

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
QUÍMICA**

**FOTO E TERMOCROMISMO DO SPIROPYRAN EM
POLIURETANO**

ISAURA ZANINI MERGEN

**FLORIANÓPOLIS - SC
2016**

Isaura Zanini Mergen

**FOTO E TERMOCROMISMO DO SPIROPYRAN EM
POLIURETANO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Coorientador: Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Coorientador: Prof. Dr. Alexandra Valério

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Mergen, Isaura Zanini

Foto e Termocromismo do Spiropyran em Poliuretano / Isaura Zanini Mergen ; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado ; coorientador, Vanderlei Gageiro Machado ; coorientadora, Alexsandra Valério - Florianópolis, SC, 2016.

123 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. espiropirano. 3. fotocromismo. 4. termocromismo. 5. polímero. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Machado, Vanderlei Gageiro. III. Valério, Alexsandra. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Isaura Zanini Mergen

**FOTO E TERMOCROMISMO DO SPIROPYRAN EM
POLIURETANO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutora, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação de Engenharia Química.

Florianópolis, 04 de Outubro de 2016.

Prof.^a Cintia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Programa

Prof. Ricardo Antônio Machado, Dr.
Orientador

Alexsandra Valério, Dr.^a
Coorientadora

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Marcio Antônio Fiori, Dr.
Universidade Comunitária da Região de Chapecó – UNOCHAPECÓ

Prof. Bruno A. Matar Carciofi, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Humberto Jorge José
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Patrícia de Oliveira
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Letícia Costa
Anjo Química

*Dedico este trabalho ao meu amado
filho André, meus pais Antônio e Elide
e meu esposo Adriano.*

AGRADECIMENTOS

É com imensa alegria e satisfação que eu gostaria de expressar meu agradecimento às pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, agradeço à minha família, especialmente aos meus pais Antônio e Elide, pelo incentivo durante toda a vida ao estudo e a formação e pela herança de força, persistência e humanidade. Ao meu irmão Daniel pela hospedagem e ajuda durante todo o trabalho. Ao Dirceu pelo apoio e amizade. Ao meu companheiro Adriano pelo apoio incondicional e ajuda de toda forma. E ao meu filho André que participou ativamente deste trabalho e por que se não fosse sua chegada, o doutorado não teria acontecido.

Ao meu Prof. Orientador, Ricardo Antônio Machado, pela oportunidade, apoio e ensinamentos.

A Prof.^a Alessandra Valério, com quem tive a sorte da coorientação e o prazer da amizade ao longo destes anos. Agradeço a dedicação, paciência, motivação e infinitas discussões. Agradeço imensamente por dar-me o rumo tantas vezes.

Ao Prof. Vanderlei Gageiro Machado pela coorientação e pela oportunidade de desenvolver o trabalho no seu laboratório, dedicando a si e o profundo expertise de sua equipe.

Dedico um especial agradecimento ao colega Jonatan Lincoln de Oliveira Buske, doutorando do Laboratório Polissol do Departamento de Química da UFSC, que com maestria e profundo conhecimento orquestrou o desenvolvimento da síntese descrita neste trabalho. Sua dedicação e entusiasmo são contagiantes, uma lição a mais!

Aos colegas do LCP que contribuíram com este trabalho através da realização de análises, discussão de resultados e levantamento bibliográfico: Daniela Bresolin, Aline Vieira, André Vinicius, Luiz Belchior, Deivid, Rafael Dias. E aos colegas: Nilva, Caio, Plínio, Solange, Cristian, Tiago O., Karin, Luana, Viviane e Polloni, Juliana, Tamara, Patrícia de Oliveira, pela colaboração, ensinamentos e incentivo. A todos, muito obrigada pelo prazer do convívio e amizade.

A Rosangela Lucio, pelo apoio, profissionalismo e disponibilidade em ajudar, sempre!

A UNOCHAPECÓ por ceder o Laboratório de Química Geral para realizar as polimerizações, especialmente ao Prof. Gustavo Colpani e a Carin, técnica do Laboratório.

A Videplast Ind. de Embalagens Ltda. onde foram realizados os ensaios mecânicos, especialmente à Jéssica.

A Dow Chemical, na pessoa do Sr. Paulo Altoé, pela doação do isocianato.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, que fizeram parte da minha história e formação desde a juventude, na graduação e mestrado e agora, no doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido.

RESUMO

Os espiropiranos constituem uma família de cromóforos conhecida por suas propriedades foto-, termo- e mais recentemente mecanocrômicas. A ação da luz ultravioleta ou calor induz uma reação de abertura do heteroanel da estrutura do espiropirano (SP), rompendo uma ligação específica carbono-oxigênio central na molécula, que dá origem à forma aberta intensamente colorida merocianina (MC), o que torna sua reatividade facilmente detectável. A reação reversível é induzida termicamente ou por luz visível e pode ser repetida diversas vezes até a fadiga e, em último caso, a degradação do composto. Por estas propriedades, o SP apresenta-se como um promissor cromóforo aplicado em sensores de fadiga ou degradação de componentes poliméricos. Neste trabalho, a molécula de SP foi sintetizada a partir do 2,3-dihidroxibenzaldeído e do cloridrato da 4-metoxifenil-hidrazina que em etapas específicas, foi bifuncionalizada com duas hidroxilas, ortogonalmente posicionadas nos carbonos 5' e 8, para permitir a sua incorporação como parte da cadeia do polímero poliuretano. A forma hidroxilada do cromóforo permitiu sua associação por ligações covalentes à cadeia polimérica e a partir disso, a obtenção de um polímero que reage à ação de estímulos externos através da mudança de cor. O polímero estudado foi o poliuretano (PU) por sua versatilidade, polimerização controlada, e por ser constituído por isocianato e polioli, possibilitando a incorporação do SP bifuncionalizado à cadeia do polímero. Foram estudados comparativamente dois PUs obtidos a partir de isocianatos diferentes, PAPI 27 e Isonate 50 OP, em uma copolimerização por policondensação e foram realizadas as caracterizações usando a técnica de espectrofotometria de FTIR no material polimérico com o mecanóforo incorporado. Finalmente, foram feitos ensaios de termo- e fotocromismo e ensaios mecânicos para comprovar sua potencial utilização em dispositivo termo- e fotocrômicos macromoleculares para a detecção de luz e calor.

Palavras-chave: espiropirano 1. fotocromismo 2. termocromismo 3. polímero funcionalizado 4. cromogênico 5.

ABSTRACT

Spiropyran chromophores are a family known for its photo properties, thermal and more recently mechanochromics. The action of ultraviolet light or heat induces a hetero ring-opening reaction spiroopyran structure (SP), breaking a central carbon-oxygen specific bond in the molecule, yielding the open form intensely colored, merocyanine (MC), which makes its reactivity easily detectable. The reversible reaction is induced thermally or by visible light and can be repeated several times before fatigue and, ultimately, degradation of the compound. For these properties, SP is presented as a promising chromophore applied in sensors of degradation by light or heat in polymeric components. In this thesis, SP molecule was synthesized from 2,3-dihydroxybenzaldehyde hydrochloride and 4-methoxyphenyl hydrazine and, it was bifunctionalized in specific steps with two hydroxyls groups, orthogonally positioned on the carbons 5' and 8, to allow its incorporation as part of the polyurethane (PU) polymer chain. The hydroxylated form of chromophore allows their association by covalent bonds to polymer chain and from the addition, the construction of polymeric materials that react to the action of external stimuli through color change. PU was the polymer obtained because of its versatility, controlled polymerization, and because it consists of isocyanate and polyol, allowing the incorporation of the bifunctionalized SP to the polymer chain. Two PUs were obtained from different isocyanates, PAPI 27 and Isonate 50 OP, by polycondensation copolymerization and the characterizations were performed using the FTIR spectrophotometry technique in the polymeric material with the incorporated machine. Finally, thermo- and photochromic tests and mechanical tests were carried out to prove their potential use in thermo- and macromolecular photochromic devices for the detection of light and heat.

Keywords: spiroopyran 1. photochromism 2. thermochromism 3. functionalized polymer 4. chromophore 5.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do espiropirano (1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[2 <i>H</i> -1-benzopirano-2,2'-indol]-5',8-diol)	27
Figura 2 - Transformação reversível entre as espécies A e B.	30
Figura 3 - Representação da estrutura do 2 <i>H</i> -pirano, também chamado de 2 <i>H</i> -cromeno, com o carbono 2, comum às duas metades da molécula final.	33
Figura 4 - Fotocromismo e acidocromismo do espiropirano. Transformação reversível entre os quatro estados: espiropirano (SP) 1 , merocianina (MC) 2 , merocianina protonada (MCH ⁺) 3 , e espiropirano protonado (SPH ⁺) 4	35
Figura 5 - Mecanismo de isomerização foto- e termoquímica do espiropirano. As formas zwitteriônica (7) e quinoidal (8) coexistem representadas pelo sistema (9) e este equilíbrio depende da configuração eletrônica, localização e tipo do grupo doador de elétrons e fatores do meio, tal como a polaridade do solvente.	36
Figura 6 – Sistema cromogênico espiropirano. (A) efeito do ultrassom sobre a cor da solução de espiropirano bifuncionalizado polimerizado com PMA (PMA-SP-PMA; preparado usando precursor 18 em (C)). (B) Efeito da tensão sobre o polímero PMA-SP-PMA e alteração da cor, comparação com o polímero com espiropirano monofuncionalizado (19) que apresenta falha sem alteração da cor (gráfico e amostra à direita-amarela). (C) fórmulas estruturais de diferentes espiropiranos estudados, onde a molécula 18 apresenta propriedade mecanocrômica.	44
Figura 7 - Estrutura do espiropirano (A) com R em vermelho onde serão anexados os grupos funcionais para posterior polimerização e (B) abertura do anel heterocíclico da forma SP para formar o seu isômero MC.	46
Figura 8 - Reação de formação de poliuretano através da reação entre um poliálcool e um diisocianato.	48
Figura 9 - Fórmula estrutural dos isocianatos: a) MDI, b) TDI, c) HDI e d) IPDI.	49
Figura 10 - a) Reação de formação do composto uretano, b) reação de formação de ureia e c) reação do isocianato com água. R ¹ e R ² significam um grupo aromático ou arila:	50
Figura 11 - Reação de formação do 5-metoxi-2,3,3-trimetil-3 <i>H</i> -indol	56
Figura 12 - Reação de formação do 5-hidroxi-2,3,3-trimetil-3 <i>H</i> -indol	57
Figura 13 - Formação do Iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3 <i>H</i> -indol	58
Figura 14 - Formação do 3-acetoxi-2-hidroxi-benzaldeído	59
Figura 15 - Formação do 3-acetoxi-2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído	60
Figura 16 - Formação do 2,3-diidroxi-5-nitrobenzaldeído	61
Figura 17 - Formação do 1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[2 <i>H</i> -1-benzopirano-2,2'-indol]-5',8-diol	62
Figura 18 - Esquema da reação da síntese do poliuretano reticulado	64
Figura 19 - Esquema da reação de polimerização de poliuretano linear	66
Figura 20 - Rota sintética completa para preparação da molécula de espiropirano funcionalizada com OH nas duas extremidades. Cada coluna	

corresponde a uma etapa da síntese e a terceira etapa é a reação final de junção dos produtos.	72
Figura 21 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do composto 8	73
Figura 22 - Comparativo dos espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do composto 8 , molécula de espiropirano bifuncionalizada e seus precursores, o 2,3-diidroxil-5-nitrobenzaldeído (composto 7), e do iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3 <i>H</i> -indol (composto 3).....	75
Figura 23 - Espectro de FTIR da molécula do composto 8 (espiropirano).	76
Figura 24 – Esquema da reação de polimerização do PU reticulado com a incorporação do SP.....	78
Figura 25 – Esquema reacional da polimerização do PU linear com a incorporação do SP.....	79
Figura 26 - Espectros de FTIR do poliuretano (PEG 400:PAPI 27 1:1) sem a presença do SP (a), PU com SP testado termocromicamente (lilás) (b) e do PU não testado (amarelo transparente) (c).....	80
Figura 27 - Espectros de FTIR: PU linear e reticulado testado e não testado termocromicamente.	82
Figura 28 - Características de cor apresentadas pelos filmes de poliuretano reticulado, separado em duas metades colocadas na mesma placa (a) e linear, em duas placas diferentes (b) como resultado do ensaio de fotocromismo e termocromismo.....	84

