.

De forma a provar o conceito de que o DMAEMA é efetivamente capaz de modificar a superfície do PDMS, tornado-a mais hidrofílica e de permitir uma modificação duradoura, bem mais eficaz que a simples modificação por plasma de oxigénio, foram realizadas polimerizações diretas sobre as superfícies das membranas de PDMS, usando diferentes razões molares de DMAEMA, fotoiniciador e OEOA. Os resultados das análises FTIR e do ângulo de contacto confirmaram a modificação superficial e o aumento da molhabilidade. Por sua vez, as análises de adesão utilizando o jato de tinta, provaram que o PDMAEMA é o responsável por promover a adesão da tinta metálica e o POEOA tem a capacidade de aumentar a hidrofili- cidade da superfície, reduzindo a aglomeração. Estes resultados destacam o papel significativo dos grupos hidrofílicos na modificação de superfícies. No entanto, nada se pode concluir em relação à sua condutividade, uma vez que esta tinta apenas possui condutividade num papel específico.

Quando aplicadas as tintas de cobre contendo os copolímeros sobre a superfície modificada por polimerização direta, verificou-se que mesmo esta combinação não é suficiente para induzir a adesão das tintas ao PDMS, o que prova que, o bloco de PDMS, apesar da afinidade que tem com o substrato não é capaz de promover a adesão à superfície. Como trabalho futuro seria interessante testar a adição de um agente de acoplamento à formulação das tintas, por exemplo, *3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane*, que possui um grupo HS, capaz de complexar com metais e o $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ capaz de aderir ao silicone após a ativação por plasma.

Apesar de todas as potencialidades apresentadas pelas nanopartículas e de todos os esforços levados a cabo para as dispersar nos substratos flexíveis, estas demonstram muitos problemas de adesão. O futuro passa talvez por explorar novas alternativas. O mercado dos dispositivos flexíveis e *wearable* tem realmente tomado proporções enormes nos últimos anos e a literatura existente sobre este tema é cada vez mais abundante. No corrente ano de 2017, Dickey [20] publicou um artigo em que descreve a aplicação de *liquid metal* como alternativa às nanopartículas. Este material promete revolucionar o mercado, dada a sua combinação única de fluidez e condutividade. Apesar da toxicidade que normalmente se associa ao mercúrio, o

gálio não apresenta uma ameaça para a saúde humana, surgindo como uma forte alternativa. A possibilidade de ser congelado, derretido e injetado abre um novo leque de técnicas de fabrico. Seria muito interessante explorar este material, dando continuidade a este projeto.

Bibliografia

- [1] Kenry, J. C. Yeo, and C. T. Lim, “Emerging flexible and wearable physical sensing platforms for healthcare and biomedical applications,” *Microsystems & Nanoengineering*, vol. 2, no. March, p. 16043, 2016.
- [2] N. Lu and D.-H. Kim, “Flexible and Stretchable Electronics Paving the Way for Soft Robotics,” *Soft Robotics*, vol. 1, no. 1, pp. 53–62, 2014.
- [3] J. Viventi, D.-H. Kim, and e. a. Moss, Joshua D, “A Conformal, Bio-Interfaced Class of Silicon Electronics for Mapping Cardiac Electrophysiology,” *Science Translational Medicine*, vol. 2, no. 24, pp. 24ra22–24ra22, 2010.
- [4] J. Kim, J. Lee, D. Son, M. K. Choi, and D. H. Kim, “Deformable devices with integrated functional nanomaterials for wearable electronics,” *Nano Convergence*, pp. 1–13, 2016.
- [5] D.-h. Kim, N. Lu, R. Ghaffari, and J. A. Rogers, “Inorganic semiconductor nanomaterials for flexible and stretchable bio-integrated electronics,” *NPG Asia Materials*, vol. 4, no. 4, pp. e15–9, 2012.
- [6] D.-H. Kim, R. Ghaffari, N. Lu, and J. a. Rogers, “Flexible and stretchable electronics for biointegrated devices.,” *Annual review of biomedical engineering*, vol. 14, no. April, pp. 113–28, 2012.
- [7] W. H. Yeo, Y. S. Kim, J. Lee, A. Ameen, L. Shi, M. Li, S. Wang, R. Ma, S. H. Jin, Z. Kang, Y. Huang, and J. A. Rogers, “Multifunctional epidermal electronics printed directly onto the skin,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 20, pp. 2773–2778, 2013.
- [8] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ghaffari, Y.-S. Kim, S. P. Lee, L. Xu, J. Wu, R.-H. Kim, J. Song, Z. Liu, J. Viventi, B. de Graff, B. Elolampi, M. Mansour, M. J. Slepian, S. Hwang, J. D. Moss, S.-M. Won, Y. Huang, B. Litt, and J. A. Rogers, “Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in

- cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy,” *Nat Mater*, vol. 10, pp. 316–323, apr 2011.
- [9] Y. Khan, A. E. Ostfeld, C. M. Lochner, A. Pierre, and A. C. Arias, “Monitoring of Vital Signs with Flexible and Wearable Medical Devices,” *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 4373–4395, jun 2016.
- [10] J. Lee, S. Kim, J. Lee, and D. e. a. Yang, “A stretchable strain sensor based on a metal nanoparticle thin film for human motion detection,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 20, pp. 11932–11939, 2014.
- [11] Y. Kim, J. Zhu, B. Yeom, M. Di Prima, X. Su, J.-G. Kim, S. J. Yoo, C. Uher, and N. A. Kotov, “Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways,” *Nature*, vol. 500, pp. 59–63, aug 2013.
- [12] C. Liu, “Recent developments in polymer MEMS,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3783–3790, 2007.
- [13] J. He, R. G. Nuzzo, and J. A. Rogers, “Inorganic materials and assembly techniques for flexible and stretchable electronics,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 103, no. 4, pp. 619–632, 2015.
- [14] S. R. Forrest, “The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic,” *Nature*, vol. 428, pp. 911–918, apr 2004.
- [15] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers,” *Nature*, vol. 347, pp. 539–541, oct 1990.
- [16] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, “Conjugated polymer-based organic solar cells,” *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338, 2007. PMID: 17428026.
- [17] G. Horowitz, “Organic Field-Effect Transistors,” *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 365–377, mar 1998.
- [18] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, “Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network,” *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 3326–3332, jul 2012.
- [19] J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, “Materials and Mechanics for Stretchable Electronics,” *Science*, vol. 327, no. 5973, pp. 1603–1607, 2010.

-
- [20] “Stretchable and Soft Electronics using Liquid Metals,” *Advanced Materials*, vol. 1606425, pp. 1–19, 2017.
- [21] D.-Y. Khang, H. Jiang, Y. Huang, and J. A. Rogers, “A Stretchable Form of Single-Crystal Silicon for High-Performance Electronics on Rubber Substrates,” *Science*, vol. 311, no. 5758, 2006.
- [22] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, and T. Someya, “A Rubberlike Stretchable Active Matrix Using Elastic Conductors,” *Science*, vol. 321, no. 5895, 2008.
- [23] Y. Sun and J. A. Rogers, “Structural forms of single crystal semiconductor nanoribbons for high-performance stretchable electronics,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, p. 832, feb 2007.
- [24] Y. Su, X. Ping, K. J. Yu, J. W. Lee, J. A. Fan, B. Wang, M. Li, R. Li, D. V. Harburg, Y. A. Huang, C. Yu, S. Mao, J. Shim, Q. Yang, P. Y. Lee, A. Armonas, K. J. Choi, Y. Yang, U. Paik, T. Chang, T. J. Dawidczyk, Y. Huang, S. Wang, and J. A. Rogers, “In-Plane Deformation Mechanics for Highly Stretchable Electronics,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 8, 2017.
- [25] D.-H. Kim, N. Lu, Y. Huang, and J. a. Rogers, “Materials for stretchable electronics in bioinspired and biointegrated devices,” *MRS Bulletin*, vol. 37, no. 03, pp. 226–235, 2012.
- [26] V. Maheshwari and R. F. Saraf, “High-Resolution Thin-Film Device to Sense Texture by Touch,” *Science*, vol. 312, pp. 1501–1504, jun 2006.
- [27] M. Segev-Bar, A. Landman, M. Nir-Shapira, G. Shuster, and H. Haick, “Tunable Touch Sensor and Combined Sensing Platform: Toward Nanoparticle-based Electronic Skin,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 5531–5541, jun 2013.
- [28] P. Siffalovic, L. Chitu, K. Vegso, E. Majkova, M. Jergel, M. Weis, S. Luby, I. Capek, J. Keckes, G. A. Maier, A. Satka, J. Perlich, and S. V. Roth, “Towards strain gauges based on a self-assembled nanoparticle monolayer—SAXS study,” *Nanotechnology*, vol. 21, p. 385702, sep 2010.
- [29] W. Han, Y. Zhou, Y. Zhang, C.-Y. Chen, L. Lin, X. Wang, S. Wang, and Z. L. Wang, “Strain-Gated Piezotronic Transistors Based on Vertical Zinc Oxide Nanowires,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 3760–3766, 2012.