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Resultados das propriedades físicas dos poliuretanos linear e reticulado.	87
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	Azobisisobutironitrila
BBr_3	Tribrometo de boro
CH_2Cl_2	Diclorometano
CDCl_3	Clorofórmio deuterado
DMSO-d6	Dimetil sulfóxido deuterado
FTIR	Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
IV	Infravermelho
KBr	Brometo de potássio
LCP	Laboratório de Controle de Processo e Polimerização
MC	Merocianina
MeOH	Metanol
MgSO_4	Sulfato de magnésio
M_w	Massa molecular
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
NCO	Isocianato
NO_2	Óxido nítrico
PMA	Poli (metil acrilato)
PMMA	Poli (metil metacrilato)
PEG	Polietilenoglicol
PPG	Polipropilenoglicol

Ppm	Partes por milhão
PU	Poliuretano
RMN de ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
SP	Espiropirano
TCI	<i>Tokyo Chemical Industry</i>
TGA	Termogravimetria
THF	Tetraidrofurano
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
D	<i>Debye</i> (<i>Coulomb</i> \times metro)
Hz	Hertz
J	Constante de acoplamento
kD _a	Quilo Dalton (1×10^3)
mHz	Mega Hertz (1×10^6)
pK _a	negativo do logaritmo da constante de acidez [$= -\log c$ (H ⁺)]
λ_{\max}	Comprimento de onda máximo
R _f	Fator de retenção
T _g	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS	28
1.1.1	Objetivo Geral.....	28
1.1.2	Objetivos Específicos.....	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	FENÔMENOS QUE ENVOLVEM A MUDANÇA DE COR.....	29
2.1.1	Fotocromismo e Termocromismo.....	30
2.1.2	Mecanocromismo.....	31
2.2	ESPIROPIRANO.....	32
2.2.1	Isomerização do Espiropirano	34
2.2.2	Benefícios de Ligar o SP Covalentemente à Matriz Polimérica	38
2.2.3	Polímeros Funcionalizados com SP.....	40
2.2.4	Fotocontrole das Propriedades Mecânicas dos Polímeros.....	42
2.3	ESPIROPIRANO BIFUNCIONALIZADO COM GRUPOS ÁLCOOL	45
2.4	POLIURETANO (PU).....	46
2.4.1	Isocianato	49
2.4.2	Polióis.....	52
3	MATERIAL E MÉTODOS	55
3.1	MATERIAL.....	55
3.2	MÉTODOS	55
3.2.1	Síntese do Espiropirano Bifuncionalizado.....	55
3.2.2	Preparação da Metade Indol da Molécula de Espiropirano... ..	56
3.2.3	Preparação da Metade Benzopirano da Molécula do Espiropirano	59
3.2.4	Síntese do Espiropirano: 1',3',3'-Trimetil-6-Nitrospiro[2H- 1-Benzopirano-2,2'-Indol]-5',8-Diol (8).....	62
3.2.5	Síntese do Poliuretano com a Molécula de Espiropirano Incorporada	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	SÍNTESE DO ESPIROPIRANO BIFUNCIONALIZADO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	70
4.2	POLIMERIZAÇÃO	77

4.2.1 Avaliação da Síntese de Poliuretano por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	80
4.2.3 Ensaios Mecânicos.....	86
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS:.....	89
REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE A – ESPECTRO DE RMN DE ¹H (CDCL₃, 400 MHZ)	103
APÊNDICE B - ESPECTRO DE RMN DE ¹H (CDCL₃, 400 MHZ)	105
APÊNDICE C - ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO 5-HIDROXI-2,3,3-TRIMETIL-3H-INDOL COM PASTILHA DE KBR.	107
APÊNDICE D - ESPECTRO DE RMN DE ¹H (DMSO-D₆, 400 MHZ).	109
APÊNDICE E - ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO IODETO DE 5-HIDROXI-1,2,3,3-TETRAMETIL-3H-INDOL COM PASTILHA DE KBR.	111
APÊNDICE F - ESPECTRO DE RMN DE ¹H (CDCL₃, 400 MHZ).	113
APÊNDICE G - ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO 3-ACETOXI-2-HIDROXI-BENZALDEÍDO COM PASTILHA DE KBR.	115
APÊNDICE H - ESPECTRO DE RMN DE ¹H (DMSO-D₆, 400 MHZ)	117
APÊNDICE I - ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO 3-ACETOXI-2-HIDROXI-5-NITROBENZALDEÍDO COM PASTILHA DE KBR.	119
APÊNDICE J - ESPECTRO DE RMN DE ¹H (DMSO-D₆, 400 MHZ).	121
APÊNDICE K - ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO 2,3-DIIDROXI-5-NITROBENZALDEÍDO COM PASTILHA DE KBR.	123

1 INTRODUÇÃO

Em contraste ao tradicional desenvolvimento e pesquisa de materiais sintéticos que são perenemente estáticos em sua forma e função, nos últimos anos, o objeto de estudo de pesquisadores é aproveitar a capacidade de um material se modificar respondendo a um estímulo, resultando em materiais dinâmicos, ou também ditos inteligentes. Neste contexto, grandes esforços estão sendo empregados em pesquisa sobre moléculas funcionais que reagem a um estímulo específico produzindo respostas tais como, reconfiguração estereoisomérica, liberação de pequenas moléculas, autorreconstrução, catálise, estabilização de radicais, luminescência e facilidade de detecção, através da alteração de cor.

Nos últimos anos, a classe de compostos conhecida como espiropirano (do inglês *spiropyran*) tem emergido e tomado à frente no rol de compostos com propriedades estímulo-responsivas utilizados na construção de materiais dinâmicos. A peculiar propriedade de mudar as características ópticas e físico-químicas pela isomerização da sua molécula em resposta aos mais variados estímulos, tais como, luz, calor, íons metálicos e força mecânica, aliada à possibilidade de associá-lo a diferentes suportes tais como polímeros, biomacromoléculas, nanopartículas inorgânicas e superfícies sólidas, o torna versátil para ser utilizado em muitos sistemas convencionais do dia-a-dia.

A característica de mudança de coloração deste sistema óptico incorporado à matriz de um polímero sólido em resposta à aplicação de um estímulo externo oferece a possibilidade de detectar e investigar bidimensional e tridimensionalmente, em escala molecular e óptica, facilmente detectável pelo olho humano, as alterações do material decorrentes deste estímulo. Dentre os fenômenos de mudança de cor, o fotocromismo é a mudança da cor estimulada por luz UV e o termocromismo, quando a mudança da cor é estimulada pelo calor, propriedades estas, intensamente exploradas nos estudos que utilizam espiropirano.

Os grupos álcool adicionados à molécula do espiropirano funcionam como pontos de ligação com a cadeia de um polímero, pois podem reagir diretamente com o monômero, como é o caso da reação com isocianato para a síntese do poliuretano. O poliuretano apresenta muitas vantagens frente a outros polímeros em diversos aspectos. Suas propriedades químicas e físicas são definidas pelos milhares de opções entre polióis e isocianatos existentes que são capazes de gerar um poliuretano mais elástico, com T_g bem abaixo da temperatura ambiente e

que retorna à condição inicial de maneira rápida e completamente após deformação até o mesmo poliuretano, porém com elevada rigidez, e resistência à quebra e deformações. Tradicionalmente, o poliuretano é mais empregado como peça de móveis, na construção civil, espumas e adesivos, mas as aplicações se estendem ainda para peças de automóveis, solas e partes de calçados, isolamento térmico e acústico, tintas e revestimentos, medicina e na remoção de poluentes da água.

Pelas propriedades descritas, surgem diversas potenciais aplicações do espiropirano associado ao poliuretano, tais como, a possibilidade de implantar este sistema como um sensor termo- e fotocromico em embalagens plásticas cujos produtos envasados estão sujeitos à fotodegradação ou termodegradação, sendo esta a grande motivação para este estudo. Os recentes avanços na forma de comércio de produtos, a possibilidade de aquisição de bens de consumo via *e-commerce* e as demandas da malha logística sinalizam a necessidade de aprimoramento da segurança dos produtos embalados, sejam eles documentos e informações, objetos de valor agregado, eletrônicos, alimentos, medicamentos, entre outros. Neste contexto, o espiropirano apresenta-se como uma alternativa promissora como acusador de exposição do produto a condições impróprias, em sistemas de embalagens plásticas, tais como envelopes, sacos, lacres, selos, fitas, adesivos e tintas.

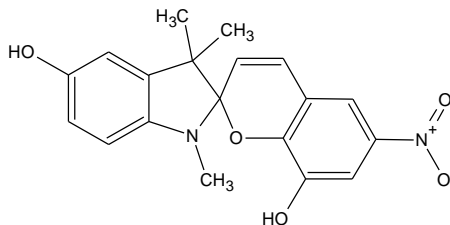
Diante do exposto, esta proposta de tese de doutoramento trata do desenvolvimento de um sistema crômico polimérico que utiliza a molécula de espiropirano funcionalizada ligada à cadeia do polímero e o estudo de sua resposta aos estímulos fotoquímicos e térmicos. Uma rota de síntese para a obtenção de um espiropirano funcionalizado foi desenvolvida por meio de uma adaptação da literatura. O poliuretano, por sua versatilidade, pela polimerização controlada e por ser constituído por grupos polióis e isocianato, foi o polímero escolhido, por possibilitar a inclusão da molécula de espiropirano em sua cadeia. A molécula de SP foi intencionalmente sintetizada e bifuncionalizada, diferentemente da molécula comercial do SP, para acrescentar grupos hidroxilas (OH) em suas extremidades e permitir ocupar o lugar da molécula do glicol, no início da construção da cadeia do PU, o diisocianato reage com o SP da mesma forma que reage com o glicol ficando, portanto, incorporado na matriz polimérica. Com isso, confere ao polímero resultante propriedades específicas diferentes de sistemas poliméricos foto- ou termocrômicos cujo sistema cromogênico ou cromóforo é apenas dispersado na matriz polimérica, mais

frequentemente encontrado na literatura. As propriedades do polímero obtido foram estudadas.

O presente trabalho está dividido em duas etapas. A primeira etapa compreende o desenvolvimento da rota de síntese da molécula com propriedades foto e termocrômicas, mais especificamente a molécula de nitro-benzoespiropirano, obtida a partir do 2,3-dihidroxibenzaldeído e do cloridrato de 4-metoxifenilhidrazina, bifuncionalizada com grupos hidroxilados em suas extremidades. Na segunda etapa, a molécula do cromóforo obtida (1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[2*H*-1-benzopirano-2,2'-indol]-5',8-diol) (Figura 1), foi incorporada covalentemente à cadeia polimérica do poliuretano e suas características de termo- e fotocromismo foram investigadas. Partindo da molécula cromófora, a polimerização deu-se pela policondensação do poliisocianato e o polietileno glicol ($M_w = 400$ g/mol, PEG 400), usando tetraidrofurano como solvente. O polímero obtido foi caracterizado por FTIR e suas propriedades reveladas e quantificadas através de ensaios de termocromismo, fotocromismo e ensaios mecânicos.

A presente proposta de tese é apresentada na forma de Capítulos, sendo este o primeiro, que aborda uma descrição dos objetivos a serem atingidos. No segundo Capítulo será descrito o estado da arte sobre o tema a ser abordado no desenvolvimento da tese, enquanto que, no terceiro capítulo serão apresentados os materiais e métodos necessários. Os resultados serão discutidos no quarto Capítulo. No quinto Capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas. Por fim, serão apresentadas referências bibliográficas citadas no presente documento.

Figura 1 – Estrutura molecular do espiropirano (1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[2*H*-1-benzopirano-2,2'-indol]-5',8-diol)



Fonte: Autor

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho compreende o desenvolvimento de um material polimérico com propriedades termo- e fotocromicas através da incorporação de uma molécula cromogênica à cadeia do poliuretano.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar a molécula funcionalizada que constitui o sistema cromogênico, ajustando os procedimentos disponíveis na literatura, para possibilitar a sua incorporação no polímero;
2. Caracterizar os compostos intermediários desta síntese por meio das técnicas de espectrometria de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN de ^1H) e espectrofotometria de FTIR;
3. Definir uma rota de polimerização do poliuretano para possibilitar a ligação covalente do cromóforo à cadeia polimérica, relacionada ao tipo de funcionalização obtida na síntese do cromóforo;
4. Caracterizar o polímero funcionalizado obtido por meio das técnicas de espectrofotometria de FTIR e ensaios mecânicos;
5. Avaliar as propriedades de termocromismo e fotocromismo no polímero obtido, as condições para estimulá-las e sugerir aplicações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente Capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica abordando os principais temas necessários ao desenvolvimento desta tese. Inicialmente serão tratados os principais fenômenos que envolvem mudança de cor em um material, como o fotocromismo, termocromismo e mecanocromismo. Em seguida, o espiropirano que vem a ser o foco da presente Tese, é então abordado em tópicos sobre o histórico, composição da estrutura, propriedades e síntese. Por fim, o poliuretano é tratado em detalhes, uma vez que é a matriz polimérica na qual o espiropirano foi incorporado, inculindo-lhe as propriedades ópticas.