- [30] X. Xiao, L. Yuan, J. Zhong, T. Ding, Y. Liu, Z. Cai, Y. Rong, H. Han, J. Zhou, and Z. L. Wang, "High-strain sensors based on ZnO nanowire/polystyrene hybridized flexible films," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 45, pp. 5440–5444, 2011.
- [31] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 270–274, may 2008.
- [32] C. Wu, J. Jiu, T. Araki, H. Koga, T. Sekitani, H. Wang, K. Suganuma, C. C. M. Ma, R. S. Ruoff, S. O. Kim, H. Uchida, K. Shinozaki, Y. Cui, Z. F. Liu, and H. L. Peng, "Rapid self-assembly of ultrathin graphene oxide film and application to silver nanowire flexible transparent electrodes," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 15838–15845, feb 2016.
- [33] L. Cai, L. Song, P. Luan, Q. Zhang, N. Zhang, Q. Gao, D. Zhao, X. Zhang, M. Tu, F. Yang, W. Zhou, Q. Fan, J. Luo, W. Zhou, P. M. Ajayan, and S. Xie, "Super-stretchable, Transparent Carbon Nanotube-Based Capacitive Strain Sensors for Human Motion Detection," vol. 3, p. 3048, oct 2013.
- [34] T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto, Y. Yomogida, A. Izadi-Najafabadi, D. N. Futaba, and K. Hata, "A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection," *Nat Nano*, vol. 6, pp. 296–301, may 2011.
- [35] D. J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. A. Lee, C. H. Fox, and Z. Bao, "Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes," *Nat Nano*, vol. 6, pp. 788–792, dec 2011.
- [36] A. Kamyshny and S. Magdassi, "Conductive nanomaterials for printed electronics," *Small*, vol. 10, no. 17, pp. 3515–3535, 2014.
- [37] M. D. Bartlett, E. J. Markvicka, and C. Majidi, "Rapid Fabrication of Soft, Multilayered Electronics for Wearable Biomonitoring," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, pp. 8496–8504, dec 2016.
- [38] S. Khan, R. Dahiya, and L. Lorenzelli, "Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: A review," pp. 1–1, 01 2014.
- [39] S. Logothetidis, "POLYMERIC SUBSTRATES AND ENCAPSULATION FOR FLEXIBLE ELECTRONICS: BONDING STRUCTURE, SURFACE MODIFICATION AND FUNCTIONAL NANOLAYER GROWTH," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 387–397, 2005.

-
- [40] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, and A. Di Carlo, "Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, pp. 638–648, may 2011.
- [41] M.-C. Choi, Y. Kim, and C.-S. Ha, "Polymers for flexible displays: From material selection to device applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 581–630, jun 2008.
- [42] E. Yilg r and I. Yilg r, "Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 6, pp. 1165–1195, 2014.
- [43] S. Gong, W. Schwalb, Y. Wang, Y. Chen, Y. Tang, J. Si, B. Shirinzadeh, and W. Cheng, "A wearable and highly sensitive pressure sensor with ultrathin gold nanowires," *Nature Communications*, vol. 5, p. 3132, feb 2014.
- [44] G. Canavese, S. Stassi, C. Fallauto, S. Corbellini, V. Cauda, V. Camarchia, M. Pirola, and C. F. Pirri, "Piezoresistive flexible composite for robotic tactile applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 208, pp. 1–9, feb 2014.
- [45] H. Araki, J. Kim, S. Zhang, A. Banks, K. E. Crawford, X. Sheng, P. Gutruf, Y. Shi, R. M. Pielak, and J. A. Rogers, "Materials and device designs for an epidermal uv colorimetric dosimeter with near field communication capabilities," *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 2, pp. 1604465–n/a, 2017. 1604465.
- [46] F. Abbasi, H. Mirzadeh, and A. A. Katbab, "Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: A review," *Polymer International*, vol. 50, no. 12, pp. 1279–1287, 2001.
- [47] D. McCoul, W. Hu, M. Gao, V. Mehta, and Q. Pei, "Recent Advances in Stretchable and Transparent Electronic Materials," *Advanced Electronic Materials*, vol. 2, no. 5, p. 1500407, 2016.
- [48] B. A. Nathan, F. Ieee, A. Ahnood, M. T. Cole, S. Lee, M. Ieee, Y. Suzuki, P. Hiralal, F. Bonaccorso, T. Hasan, L. Garcia-gancedo, A. Dyadyusha, S. Haque, P. Andrew, S. Hofmann, J. Moultrie, D. Chu, A. J. Flewitt, A. C. Ferrari, M. J. Kelly, J. Robertson, F. Ieee, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, "Flexible Electronics : The Next Ubiquitous Platform," vol. 100, 2012.
- [49] S.-M. Lee, J.-H. Kim, and J.-H. Ahn, "Graphene as a flexible electronic material: mechanical limitations by defect formation and efforts to overcome," *Materials Today*, vol. 18, no. 6, pp. 336 – 344, 2015.

- [50] C.-X. Liu and J.-W. Choi, "Patterning conductive PDMS nanocomposite in an elastomer using microcontact printing," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, no. 8, p. 085019, 2009.
- [51] J. Zhou, D. A. Khodakov, A. V. Ellis, and N. H. Voelcker, "Surface modification for PDMS-based microfluidic devices," *Electrophoresis*, vol. 33, no. 1, pp. 89–104, 2012.
- [52] M. Terrones, "SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY : Synthesis , Properties , and Applications of Carbon Nanotubes," pp. 419–501, 2003.
- [53] J. M. Schnorr and T. M. Swager, "Emerging applications of carbon nanotubes," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 3, pp. 646–657, 2011.
- [54] S. Yao and Y. Zhu, "Nanomaterial-enabled stretchable conductors: Strategies, materials and devices," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 9, pp. 1480–1511, 2015.
- [55] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, and S. W. Joo, "Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, p. 393, Aug 2014.
- [56] B. X. Niu, S. Peng, L. Liu, W. Wen, and P. Sheng, "Characterizing and Patterning of PDMS-Based Conducting Composites **," pp. 2682–2686, 2007.
- [57] K. Kim, B. G. Hyun, J. Jang, E. Cho, Y.-G. Park, and J.-U. Park, "Nanomaterial-based stretchable and transparent electrodes," *Journal of Information Display*, vol. 0316, no. January, pp. 1–11, 2016.
- [58] S. H. Ko, "Low temperature thermal engineering of nanoparticle ink for flexible electronics applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, no. 7, pp. 073003–0730025, 2016.
- [59] A. Chiolerio, K. Rajan, I. Roppolo, A. Chiappone, S. Bocchini, and D. Perrone, "Silver nanoparticle ink technology: state of the art," *Nanotechnology, Science and Applications*, vol. Volume 9, pp. 1–13, 1 2016.
- [60] R. R. Bhat, M. R. Tomlinson, T. Wu, and J. Genzer, "Surface-grafted polymer gradients: Formation, characterization, and applications," *Advances in Polymer Science*, vol. 198, no. 1, pp. 51–124, 2006.
- [61] "Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems.," *Biomedical microdevices*, vol. 7, no. 4, pp. 281–293, 2005.