2.1 FENÔMENOS QUE ENVOLVEM A MUDANÇA DE COR

Qualquer mudança na cor de um objeto, do branco para o preto, do transparente para o colorido ou de uma cor para outra, pode ser facilmente detectada pelo olho humano ou por instrumentos com um espectrofotômetro de UV-Vis. Desta forma, fornece um sinal visual que pode ser convertido em informações úteis e imprescindíveis no cotidiano, tal como os sinais de trânsito ou nas lentes que escurecem sob a radiação do sol, protegendo o usuário através da absorção ou transmissão seletiva de luz pelo material restringindo a energia luminosa recebida pelo olho do observador. Quando um estímulo externo, tanto químico quanto físico, causa uma mudança de cor ou restrição na transmissão da luz, especialmente quando esta mudança for reversível, o potencial de aplicações se alarga significativamente. Por isso, pesquisas com compostos que apresentam mudança da cor quando submetidos a um estímulo externo, assim como o apresentado na presente Tese, têm encontrado um vasto terreno de aplicações nas mais diversas áreas (BAMFIELD, 2010).

Estes fenômenos de mudanças de cor são classificados e nomeados depois que o estímulo causa a mudança. Desta forma tem-se, o “fotocromismo” que é a mudança de cor estimulada pela luz UV, o “eletrocromismo”, que é a mudança reversível da cor pela oxidação ou redução provocada por uma corrente ou potencial elétrico, *termocromismo* que vem a ser a mudança de cor provocada pelo calor, o “solvatocromismo” causada por solventes, o “ionocromismo” causada por íons, etc. (BAMFIELD, 2010). Recentemente, o foco de pesquisas tem se voltado ao “mecanocromismo”, quando a mudança da cor é estimulada por um esforço mecânico.

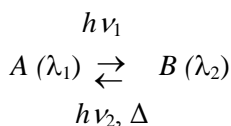
2.1.1 Fotocromismo e Termocromismo

O primeiro exemplo do fenômeno do fotocromismo foi descoberto no fim do século 19, paralelamente em compostos inorgânicos e orgânicos. Inicialmente descrito com os termos “fototropia” e “fototropismo” (CRANO e GUGLIELMETTI, 1999) mas agora estes termos são usados apenas para sistemas biológicos. Somente em 1950, o termo fotocromismo foi sugerido por Hirshberg (1950).

A partir de 1940, o interesse no fotocromismo de compostos orgânicos começou a ganhar profundidade. Os trabalhos pioneiros nesta área foram apresentados por Hirshberg (1950) e Fischer (1950) em Israel (HIRSHBERG, 1950; CRANO e GUGLIELMETTI, 1999), e envolvia o entendimento do mecanismo do fotoprocesso, determinando a estrutura das formas colorida e sem cor e no desenvolvimento do método de síntese.

O fotocromismo pode ser definido como uma transformação reversível, de uma espécie química induzida em uma ou ambas as direções por radiação eletromagnética, entre dois estados com diferentes espectros de absorção em cada, isto é, diferentes cores.

Figura 2 - Transformação reversível entre as espécies A e B.



Fonte: CRANO e GUGLIELMETTI (1999).

O fenômeno do fotocromismo envolve uma transformação reversível entre duas espécies, sendo que B possui uma banda de absorção diferente de A (Figura 2). A radiação necessária para ativação da reação fotocromica é UV, na região entre 300 e 400 nm, mas também pode ser na região visível, entre 400 a 700 nm. A maioria dos sistemas fotocromicos compreende uma reação unimolecular (A→B) (CRANO e GUGLIELMETTI, 1999).

A reversibilidade (B→A) é um dos principais critérios para o fotocromismo e normalmente ocorre predominantemente por um mecanismo térmico, como é o caso do espiropiranos, spirooxazinas e cromenos. Nestes sistemas, a reação de retorno ao estado inicial induzida termicamente pode ser acompanhada por um fotoprocesso,

porém a indução térmica normalmente predomina. Para outros sistemas, a forma fotoquimicamente induzida B, é termicamente estável, como no caso de fulgidas ou ariletenos. Nestes sistemas, o retorno à condição inicial (B→A) é predominantemente fotoquímico (CRANO e GUGLIELMETTI, 1999).

As transformações fotocromicas e a mudança no espectro de absorção ou no comportamento físico ou químico estão relacionadas à modificação da geometria da molécula e à distribuição eletrônica neste sistema. Um dos fatores de maior importância para permitir que o fotocromismo ocorra é o meio onde o composto fotocromico é incorporado. O meio pode exercer forte influência ou controlar a cinética da reação reversa quando for termicamente induzida, na cor das espécies formadas, nas reações fotoquímicas seguintes e demais propriedades do sistema fotocromico (CRANO e GUGLIELMETTI, 1999).

As aplicações do fotocromismo são principalmente baseadas em polímeros contendo moléculas fotocromicas. Em geral, os polímeros fotocromicos são definidos como polímeros que contém cromóforos quimicamente incorporados na macromolécula (KRONGAUZ, 2003).

2.1.2 Mecanocromismo

A aplicação de força mecânica sobre um cromóforo pode mudar sua identidade química, interações intermoleculares ou orientação, alterando sua aparência ou cor e desta forma, ele pode ser útil como um sensor de dano ou fadiga apresentando uma indicação visual das áreas sob estresse no material (CORDIER et al., 2008; DAVIS et al., 2009; KINAMI; CRENSHAW; WEDER, 2006; POTISEK et al., 2007). Esta resposta pode aumentar a vida útil do material plástico e componentes relacionados, tomando as ações necessárias para a remoção do agente causador do estresse, oferecendo segurança e confiabilidade.

Os cromóforos com habilidade de apresentar mudança de cor em resposta à aplicação de força mecânica são categorizados como mecanóforos. Mudanças na cor ou fluorescência nestas moléculas acontecem devido à formação (CRENSHAW e WEDER, 2003; IKAWA; SHIGA; OKADA, 1997; YANG et al., 2001) ou quebra (CRENSHAW e WEDER, 2003, 2006; DONATI et al., 2008; KINAMI; CRENSHAW, WEDER, 2006; PUCCI; BERTOLDO, BRONCO, 2005) de excímeros, mudanças na conjugação, como isomerização *cis-trans* e alinhamento (HARMON e JACOBS, 1966; RUBNER, 1986), ou mudanças no estado da carga (AZZARONI et al., 2006). Rubner (1986),

por exemplo, demonstrou que mudanças na conformação e alinhamento, geradas pela aplicação de tensão sobre o poli(acetileno) afeta a absorvância e então, a mudança de cor da massa de polímero (RUBNER, 1986), e assim como outros autores (HICKENBOTH et al., 2007; POTISEK et al., 2007), provou que os produtos das reações mecanicamente induzidas devem ser diferentes dos produtos obtidos pela ativação fotoquímica, térmica ou eletromagnética.

A ativação mecanoquímica em estado sólido, ao contrário de quando se encontram em solução, possibilita a exploração e desenvolvimento de materiais poliméricos com mecanóforos incorporados. Na maioria das aplicações de interesse, é necessário que ocorra uma mudança de cor visível e com intensa absorvância para permitir a utilização do material em concentrações baixas (devido ao elevado custo das moléculas que apresentam propriedades mecanóforas) em relação à massa total do material polimérico. Conseqüentemente, a fluorescência não seria a melhor indicação pela sua complexidade de detecção (DAVIS, 2010).

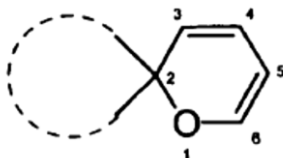
Como exemplo, o espiropirano apresenta-se como um cromóforo muito promissor para aplicações que utilizem o mecanocromismo, pois sua ativação mecanoquímica resulta na reação de abertura do anel em $6-\pi$ gerando um composto com grande intensidade de cor, potencialmente visível quando submetido ao estresse, inclusive em matrizes poliméricas em estado sólido.

2.2 ESPIROPIRANO

O termo espiropirano, do inglês *Spiropyran*, refere-se a classe de compostos que apresenta o *2H*-pirano com o carbono saturado (segundo carbono do anel) ligado a um segundo anel, geralmente heterocíclico (mas não necessariamente), de uma maneira espiro, isto é, um átomo de carbono comum aos dois anéis. A parte pirano do espiropirano, geralmente refere-se ao *2H*-1-benzopirano, também chamado de *2H*-cromeno (Figura 3). Os compostos partem de diferentes anéis heterocíclicos com nomes “A” e “B”, conectados ao mesmo carbono, denominado espirocarbono ou genericamente espiroátomo, sendo numerados com “x” para o heterociclo “A” e “y” para o heterociclo “B” e, desta forma, são corretamente nomeados “espiro (A-x,y’-B)”, com os nomes em ordem alfabética e o segundo nome carrega os números apostrofados. Comumente, ligado ao espirocarbono da parte pirano, encontra-se um grupo também heterocíclico, geralmente de natureza

indólica e, portanto, espiro(2*H*-1-benzopirano-2,2'-2*H*-indol), no entanto, o termo “indol espiropirano” é, informalmente, frequentemente usado para nomear o espiropirano pela facilidade no entendimento (CRANO e GUGLIELMETTI, 1999).

Figura 3 - Representação da estrutura do 2*H*-pirano, também chamado de 2*H*-cromeno, com o carbono 2, comum às duas metades da molécula final.



Fonte: Adaptado de Crano e Guglielmetti (1999)

A definição da nomenclatura discutida acima possibilita uma grande variedade de sistemas de anéis espiropiranos e um considerável número destes sistemas tem sido investigado e preparado para uso em diversas aplicações práticas. Desde a sua descoberta na década de 1950, tem sido foco de muitos estudos por suas propriedades fotocromicas e termocromicas (BROWN, 1971; GUGLIELMETTI, 2003) em solução e, mais recentemente em polímeros sólidos (SMETS, 1975) (DONATI et al., 2008; RADU e GUGLIELMETTI, 2009; SCHENDERLEIN, 2013; SMETS, 1975).

A coloração distinta de suas formas aberta e fechada permite a detecção visível da reatividade. Na sua forma fechada (Figura 3) as duas metades separadas pela ligação espiro C-O, são perpendiculares entre si e não estão em conjugação e desta forma, o espiropirano (SP) absorve principalmente na região UV. No entanto, submetido à radiação UV, calor e outros estímulos, a ligação espiro C-O se abre originando seu isômero, a forma merocianina (MC) (aberta e colorida), que absorve fortemente na região visível. A forma aberta é plana e possui uma conjugação maior, responsável pela mudança na absorção. O processo de fechamento do anel heterocíclico na junção espiro C-O é naturalmente reversível e a reação de deslocamento entre as duas formas isoméricas espiropirano e merocianina, pode ser repetida diversas vezes até a fadiga e completa falha do material devido à quebra da molécula por mecanismos tais como oxidação ou ataque de radicais.

O espiropirano destaca-se entre os diversos cromóforos principalmente pelo fato de seus dois isômeros possuírem propriedades

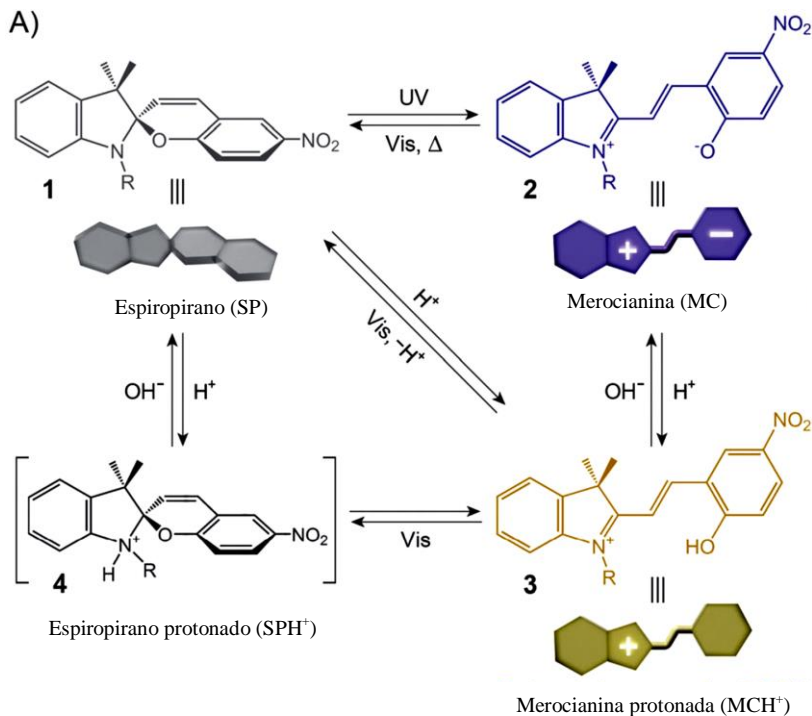
muito distintas e por responder a uma grande variedade de estímulos capazes de induzir à sua isomerização reversível.

2.2.1 Isomerização do Espiropirano

As fórmulas estruturais dos isômeros SP e MC são mostradas na Figura 4, nas estruturas 1 e 2 respectivamente, onde é possível observar que a molécula é composta por uma unidade indol na primeira metade e a outra metade um cromeno ou benzopirano, unidas por uma junção espiro, ou seja, por um único carbono comum às duas metades. O isômero SP com as duas metades orientadas perpendicularmente entre si apresenta no seu espectro de UV-Vis da sua forma fechada, duas transições localizadas. A banda localizada a em 272-296 nm é atribuída à transição eletrônica π - π^* da metade indol da molécula e outra banda correspondente à unidade cromeno ou benzopirano da molécula em 323-351 nm (MONIRUZZAMA; SABEY; FERNANDO, 2007).

A reação de abertura do anel na estrutura SP formando MC pelo mecanismo de fotocromismo tem sido extensivamente estudada e ocorre como resposta à irradiação com UV ($\lambda=365$ nm) da molécula de SP, originando o isômero MC em um mecanismo de primeira ordem. A reação começa com a ruptura da ligação espiro C-O resultando na forma bastante instável e efêmera *cis*-MC (Figura 4) (KRYSANOV e ALFIMOV, 1982) que rapidamente transforma-se em *trans*-MC (HENZL, 2006) pela rotação da ligação central C-C (IRIE; MENJU; HAYASHI, 1979). O processo inverso, a transformação de MC para SP com o fechamento do anel, ocorre espontaneamente, seguindo uma cinética de primeira ordem (WHELAN et al., 2010), e podendo ser acelerada com luz visível ou termicamente. Na Figura 4, ainda é representado o efeito do acidocromismo sobre a molécula do espiropirano.

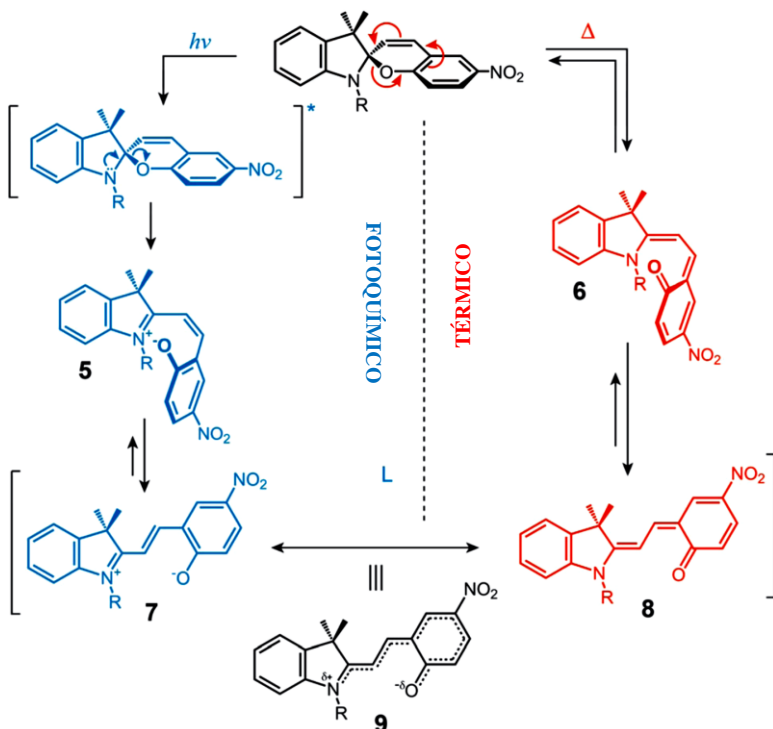
Figura 4 - Fotocromismo e acidocromismo do espiropirano. Transformação reversível entre os quatro estados: espiropirano (SP) **1**, merocianina (MC) **2**, merocianina protonada (MCH⁺) **3**, e espiropirano protonado (SPH⁺) **4**.



Fonte: Adaptado de Klajn (2014)

Independentemente do estímulo, a reação de abertura do anel pode ser representada tanto como a quebra heterolítica da ligação espiro C-O, quanto como uma abertura do anel por uma reação electrocíclica, uma reação pericíclica completamente estereoespecífica e ativada foto- ou termicamente, originando as formas ressonantes zwitteriônica e quinoidal (Composto 7 e 8, Figura 5) a forma MC é plana, possui uma maior conjugação π entre as metades indol e cromeno ou benzopirano e apresenta uma única banda de transição eletrônica deslocada para a região visível ($\lambda_{\text{max}}=550\text{-}600$ nm) na maioria dos solventes. A localização exata desta banda está relacionada à contribuição relativa das suas formas ressonantes (ROSARIO et al., 2003).

Figura 5 - Mecanismo de isomerização foto- e termoquímica do espiropirano. As formas zwitteriônica (7) e quinoidal (8) coexistem representadas pelo sistema (9) e este equilíbrio depende da configuração eletrônica, localização e tipo do grupo doador de elétrons e fatores do meio, tal como a polaridade do solvente.



Fonte: Adaptado de Klajn (2014)

Entre as propriedades que diferenciam as duas formas isoméricas, destaca-se primeiramente que, a formação do isômero MC aumenta consideravelmente o momento do dipolo em comparação à forma fechada, SP. Medidas realizadas por alguns autores (BLETZ et al., 2002; LEVITUS et al., 1997; SHEN et al., 2009) mostraram que enquanto o momento do dipolo elétrico da forma SP está em $\sim 4\text{-}6$ D, na forma MC esta carga muda drasticamente para $\sim 14\text{-}18$ D.

Posteriormente, outra propriedade estudada (PANAIOTOV et al., 1991; VILANOVE et al., 1983;) é a de que os isômeros SP e MC exibem diferenças estruturais, uma vez que, a forma SP ocupa menos volume que seu isômero MC. Esta diferença foi observada pelo aumento da pressão na superfície de monocamadas densamente empacotadas de poli(metilmetacrilato) (PMMA) com SP covalentemente incorporado, após a aplicação de irradiação UV e o fenômeno é reversível quando cessada a irradiação.

Outra diferença entre as duas formas isoméricas é que a MC tem caráter mais básico que o SP e sua protonação origina a MCH^+ (Figura 4, composto 3), com banda característica em 420 nm. Porém, a forma protonada da MC, MCH^+ possui um caráter muito ácido, $pK_a=2,25$, especialmente quando comparada ao seu progenitor, 4-nitrofenol ($pK_a=7,15$). Isto é atribuído a uma forte estabilização do ânion fenolato e a forma ressonante quinoidal (Figura 5 - Mecanismo de isomerização foto- e termoquímica do espiropirano. As formas zwitteriônica (7) e quinoidal (8) coexistem representadas pelo sistema (9) e este equilíbrio depende da configuração eletrônica, localização e tipo do grupo doador de elétrons e fatores do meio, tal como a polaridade do solvente.composto 8) pela conjugação dos elétrons dentro da molécula, reduzindo a basicidade e favorecendo a forma desprotonada da MC (Figura 4, composto 2). O baixo valor do pK_a da MCH^+ também é devido ao grupo NO_2 , retirador de elétrons, localizado na posição para em relação ao grupo fenólico OH. É importante ressaltar que a espécie MCH^+ é restrita e seu pK_a muitas vezes não é preciso pela forma de imobilização do sistema espiropirano e, portanto, trata-se de uma medida sistema-dependente (KLAJN, 2014).

Dentre todas as diferenças, o principal destaque é o fato do isômero SP ser transparente na região da luz visível enquanto a forma MC absorve fortemente em $\lambda_{max}=550-600$ nm, apresentando uma cor azul-rosa. Outra grande diferença está na emissão, enquanto o SP não apresenta emissão forte, a abertura do anel dando origem à forma MC, revela uma intensa banda de emissão em $\lambda_{max} \approx 650$ nm (CHEN; ZENG, WU, 2010), reversível com o fechamento do anel e formando novamente o SP.

Todas estas características entre os isômeros SP e MC tornam esta molécula exclusiva com a peculiaridade única de reagir a múltiplos estímulos. Além do fotocromismo, descrito acima, diversos estudos comprovaram que a isomerização reversível do espiropirano é ativada por uma gama de estímulos externos, tais como: temperatura

(termocromismo), polaridade do solvente (solvatocromismo) (MINKIN, 2004), pH (acidocromismo) (RAYMO e GIORDANI, 2001; WOJTYK et al., 2007), potencial redox (eletrocromismo) (WAGNER, 2011), íons metálicos (LENOBLE e BECKER, 1986) e por fim, força mecânica (mecanocromismo) (LENHARDT et al., 2011).

A reação de isomerização em resposta aos estímulos apresenta-se simplesmente dispersando-o em uma matriz polimérica, e vários exemplos baseados nesta associação não covalente, são apresentados na literatura (MORRAL e STELLACCI, 2012; PUCCI; BERTOLDO e BRONCO, 2005; SETARO et al., 2012; WEDER, 2011). No entanto, para obtenção de um material dinâmico e ao mesmo tempo resistente, que ofereça controle de suas propriedades, atendendo às necessidades da aplicação deste composto em materiais sólidos em situações mais hostis, faz-se necessário associar a molécula do espiropirano covalentemente à matriz polimérica. Materiais e sistemas que servem de suporte para a associação covalente do espiropirano já estudados, conforme citado por Klajn (2014), em seu minucioso trabalho de revisão sobre o espiropirano já foram estudados, que incluem biomacromoléculas, nanopartículas inorgânicas, superfícies sólidas e cadeias de polímeros, como será mostrado a seguir.

2.2.2 Benefícios de Ligar o SP Covalentemente à Matriz Polimérica

Em geral, o método usado para obtenção de materiais poliméricos funcionalizados com sistemas optomecanofóricos é a dispersão das moléculas destes sistemas em uma matriz polimérica. A seleção do cromóforo neste caso baseia-se na sua solubilidade no polímero e as limitações físicas que possam existir, como por exemplo, o fato de que a maioria dos casos requer uma absorção de luz no UV para visualizar a mudança de cor ou emissão. Pucci; Bertoldo; Bronco (2005) incorporaram o bis(benzoxazolil)estilbeno (BBS) em polipropileno e um cromóforo do tipo perileno em polietileno (DONATI et al., 2008) para obter materiais poliméricos que mudam a cor quando estão sob deformação mecânica. Weder (2011) também usou a técnica de incorporar unidades de cromóforo na matriz polimérica e, para isso, derivados do ciano-oligo(*p*-fenileno vinileno) funcionalizado, conhecido como ciano-OPV, foram dispersados em polietileno (CRENSHAW e WEDER, 2003), poliésteres (KINAMI; CRENSHAW; WEDER, 2006) e poliuretanos (CRENSHAW e WEDER, 2003). O processo de fusão seguido de rápido resfriamento levou à formação e agregação de excímeros de ciano-OPV fotoluminescentes, que sob estresse e

irradiação UV, romperam-se acompanhados de uma mudança de emissão no espectro do polímero.

Uma segunda estratégia utilizada para obtenção de materiais poliméricos cromogênicos é a associação de compostos com propriedades cromogênicas covalentemente à cadeia do polímero. Alguns destes compostos orgânicos são particularmente interessantes para este método, pois sua molécula exibe o comportamento de mudança de cor devido ao rompimento de uma de suas ligações e mudança na conformação. Como exemplo, a aplicação de luz, calor ou tensão mecânica sobre o espiropirano induz à quebra da ligação espiro carbono-oxigênio e a isomerização que segue gera um composto conjugado colorido (TIPIKIN, 2001). Hickenboth et al. (2007), pioneiramente demonstrou que a aplicação de força mecânica sobre o benzociclobuteno ligado covalentemente ao centro da cadeia do polímero promove a abertura do ciclobuteno seletivamente promovendo uma isomerização (HICKENBOTH et al., 2007) e subsequentemente outros trabalhos também exploraram esta característica (KERSEY; YOUNT; CRAIG, 2006; KUSHNER et al., 2007; PAULUSSE e SIJBESMA, 2006).