- [62] S. Khan, L. Lorenzelli, and R. S. Dahiya, “Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: A review,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 15, no. 6, pp. 3164–3185, 2015.
- [63] S. Farrokhpay, “A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 151, no. 1-2, pp. 24–32, 2009.
- [64] E. Baygazieva, N. Yesmurzayeva, G. Tatykhanova, G. Mun, V. Khutoryanskiy, and S. Kudaivergenov, “Polymer protected gold nanoparticles: Synthesis, characterization and application in catalysis,” *International Journal of Biology and Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 14–23, 2014.
- [65] D. Munday, *Surfaces, Interfaces and Colloids — Principles and Applications, Second Edition by D. Myers, Wiley-VCH, New York, 1999, xx+501 pp., ISBN 0-471-33060-4; £61.50.*, vol. 51. 2000.
- [66] C. Feng, L. Gu, D. Yang, J. Hu, G. Lu, and X. Huang, “Size-controllable gold nanoparticles stabilized by PDEAEMA-based double hydrophilic graft copolymer,” *Polymer*, vol. 50, no. 16, pp. 3990–3996, 2009.
- [67] W. Wen, “Applications of micro/nanoparticles in microfluidic sensors: a review,” *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 14, no. 4, pp. 6952–6964, 2014.
- [68] T. C. Ngo, R. Kalinova, D. Cossement, E. Hennebert, R. Mincheva, R. Snyders, P. Flammang, P. Dubois, R. Lazzaroni, and P. Lecle, “Modification of the Adhesive Properties of Silicone-Based Coatings by Block Copolymers,” 2013.
- [69] H. Zhang and M. Chiao, “Anti-fouling coatings of poly(dimethylsiloxane) devices for biological and biomedical applications,” *Journal of Medical and Biological Engineering*, vol. 35, no. 2, pp. 143–155, 2015.
- [70] A. E. Özçam, R. J. Spontak, and J. Genzer, “Toward the development of a versatile functionalized silicone coating,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22544–22552, 2014.
- [71] V. B. Sadhu, A. Perl, M. Péter, D. I. Rozkiewicz, G. Engbers, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, “Surface modification of elastomeric stamps for microcontact printing of polar inks,” *Langmuir*, vol. 23, no. 12, pp. 6850–6855, 2007.
- [72] J. Roth, V. Albrecht, M. Nitschke, C. Bellmann, F. Simons, S. Zschoche, S. Michel, C. Luhmann, K. Grundke, and B. Voit, “Surface functionalization of sili-

- cone rubber for permanent adhesion improvement,” *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12603–12611, 2008.
- [73] P. Ferreira, P. Alves, P. Coimbra, and M. H. Gil, “Improving polymeric surfaces for biomedical applications: a review,” *Journal of Coatings Technology Research*, vol. 12, no. 3, pp. 463–475, 2015.
- [74] A. Karkhaneh, H. Mirzadeh, and A. R. Ghaffariyeh, “Simultaneous graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid onto polydimethylsiloxane surfaces using a two-step plasma treatment,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, no. 4, pp. 2208–2217, 2007.
- [75] S. B. Darling, “Directing the self-assembly of block copolymers,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 10, pp. 1152–1204, 2007.
- [76] P. Lee, H.; Dellatore, S.M; Miller, W.M; Messersmith, “Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional coating,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 318, no. 2007, pp. 426–430, 2007.
- [77] S. Christau and J. Genzer, “Polymer Brush / Metal Nanoparticle Hybrids for Optical Sensor Applications : from Self-Assembly to Tailored Functions and Nanoengineering,” 2014.
- [78] S. Gupta, M. Agrawal, M. Conrad, N. A. Hutter, P. Olk, F. Simon, L. M. Eng, M. Stamm, and R. Jordan, “Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) brushes with incorporated nanoparticles as a SERS active sensing layer,” *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 11, pp. 1756–1761, 2010.
- [79] J. F. Coelho, P. C. Ferreira, P. Alves, R. Cordeiro, A. C. Fonseca, J. R. Góis, and M. H. Gil, “Drug delivery systems: Advanced technologies potentially applicable in personalized treatments,” *The EPMA Journal*, pp. 1–46, 2010.
- [80] E. W. Danner, Y. Kan, M. U. Hammer, J. N. Israelachvili, and J. H. Waite, “Adhesion of mussel foot protein Mefp-5 to mica: An underwater superglue,” *Biochemistry*, vol. 51, no. 33, pp. 6511–6518, 2012.
- [81] J. L. Dalsin, B. H. Hu, B. P. Lee, and P. B. Messersmith, “Mussel adhesive protein mimetic polymers for the preparation of nonfouling surfaces,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 14, pp. 4253–4258, 2003.
- [82] B. P. Lee, C. Y. Chao, F. Nelson Nunalee, E. Motan, K. R. Shull, and P. B. Messersmith, “Rapid gel formation and adhesion in photocurable and biode-