Os cromóforos citados nestes dois últimos exemplos têm em comum a reação de abertura do anel quando submetidos ao estímulo externo. Segundo Beiermann (2013), as reações de abertura de estruturas cíclicas presentes no cromóforo ocorrem quando a ativação é acompanhada por mudanças favoráveis tais como, mudança de cor (POTISEK et al. 2007), formação de radicais (LENHARDT; BLACK; CRAIG, 2009) e liberação de ácidos (DIESENDRUCK et al., 2010). Estes cromóforos, que abrem o anel da sua estrutura são os únicos que apresentam atividade mecanoquímica, por exemplo, em polímeros no estado sólido (DAVIS et al., 2009; DIESENDRUCK et al., 2010; LENHARDT; BLACK; CRAIG, 2009; LENHARDT et al., 2011; POTISEK et al., 2007;).

A associação covalente do SP à matriz polimérica oferece numerosas vantagens em relação à dispersão da molécula. O efeito imediato impede que a molécula de SP seja separada das cadeias poliméricas que compõem o sistema, análogo a uma lixiviação. Outra vantagem da associação covalente é a prevenção ou inibição de outras interações moleculares indesejadas tais como a agregação da MC. A MC possui uma tendência a agregar, predominantemente por interações dipolo-dipolo, formando uma espécie de “empacotamento” que pode ocorrer de duas formas: com as moléculas em paralelo (cabeça-cauda) ou antiparalelo (lado-a-lado) (KRONGAUZ e GOLDBURT, 1978;

SEKI; ICHIMURA; ANDO, 1988; UZNANSKI, 2000), e ainda, formar complexos com unidades de SP (RADU et al., 2009). Sendo assim, o isômero MC fica estabilizado, retardando ou bloqueando totalmente a reversibilidade da reação de volta à forma fechada SP. Portanto, a manutenção das moléculas agregadas pela ligação covalente com a cadeia do polímero é importante no contexto da isomerização reversível em ambas as direções.

Outra grande vantagem desta associação está no aumento da resistência à fadiga (degradação gradual com o aumento do número de ciclos de SP-MC e MC-SP). Em um estudo publicado por Klajn (2014) comparou-se a fotodegradação de moléculas de SP movendo-se livremente em uma solução com moléculas associadas covalentemente à matriz polimérica sob as mesmas condições de irradiação. Foi mostrado que 10 ciclos de reação degradaram 55 % das moléculas livres, enquanto apenas 21 % das moléculas ligadas à matriz sofreram degradação (RADU et al., 2009). Em outro exemplo, 50 ciclos de reação causaram a degradação de 40 % das moléculas de SP associadas ao polímero em partículas de poliestireno com 2 μm (SCARMAGNANI et al., 2008), comparado com 50 % das moléculas dispersadas em solução após apenas 13 ciclos de reação (LI et al., 2004).

A cadeia do polímero ou uma partícula, que servem de suporte onde a molécula de SP está ligada, geralmente tem um efeito muito maior sobre a reação reversível SP-MC do que o solvente, observado para o caso de polímeros em solução (ACHILLEOS e VAMVAKAKI, 2010). Isso ocorre porque, o suporte interfere nas propriedades do cromóforo, atuando como um amortecedor, estabilizando a molécula contra as mudanças do meio (solvente). Ainda, o suporte pode afetar a cinética de isomerização, geralmente no sentido de diminuir a cinética de descoloração, que é o fechamento do anel para retornar à forma SP (IRIE; MENJU; HAYASHI, 1979).

2.2.3 Polímeros Funcionalizados com SP

Vários estudos sobre a associação do SP em polímeros vêm sendo desenvolvidos, tanto na polimerização partindo do monômero unindo-se à molécula de SP funcionalizada, e neste caso, o SP encontra compatibilidade com uma série de condições de polimerização, quanto na graftização das moléculas de SP em cadeias de polímero pré-formadas. Klajn (2014) apresentou em seu artigo de revisão sobre o espiropirano as diversas formas ou possibilidades de associações do SP a polímeros. Segundo o autor, a técnica de graftização tem sido usada

para funcionalizar vários polímeros, como o PTFE (politetrafluoroetileno) (ACHILLEOS e VAMVAKAKI, 2010), polianilina (BARDAVID et al., 2011), poliacrilatos (POTISEK et al., 2007, SHEN et al. 2009), polissulfonas (WARSHAWSKY et al., 1995), polifosfazenos (ALLCOCK e KIM, 1991) e Pluronic® (OH et al., 2012).

Copolímeros randômicos ligados à molécula de SP são preparados geralmente via iniciador AIBN por polimerização radicalar para terminações em alquenos como os metacrilatos (MISTRY; PATEL; PATEL, 1997; SU et al., 2006; MONIRUZZAMAN; FERNANDO, BELLAMY, 2006; SCHENDERLEIN et al., 2013), ou em reações de polimerização por policondensação (NAKAO et al., 1996), enquanto que, para polímeros de blocos a polimerização radicalar por transferência de elétrons (ATRP - *Atom Transfer Radical Polymerization*) (LEE et al., 2007; ACHILLEOS e VAMVAKAKI, 2010) e a polimerização por transferência de cadeia por adição/fragmentação reversível (RAFT - *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*) (LI et al., 2010; GURAGAIN et al., 2012) mostram-se mais promissoras.

A incorporação do SP bifuncionalizado em polímeros, com precisamente apenas uma molécula cromófora por unidade de cadeia polimérica, tem sido menos encontrada. Neste caso, a molécula do SP bifuncionalizada serve como iniciador da polimerização e, portanto, a cadeia do polímero cresce a partir das suas duas extremidades por métodos de polimerização controlada como a polimerização radicalar viva por transferência de elétrons (SET-LRP - *Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization*) (PERCEC, 2006; POTISEK et al., 2007) e a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP - *Atom Transfer Radical Polymerization*) (BEIERMANN et al., 2011).

Quando a incorporação da molécula na cadeia polimérica não se restringe a apenas uma unidade por cadeia, vários métodos de polimerização por policondensação são empregados com sucesso, incluindo a poliesterificação (SMETS e DE BLAUWE, 1974, O'BRYAN; WONG; McELHANON, 2010) e a policondensação de diol-diisocianato (LEE et al., 2010). A adição do SP nas extremidades da cadeia do polímero é obtida por reações de substituição nucleofílica envolvendo as moléculas de SP e cadeias do polímero pré-formado (MOUREY; NOH; YU, 1984; DAVIS, 2010) via ATRP usando o SP monofuncionalizado como iniciador (NAKAHARA et al., 2012).

2.2.4 Fotocontrole das Propriedades Mecânicas dos Polímeros

Quando a molécula do SP é ligada à cadeia do polímero nos dois lados da ligação espiro C-O, isto é, nos anéis indol e cromeno, o processo de isomerização está associado a uma mudança em uma grande estrutura e não apenas à molécula do SP individualmente, como efeito das mudanças macroscópicas sofridas pelo polímero. Este fenômeno foi primeiramente estudado por Smets (1975), que preparou copolímeros de poliéster elastômero (T_g -15 °C) e observou uma contração de 2 % em filmes finos contendo 1 % em mol de unidades de SP (SMETS e DE BLAUWE, 1974, SMETS, 1975) e que após ter sido estocado no escuro, voltou ao tamanho inicial. Este processo foi repetido diversas vezes e foi sugerido que era devido à entropia das moléculas, uma vez que a forma plana da MC permitia maior mobilidade entre as cadeias e um maior “empacotamento” (SMETS; BRAEKEN; IRIE, 1978).

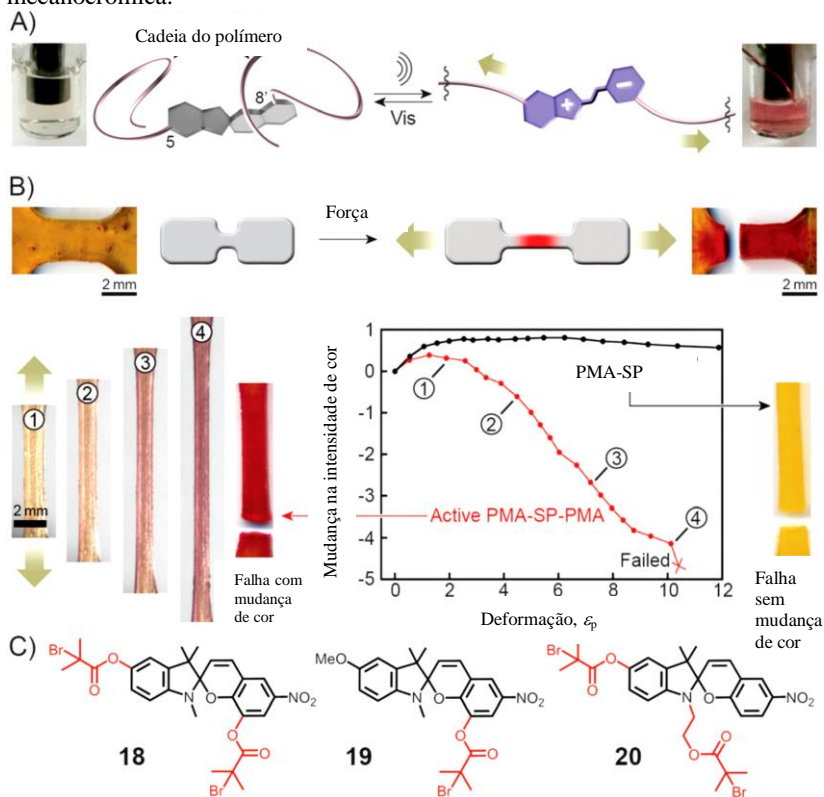
Três décadas mais tarde, a possibilidade de induzir a abertura do anel do SP pela aplicação de força mecânica em polímeros com moléculas de SP covalentemente incorporadas em suas cadeias, foi profundamente explorada (BEIERMANN et al., 2012; DAVIS et al., 2009; LEE et al., 2010; LEE et al., 2013; KINGSBURY et al., 2011; POTISEK et al., 2007). Esta investigação iniciou com a preparação do PMA (poliacrilato de metila) com M_w 170 kDa, tendo precisamente 1 molécula de SP por unidade de cadeia, posicionado exatamente no centro que, comprovadamente é a posição que sofre o maior estresse durante a alongação da cadeia (Figura 6 A) (POTISEK et al., 2007). A ligação das cadeias foi precisamente direcionada aos carbonos 5' e 8 da molécula de SP, que sugerem que a distância entre estes dois pontos é maior e, portanto, transmitem mais eficientemente a força para a ligação espiro C-O, causando a ruptura. A exposição do polímero com SP em solução de acetonitrila ao ultrassom transformou a solução transparente em colorida (rosa/lilás), indicando a reação SP→MC e, quando exposta à luz visível, reversivelmente tornava-se transparente. Este efeito não foi observado quando a molécula de SP foi ligada no fim da cadeia do polímero, ou seja, quando apenas um dos lados da molécula foi funcionalizado (Figura 6 C, estrutura 19) (MOUREY; NO; YU; 1984), indicando que a reação de isomerização foi causada exclusivamente pela ação mecânica do ultrassom e não por outros estímulos, como exemplo, a temperatura resultante da agitação das moléculas.

O mesmo poliacrilato de metila elastômero, preparado via polimerização SET-LRP, com o SP bifuncionalizado sendo iniciador da polimerização, foi moldado em forma de “dog bones” e submetido à

tração tornando-se colorido (vermelho), uma indicação de que a reação mecanoquímica de abertura do anel realmente ocorreu (Figura 6 C estrutura 18). No processo de preparação do polímero bifuncionalizado o crescimento da cadeia do polímero ocorreu igualmente nos dois lados opostos da molécula de SP e com isso ela fica posicionada precisamente no centro desta cadeia. Experimentos conduzidos da mesma forma, porém, com polímeros obtidos do SP com funcionalização do carbono ao lado da ligação espiro C-O ou do nitrogênio (Figura 6 C, estrutura 20) também vizinho à ligação espiro C-O, não apresentaram mudança de cor quando submetidos à tração indicando que a posição em que a cadeia do polímero está ligada a molécula do SP é primordial para transmissão de força suficiente para a quebra da ligação espiro C-O.

É importante ressaltar que em todos os estudos apresentados a máxima intensidade de cor surge imediatamente antes da ruptura ou falha do material no mais elevado nível de tensão, indicando possíveis usos desses materiais em detecção e mapeamento de estresse mecânico antes da falha catastrófica (por exemplo, cordas usadas em escalada, pontes, etc.) (DAVIS et al., 2009; O'BRYAN; WONG; MCELHANON, 2010).

Figura 6 – Sistema cromogênico espiropirano. (A) efeito do ultrassom sobre a cor da solução de espiropirano bifuncionalizado polimerizado com PMA (PMA-SP-PMA; preparado usando precursor 18 em (C)). (B) Efeito da tensão sobre o polímero PMA-SP-PMA e alteração da cor, comparação com o polímero com espiropirano monofuncionalizado (19) que apresenta falha sem alteração da cor (gráfico e amostra à direita-amarela). (C) fórmulas estruturais de diferentes espiropiranos estudados, onde a molécula 18 apresenta propriedade mecanocrômica.



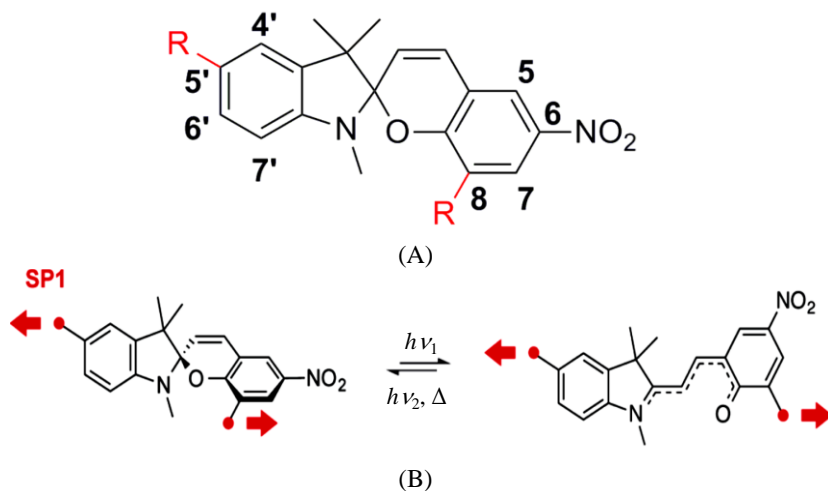
Fonte: Adaptado de Klajn (2014)

2.3 ESPIROPIRANO BIFUNCIONALIZADO COM GRUPOS ÁLCOOL

Em polímeros sólidos, a natureza da cadeia determina as propriedades físicas tais como a T_g , o módulo de elasticidade, a movimentação e deslizamento entre os arranjos das cadeias. Por estas razões, os grupos funcionais ligados à molécula do cromóforo, que permitem ancorar uma grande variedade de tipos de polímeros e diferentes massas molares são o foco da síntese do cromóforo (DAVIS, 2010).

Os grupos fenol ou álcool são interessantes como pontos de ligação com a cadeia do polímero, pois podem reagir diretamente com o monômero ou serem funcionalizados com ácidos halogenados gerando uma variedade de ésteres funcionalizados. Por exemplo, a reação direta com isocianato permite a síntese do poliuretano termoplástico (TPU). O poliuretano (PU) apresenta vantagens em diversos aspectos em relação ao poli(metil metacrilato) (PMMA) ou ao poli(metil acrilato) (PMA), estudados anteriormente por Potisek et al. (2007) ligados ao cromóforo espiropirano. O poliuretano é elástico como o PMA com uma T_g abaixo da temperatura ambiente, porém é capaz de retornar à condição inicial mais rápida e completamente. Já o PMMA é tão rígido que quebra antes da ativação da reação, porém em determinadas condições (altas temperaturas e deformações por cisalhamento), o PMMA linear e *cross-linked* podem apresentar grandes deformações antes da falha.

Figura 7 - Estrutura do espiropirano (A) com R em vermelho onde serão anexados os grupos funcionais para posterior polimerização e (B) abertura do anel heterocíclico da forma SP para formar o seu isômero MC.



Fonte: Autor

A síntese do SP bifuncionalizado com α -bromo éster, descrita por Potisek et al. (2007), serviu como material de apoio para obtenção do SP bifuncionalizado e foi adaptada e otimizada para funcionalização com grupos álcoois, conforme descrito detalhadamente nas etapas do Capítulo 3. Primeiramente, são preparadas as duas metades da molécula, e em uma última etapa são unidas para obtenção do SP bifuncionalizado. A incorporação dos grupos álcool à molécula acontece antes da união das duas metades. O cromóforo SP é bifuncionalizado nos carbonos 8 da metade benzopirano e 5' da metade indol (Figura 7 A) com grupos funcionais hidroxila, para sua posterior incorporação na matriz polimérica do poliuretano para estudos das características termo- e fotocromicas deste material.

2.4 POLIURETANO (PU)

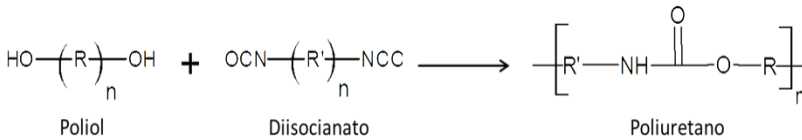
Em 1849, a ação do isocianato foi descoberta por Charles-Adolphe Wurtz, um dos primeiros químicos a reagir isocianatos alifáticos com compostos hidroxilados obtendo uretanas (SERVES, 2007). Mais tarde, Otto Bayer, em 1937, utilizando-se deste legado, desenvolveram os poliuretanos, reagendo um diisocianato com glicóis, o que resultou em uma reação de poliadicação (VILAR, 2008).

Desde então, tem sido explorada a reação entre o isocianato com qualquer composto que tenha um hidrogênio ativo, como álcoois simples ou aminas, principalmente, para formação do grupo uretano, que dá origem ao nome e à formação do PU. Por vezes, o grupo uretano representa apenas uma pequena porcentagem das ligações presentes na molécula de um PU e em termos de efeitos físicos e químicos, poliéteres e poliésteres são muito mais representativos nas ligações de um PU (SAUNDERS e SLOCOMBE, 1948).

Os PUs são polímeros versáteis devido à grande variedade de grupos constitutivos e à sua polimerização controlada, o que o torna adaptável ao processo e composição para a obtenção de materiais para as mais diversas aplicações que vão desde diversos tipos de espumas (rígidas e flexíveis), recobrimentos, adesivos, selantes, elastômeros a implantes cirúrgicos (COGNARD, 2005). Esta diversidade é devida ao fato do PU conter grupamentos aromáticos, alifáticos, amidas, ésteres, ureia, éteres, entre outros. Além dos grupamentos que compõem os monômeros utilizados, as diferentes características químicas e físicas também são obtidas pela adição de outros compostos que atuam como catalizadores da reação, agentes de expansão e reticulação, agentes extensores de cadeia, surfactantes e aditivos. Portanto, na síntese do PU, tanto a escolha dos reagentes como a proporção entre eles são responsáveis pela alta flexibilidade e características específicas, colocando-o como polímero sintético de alto desempenho no mercado mundial destes produtos (VILAR, 2008).

A Figura 8, apresenta a reação de poliadição entre diisocianatos e polióis para a formação do PU, onde um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é adicionado ao nitrogênio. A ocorrência de estereoidimpedimento tanto no grupo isocianato quanto no composto com hidrogênio ativo provoca diminuição na reatividade (LIMA, 2007).

Figura 8 - Reação de formação de poliuretano através da reação entre um poliol e um diisocianato.



Fonte: Adaptado de Saunders e Frisch (1987)

A síntese do PU pode ocorrer em uma ou em duas etapas. O método em uma etapa envolve a mistura de todos os reagentes no sistema ao mesmo tempo e com isso o isocianato fica livre para reagir com o diol, extensores de cadeia e outros aditivos, resultando em um polímero sem controle de segmentos rígidos.

No método de polimerização do PU em duas etapas há uma pré-reação de um diisocianato e um diol de massa molar entre 1000-4000 g/mol, para formação de um produto intermediário denominado pré-polímero com uma concentração de grupos NCO mais baixa (aproximadamente 3 % a 10 % da massa) em uma primeira etapa. Na segunda etapa, o pré-polímero já formado reage com um extensor de cadeia, quando houver, e continua a formação da cadeia a partir do diol e isocianatos presentes ou novamente adicionados ao sistema, permitindo o crescimento das cadeias para produzir o polímero final (VILAR, 2011).

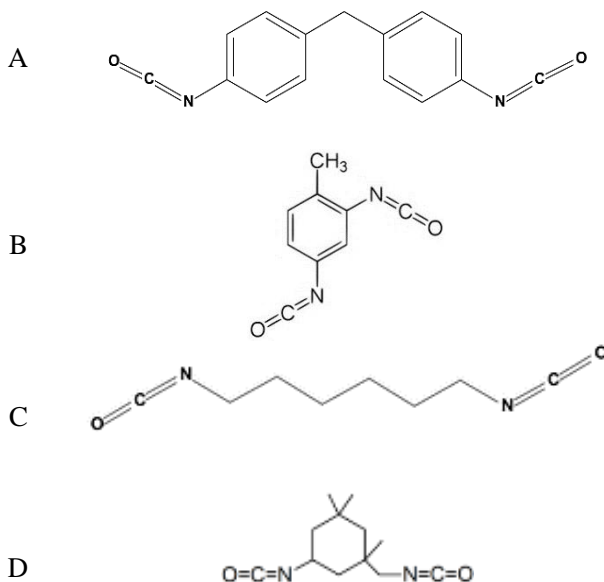
A estrutura do isocianato tem grande influência no aumento ou diminuição da sua reatividade, assim como as propriedades mecânicas obtidas estão diretamente relacionadas à combinação dos constituintes das cadeias poliméricas, razão molar NCO/OH, adição de extensor de cadeia e a presença ou não de solventes na síntese (DELPECH e COUTINHO, 2000; LIGABUE et al., 2000; MAAFI et al., 2010). A presença de segmentos flexíveis na estrutura, referentes ao poliol, conferem características elastoméricas ao polímero dando maior flexibilidade ao PU, enquanto os segmentos rígidos se devem ao isocianato e ao extensor da cadeia e conferem propriedades como dureza e resistência (MAAFI et al., 2010). Assim, as propriedades finais de um PU são dependentes da natureza, das características físicas e químicas destes constituintes assim como do método de obtenção destes.

2.4.1 Isocianato

O isocianato é o produto da reação de uma amina com fosgênio. Atualmente, existem diversos tipos de isocianatos, incluindo os aromáticos que são os mais utilizados na produção de poliuretano nos dias de hoje. Os isocianatos reagem vigorosamente com aminas, álcoois e ácidos carboxílicos.

A partir de 1930, os trabalhos simultâneos de Caruthers (SAUNDERS e FRISCH, 1987) nos Estados Unidos e de Otto (BAYER, 1947) na Alemanha, revolucionaram e levaram ao desenvolvimento de polímeros baseados em diisocianatos e triisocianatos, mais pronunciadamente duas moléculas, o metileno-fenil diisocianato (MDI) (Figura 9 A) em sua forma monomérica e polimérica e o tolueno diisocianato (TDI) (Figura 9 B) e seus isômeros. De maneira geral, o TDI produz poliuretanos mais flexíveis e o MDI gera poliuretanos mais rígidos (THOMSON, 2005).

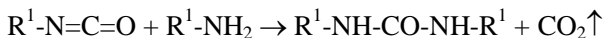
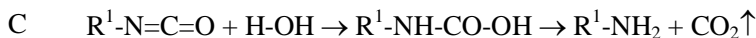
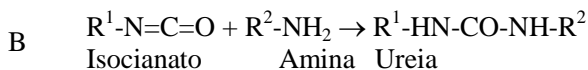
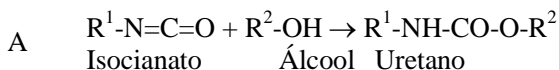
Figura 9 - Fórmula estrutural dos isocianato: a) MDI, b) TDI, c) HDI e d) IPDI.



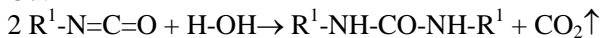
Fonte: Autor

As reações de formação do poliuretano acontecem, à maneira mais simples, à temperatura ambiente e sem o uso de catalisadores (Figura 10 A). Os isocianatos também reagem com aminas em temperaturas de 0 - 25 °C produzindo ureia (Figura 10 B) e em geral, isocianatos em uma forte afinidade com água, o que os torna difíceis de ser estocados e esta reação é indesejável em muitas das aplicações. A reação entre o isocianato e a água gera um composto instável, ácido carbâmico, com decomposição instantânea em amina primária e dióxido de carbono, concomitantemente com a formação de ureia, conforme ilustrado na Figura 10 C.