- gradable block copolymers with high DOPA content,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 5, pp. 1740–1748, 2006.
- [83] J. Wang, H. Zhu, G. Chen, Z. Hu, Y. Weng, X. Wang, and W. Zhang, “Controlled synthesis and self-assembly of dopamine-containing copolymer for honeycomb-like porous hybrid particles,” *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 35, no. 11, pp. 1061–1067, 2014.
- [84] P. Król and P. Chmielarz, “Recent advances in atrp methods in relation to the synthesis of copolymer coating materials,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 5, pp. 913 – 948, 2014.
- [85] K. Matyjaszewski, “Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 10, pp. 4015–4039, 2012.
- [86] F. Catalao, J. R. Gois, A. S. M. Trino, A. C. Serra, and J. F. J. Coelho, “Facile synthesis of well-controlled poly(glycidyl methacrylate) and its block copolymers via SARA ATRP at room temperature,” *Polymer Chemistry*, vol. 6, pp. 1875–1882, 2015.
- [87] H. Wang, Y. Liu, M. Li, H. Huang, H. M. Xu, R. J. Hong, and H. Shen, “Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells,” *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, vol. 4, no. 8, pp. 1166–1169, 2010.
- [88] J. R. Gois, D. Konkolewicz, A. V. Popov, T. Guliashvili, K. Matyjaszewski, A. C. Serra, and J. F. J. Coelho, “Improvement of the control over SARA ATRP of 2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate by slow and continuous addition of sodium dithionite,” *Polymer Chemistry*, vol. 5, no. 16, pp. 4617–4626, 2014.
- [89] M. Ciampolini and N. Nardi, “Five-Coordinated High-Spin Complexes of Bivalent Cobalt, Nickel, and Copper with Tris(2-dimethylaminoethyl)amine,” *Inorganic Chemistry*, vol. 5, pp. 41–44, jan 1966.
- [90] P. Glass, H. Chung, N. R. Washburn, and M. Sitti, “Enhanced Reversible Adhesion of Dopamine Methacrylamide-Coated Elastomer Microfibrillar Structures under Wet Conditions,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 6607–6612, jun 2009.
- [91] N. Patil, C. Falentin-Daudré, C. Jérôme, and C. Detrembleur, “Mussel-inspired protein-repelling ambivalent block copolymers: controlled synthesis and characterization,” *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 15, pp. 2919–2933, 2015.

- [92] 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," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, pp. 1201–1208, apr 2008.
- [93] J. R. Costa, C. Correia, J. R. Góis, S. M. Silva, F. E. Antunes, J. Moniz, A. C. Serra, and J. F. Coelho, "Efficient dispersion of TiO₂ using tailor made poly(acrylic acid) - based block copolymers, and its incorporation in water based paint formulation," *Progress in Organic Coatings*, vol. 104, pp. 34–42, mar 2017.
- [94] N. Mandzy, E. Grulke, and T. Druffel, "Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions," *Powder Technology*, vol. 160, pp. 121–126, dec 2005.