Figura 10 - a) Reação de formação do composto uretano, b) reação de formação de ureia e c) reação do isocianato com água. R¹ e R² significam um grupo aromático ou arila:



Ou:



Fonte: Autor

Os isocianatos alifáticos são representados principalmente pelo HDI (hexametileno diisocianato) e pelo IPDI (isoforono diisocianato) (Figura 9 C e 9 D respectivamente), que são bastante empregados especialmente por serem incolores ao contrário dos isocianatos aromáticos que possuem cor amarela. Os isocianatos alifáticos são menos reativos do que os aromáticos uma vez que eles não possuem o efeito ativador do anel aromático no grupo NCO (COGNARD, 2005). Substituintes volumosos próximos do sítio de reação diminuem a velocidade de reação. Assim os grupos NCO do IPDI que são ligados a átomos de carbono primário e secundário, possuem reatividades diferentes. Os isocianatos mais comumente utilizados na obtenção do poliuretano são o MDI e TDI. O TDI (Figura 109 B) normalmente é

fornecido como uma mistura dos seus isômeros 2,4- e 2,6-tolueno diisocianato (THOMSON, 2005).

O (MDI) (Figura 9 A) em suas diferentes configurações, são os isocianatos mais consumidos pelo mercado de PU. Inicialmente o MDI foi desenvolvido para utilização nas aplicações em que a volatilidade do TDI causa problemas devido à toxicidade e consequente problema de higiene do trabalho na indústria. O MDI é produzido a partir da nitração do benzeno formando nitrobenzeno, que é então hidrogenado formando anilina. A condensação da anilina com formaldeído, catalisada pelo ácido clorídrico, forma uma mistura de difenilmetanodianilinas (MDAs) contendo diferentes isômeros com dois ou mais anéis aromáticos. Posteriormente é feita fosgenação das MDAs formando o MDI cru que é formado por uma mistura de isocianatos multi-anéis aromáticos (SAUNDERS e SLOCOMBE, 1948 e COGNARD, 2005).

O isômero 4,4-MDI puro ou monomérico, simétrico e possui funcionalidade 2, isto é, 2 grupos reativos simétricos por molécula (Figura 10 A) e é isolado da mistura de isômeros obtidos no processo de formação por destilação. A parte deixada para trás na destilação é chamada MDI polimérico ou cru e é comercializado, em diferentes formas, para produção de PUs (THOMSON, 2005). Este MDI possui funcionalidade média entre 2.1 e 3, são líquidos e uma mistura dos isômeros 2,4- e 4,4-MDI e de outros isocianatos com polianéis (COGNARD, 2005).

O MDI puro ou monomérico (isômero 4,4'-MDI), à temperatura ambiente é um sólido branco ou levemente amarelado, com ponto de fusão de 38 °C, porém, apresenta tendência de formar dímero insolúvel quando estocado acima de 40 °C. Este fato levou ao desenvolvimento de MDIs puros modificados que são líquidos à temperatura ambiente e apresentam pouca tendência a dimerizar. Os MDIs, com alto teor dos isômeros monoméricos *orto* e *para*, como é o caso do MDI 50 OP, apresentam alta estabilidade durante a estocagem e não apresentam o comportamento de cristalizar à temperatura ambiente (VILAR, 2011).

Frente a inúmeras possibilidades, neste trabalho limitamos a discussão ao uso dos isocianatos PAPI 27, e o ISONATE 50 OP, ambos fornecidos pela Dow Química e amplamente comercializados. O primeiro, PAPI 27 é também denominado MDI cru, comercialmente é conhecido como PAPI ® MDI polimérico, possui uma coloração amarela e é uma mistura de isocianatos com poli anéis aromáticos e maior teor de grupamento isocianato por molécula, com funcionalidade acima de 3,0, sugerindo a formação de um polímero reticulado. O segundo, MDI Isonate 50 OP, diferentemente do primeiro, é um MDI

puro, somente composto pelos isômeros da molécula de difenilmetano diisocianato (MDI), com elevada transparência e funcionalidade 2,0, essencial para a formação de um polímero linear associado a um diálcool. A escolha destes foi motivada pela abrangência em termos de propriedades que os PUs resultantes podem oferecer, podendo-se compará-las e desta forma sugerir aplicações.

2.4.2 Polióis

O termo polioliol abrange uma grande variedade os compostos contendo grupos hidroxilas, capazes de reagir com os isocianatos para formar os PUs. Normalmente, os polióis que dão origem às espumas flexíveis e elastômeros possuem massa molecular entre 1000 e 6000 e funcionalidade entre 1,8 e 3,0. Polióis de cadeia curta, com massa molecular entre 250 e 1000, com alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados nas espumas rígidas e nas tintas de alto desempenho. Os polióis poliéteres são os mais utilizados e normalmente são derivados do poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis, são os chamados PPG. Estes, são os polióis mais utilizados na fabricação de PUs. Outros polióis poliéteres são o poli(óxido de tetra metileno) glicol (PTMEG ou PTHF) utilizados em fibras e elastômeros de PU de alto desempenho e os polióis poliméricos usados em espumas flexíveis de alta resiliência (HR). Existem também os polióis poliésteres, que podem ser alifáticos, utilizados em aplicações de alto desempenho, ou aromáticos, usados em espumas rígidas. Há ainda os polióis obtidos de óleos naturais, o polibutadieno líquido hidroxilado, etc. (THOMSON, 2005; SERVE, 2007; VILAR 2011).

Enquanto o isocianato forma os segmentos rígidos do PU, o polioliol é responsável pelas características de tenacidade e flexibilidade do polímero. Um balanço entre esses dois componentes possibilita prever as propriedades físicas e químicas do produto final (THOMSON, 2005).

Os polióis mais simples usados na síntese dos PUs são os glicóis como o 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol que, por possuírem baixa massa molar resultam em segmentos poliméricos mais rígidos devido à alta concentração de grupos uretânicos por unidade de cadeia do polímero (VILAR, 2008). PUs mais macios, elásticos e flexíveis são obtidos quando segmentos de polietilenoglicol bifuncionais lineares (dióis lineares), normalmente chamados de polióis poliéter, são usados nas ligações uretânicas. Para obtenção de PUs flexíveis são também

empregados geralmente os polióis poliésteres alifáticos que são poliadipatos de dióis e são obtidos através da reação de um glicol como etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol, com ácido adípico. O aumento do tamanho da cadeia do diol resulta em maior estabilidade hidrolítica e flexibilidade e redução da polaridade e da temperatura de transição vítrea do PU final (COGNARD, 2005).

O polietilenoglicol com massa molar 400, conhecido como PEG 400 e dois isocianatos, comercialmente conhecidos por PAPI 27 e ISONATE 50OP, foram empregados para obtenção de dois diferentes PUs, como descrito a seguir.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, exceto quando indicado, foram obtidos de fornecedores comerciais e usados sem purificação prévia. As reações conduzidas em atmosfera de nitrogênio ou argônio (Ar) foram indicadas e toda a vidraria foi seca em estufa aquecida antes do uso. Para a síntese do espiropirano (SP) bifuncionalizado, os reagentes 2,3-dihidroxibenzaldeído e cloridrato de (4-metoxi) fenil hidrazina, precursores da formação das metades indol e benzopirano foram adquiridos da TCI (*Tokyo Chemical Industry*) com os seguintes códigos, TCI – M0637 e TCI – D1478, respectivamente. As sínteses orgânicas foram realizadas no laboratório Polissol, sala 305, do Departamento de Química da UFSC.

Para a obtenção do PU com o SP sintetizado incorporado, foi utilizado PEG 400 como polioliol, adquirido da *Sigma-Aldrich* e os isocianatos foram gentilmente cedidos pela empresa Dow Chemical S/A, sob os códigos PAPI 27 e ISONATE 50 OP, utilizados na forma como são comercialmente oferecidos. Os isocianatos utilizados neste trabalho tem funcionalidade de 3,5 para o PAPI 27 e 2 para o ISONATE 50OP, ou seja, possui 3,5 e 2 grupos isocianato por molécula respectivamente. Um maior número de grupos isocianato por molécula significa uma maior reatividade por disponibilizar mais grupos funcionais para reagir com os grupos hidroxila do PEG 400.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese do Espiropirano Bifuncionalizado

A síntese do espiropirano hidroxilado nas suas extremidades é descrita completamente na rota sintética para obtenção da molécula do espiropirano bifuncionalizada e dos compostos precursores, apresentada na Figura 16. Convencionou-se, para melhor entendimento da sequência de reações, separar a rota em três etapas. Na primeira etapa, é descrita a obtenção da metade *indol* (composto **3**) e a metade benzopirano (composto **7**) da molécula é descrita em uma segunda etapa. A terceira etapa da síntese descreve a junção das metades obtidas nas duas primeiras etapas para formação da molécula final do SP

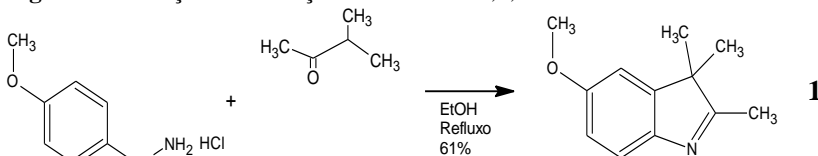
(composto **8**). Os produtos de cada reação foram caracterizados e os resultados, quando possível, comparados aos dispostos na literatura por Davis (2010) e Potisek et al. (2007).

Para caracterização, na síntese do cromóforo espiropirano bifuncionalizado, foram utilizados instrumentos da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, sendo eles o espectrômetro de ^1H RMN 400 MHz, modelo NMR AS 400, Varian, espectrofotômetro de FTIR, modelo FTLA 2000, ABB. O programa utilizado para visualizar os espectros de FTIR e RMN de ^1H foi ACD Labs, versão 6.0. Os espectros de RMN foram referenciados pelos sinais do próton residual do solvente. As constantes de acoplamento (J) foram dadas em Hertz (Hz), os padrões de desdobramento foram designados como *s* (simpleto), *d* (duplete), *t* (triplete) ou *dd* (duplo duplete).

3.2.2 Preparação da Metade Indol da Molécula de Espiropirano

3.2.2.1 Síntese do 5-metoxi-2,3,3-trimetil-3H-indol (**1**)

Figura 11 - Reação de formação do 5-metoxi-2,3,3-trimetil-3H-indol



Fonte: Autor

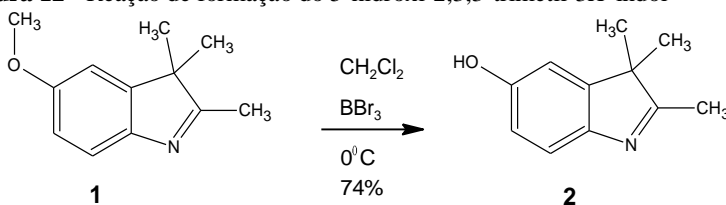
Em um balão de 50 mL de fundo redondo foram adicionados, cloridrato de (4-metoxi) fenil hidrazina (TCI M0637) (2,0 g, 11,5 mmol) e metil isopropil cetona (MIK) (1,26 mL, 11,5 mmol), em 20 mL de etanol seco (EtOH). Esta solução foi então colocada em refluxo ($\sim 78^\circ\text{C}$) por 5 h em atmosfera de argônio, para então, obter a reação de ciclização com a hidrazina. Ao final das 5 h de refluxo, a solução foi colocada em um rotaevaporador para eliminar o solvente e com o resíduo restante do processo foi preparada uma pastilha de sílica. Em uma coluna cromatográfica utilizou-se sílica gel como fase estacionária (0,063-0,2 mesh) e uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila em uma proporção de 1:3, como eluente. O produto apresentou um fator de retenção (R_f) de aproximadamente 0,75. Para garantir a retirada de toda a água residual, em acréscimo ao procedimento encontrado na literatura para esta reação (POTISEK, 2007), as frações do produto coletadas foram unidas e secas em um mesmo recipiente e foi adicionado MgSO_4

anidro, em seguida filtrada por gravidade e finalmente colocada em rotaevaporador, originando 1,3 g de um produto alaranjado (61 % de rendimento) (Figura 11).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm): 7,41 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,82 (*s*, 1H), 6,8 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 3,81 (*s*, 3H), 2,23 (*s*, 3H), 1,27 (*s*, 6H).

3.2.2.2 Síntese do 5-hidroxi-2,3,3-trimetil-3H-indol (2)

Figura 12 - Reação de formação do 5-hidroxi-2,3,3-trimetil-3H-indol



Fonte: Autor

Em um balão fundo redondo de 50 mL contendo 10 mL de CH_2Cl_2 seco e resfriado a 0°C , adicionou-se o 5-metoxi-2,3,3-trimetil-3H-indol (0,77 g, 4,0 mmol), produto da reação descrita no item anterior. Paralelamente, uma solução contendo BBr_3 (1,06 mL, 0,011 mol) em 10 mL de CH_2Cl_2 seco e resfriada, foi preparada. Em seguida, esta solução de BBr_3 foi lentamente adicionada sobre a solução anterior mantendo a mistura em banho de gelo. Depois do fim da adição, a solução foi colocada em atmosfera de argônio com agitação magnética por 24 h para reagir completamente promovendo a demetilação no composto **1**. Ao término da reação a solução passou de uma cor inicialmente alaranjada para marrom. Adicionaram-se cautelosamente 100 mL de água destilada e o pH foi ajustado para próximo de 7 com adição de Na_2CO_3 . Em seguida, foi adicionado CH_2Cl_2 (3×100 mL) para extrair o produto da reação e, para eliminar completamente a água residual, foi adicionado MgSO_4 anidro. Após a filtração para retirada do MgSO_4 , o solvente foi então rotaevaporado.

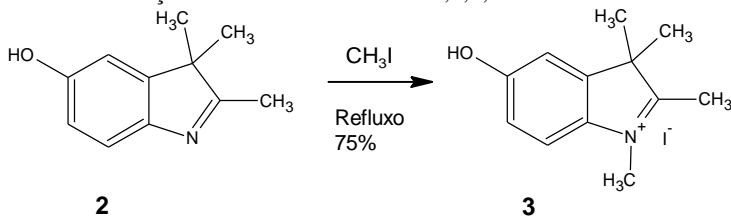
Para a purificação, realizou-se uma coluna cromatográfica utilizando como eluente a mistura de *n*-hexano/acetato de etila (1:3) e o produto apresentou $R_f=0,4$. As frações de produto coletadas na cromatografia foram unidas em um mesmo béquer, a água foi eliminada com adição de MgSO_4 anidro com posterior filtração e finalmente rotaevaporadas. O produto obtido foi um sólido marrom com 74 % de

rendimento (0,53 g) (Figura 12). Valores estes, mais satisfatórios do que os resultados encontrados na literatura para a purificação dos produtos desta reação, apresentados por Potisek et al. (2007), que sugere como eluente da coluna cromatográfica, uma solução de 5% MeOH/CH₂Cl₂.

RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ/ppm): 7,31 (*d*, *J* = 8,2 Hz, 1H), 6,82 (*d*, *J* = 2,4 Hz 1H), 6,76 (*dd*, *J* = 2,4 Hz e *J* = 8,2 Hz, 1H), 2,25 (*s*, 3H), 1,27 (*s*, 6H). IV: (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3416 (O–H), 3051, 3024, 2967, 2928, 2841, 2690, 1592, 1462, 1386, 1360, 1293, 1201, 1060, 817.

3.2.2.3 Síntese do iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3H-indol (3)

Figura 13 - Formação do Iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3H-indol



Fonte: Autor

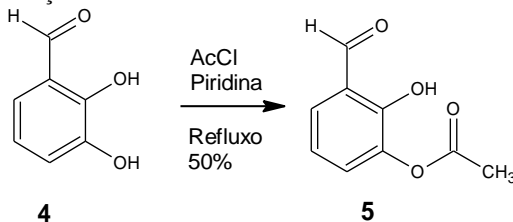
Em um balão de fundo redondo de 25 mL contendo 5 mL de etanol seco, foram adicionados o 5-hidroxi-2,3,3-trimetil-3H-indol (0,434 g, 2,5 mmol), produto da reação acima descrita e iodeto de metila (10 mL, 0,16 mol), uma reação de iodação. A mistura foi submetida ao refluxo (78°C) por 20 h em atmosfera de argônio. Ao término do refluxo, a solução foi rotaevaporada e o sólido formado recristalizado em etanol e, em seguida filtrado lavando-se com *n*-hexano. O produto obtido apresentou a forma de cristais marrons com 75 % de rendimento (0,59 g) (Figura 13). Diferentemente do procedimento sugerido na literatura (POTISEK, 2007), onde após o refluxo o produto é lavado com benzeno, filtrado e recristalizado com etanol quente e os cristais obtidos são filtrados com éter dietílico, no entanto, com um rendimento de apenas 64% (Figura 13).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz, δ/ppm): 10,25 (*s*, 1H, OH), 7,67 (*d*, *J* = 8,9 Hz, 1H), 7,11 (*d*, *J* = 2,4 Hz, 1H), 6,93 (*dd*, *J* = 2,4 Hz e *J* = 8,9 Hz, 1H), 3,88 (*s*, 3H), 2,65 (*s*, 3H), 1,45 (*s*, 6H). IV (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3422 (O–H), 3234, 3130, 2969, 2928, 1613, 1478, 1446, 1282, 1217, 821.

3.2.3 Preparação da Metade Benzopirano da Molécula do Espiropirano

3.2.3.1 Síntese do 3-acetoxi-2-hidroxi-benzaldeído (5)

Figura 14 - Formação do 3-acetoxi-2-hidroxi-benzaldeído

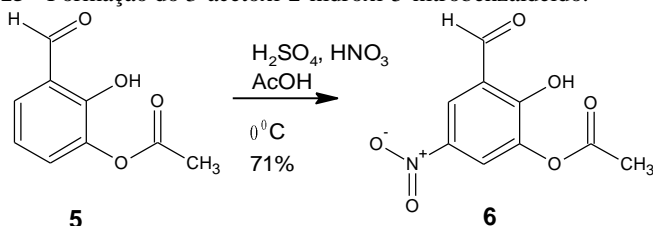


Fonte: Autor

Em um balão de 50 mL com fundo redondo contendo diclorometano foram adicionados cloreto de acetila (AcCl) (0,933 mL, 0,0134 mol) e piridina (1,2 mL, 0,0149 mol), ao reagente 2,3-dihidroxibenzaldeído (TCI-D1478) (2,0 g, 14,9 mmol). Esta reação de acetilação é necessária para orientar a entrada do grupo funcional nitro na posição *para* em relação à hidroxila, descrita na próxima etapa. Esta mistura foi submetida ao refluxo (50°C) por 3 h. Após o término do refluxo, aguardou-se até a solução retornar a temperatura ambiente e então foi adicionada uma solução de HCl 0,1 mol até pH 3. Em seguida, o produto da reação foi extraído da solução com CH₂Cl₂ (3 × 100 mL), retirou-se a água residual com MgSO₄ anidro, e este foi posteriormente separado por filtração do solvente que então, foi evaporado e recuperado. O produto da evaporação foi recristalizado com *n*-hexano e obteve-se um sólido branco com um rendimento de 50 % (1,3 g) (Figura 14).

RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ/ppm): 11,12 (*s*, 1H, OH), 9,91 (*s*, 1H, aldeído), 7,48 (*d*, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,32 (*d*, *J* = 8,21, 1H), 7,02 (*t*, *J* = 7,8 Hz, 1H), 2,35 (*s*, 3H, CH₃). IV (KBr, ν_{max}/cm⁻¹): 3424 (O-H), 2881, 1762, 1660, 1458, 1403, 1370, 1276, 1193, 715, também confirma a formação do composto, conforme apresentado no Apêndice G.

3.2.3.2 Síntese do 3-acetoxi-2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (6)

Figura 15 - Formação do 3-acetoxi-2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído.**Fonte:** Autor

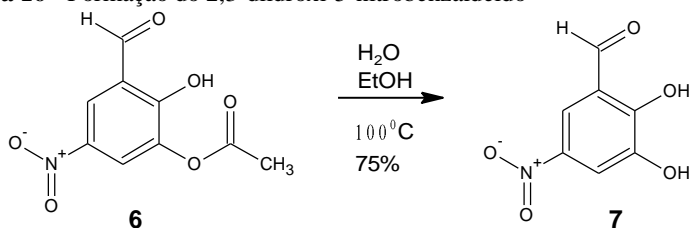
Em um béquer com capacidade de 100 mL foi colocado o produto obtido na síntese descrita no item anterior, o 3-acetoxi-2-hidroxi-benzaldeído (0,45 g, 2,5 mmol) dissolvido em 4,5 mL de ácido acético e esta mistura foi mantida resfriada em banho de gelo. Paralelamente, em outro béquer foram misturados ácido nítrico (0,9 mL, 12,9 mmol) e ácido sulfúrico (0,45 mL, 8,0 mmol), também mantido em banho de gelo. A solução de ácido nítrico/sulfúrico foi gotejada lentamente sobre a solução de 3-acetoxi-2-hidroxi-benzaldeído, para efetivar a reação de nitração do composto **5**, observando-se a manutenção da temperatura abaixo de 5 °C, uma vez que a temperatura tende a aumentar pelo efeito exotérmico da reação. Ao término do gotejamento, a mistura permaneceu em banho de gelo com agitação magnética por mais 30 min. Ainda em banho de gelo adicionaram-se 80 mL de água destilada e filtrou-se lavando com éter etílico. O produto obtido na filtração foi recristalizado em acetato de etila, originando 0,4 g de cristais brancos (71 % de rendimento) (

Figura 15).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz, δ/ppm): 10,31 (*s*, 1H, aldeído), 8,5 (*d*, *J* = 2,9 Hz, 1H), 8,33 (*d*, *J* = 2,9 Hz, 1H), 2,32 (*s*, 3H, CH₃). IV (KBr, ν_{max}/cm⁻¹): 3420 (O-H), 3098, 2894, 1780, 1656, 1537, 1523, 1344, 1303, 1258, 1191, 717.

3.2.3.3 Síntese do 2,3-diidrox-5-nitrobenzaldeído (7)

Figura 16 - Formação do 2,3-diidrox-5-nitrobenzaldeído



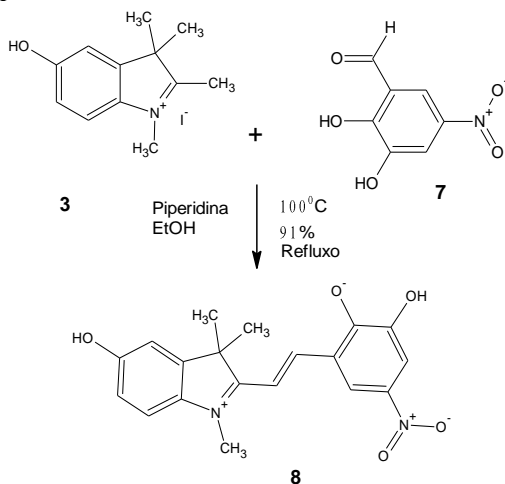
Fonte: Autor

Em um balão de 250 mL de fundo redondo contendo 10 mL de água destilada e 10 mL de etanol (EtOH), foi adicionado o 3-acetoxy-2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (0,358 g, 15,9 mmol), produto da reação citada no item anterior, e 3 gotas de ácido acético para atuar como catalisador da reação. Esta solução ficou reagindo, mantida sob refluxo por 4 h e depois de retornar à temperatura ambiente, o balão com a mistura em reação foi mantido sob refrigeração a 5 °C por 12 horas, garantindo a desacetilação do composto **6**. Após este período, adicionaram-se 200 mL de água destilada gelada e a solução foi então filtrada para a retirada do precipitado formado. O filtrado (sólido) foi recristalizado utilizando-se uma mistura de acetato de etila/éter etílico (1:1) resultando na formação de cristais do tipo agulha com um rendimento de 75 % (0,22 g) (Figura 16).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz, δ/ppm): 11,16 (*s*, 2H, OH), 10,29 (*s*, 1H, Aldeído), 7,98 (*d*, *J* = 2,8 Hz, 1 H), 7,77 (*d*, *J* = 2,8 Hz, 1 H). IV (KBr, ν_{max}/cm⁻¹): 3375 e 3275 (O-H), 3087, 2922, 2853, 1666, 1521, 1458, 1360, 1348, 1272, 1185, 744.

3.2.4 Síntese do Espiropirano: 1',3',3'-Trimetil-6-Nitroespiro[2H-1-Benzopirano-2,2'-Indol]-5',8-Diol (8)

Figura 17 - Formação do 1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[2H-1-benzopirano-2,2'-indol]-5',8-diol



Fonte: Autor

Em um balão de 50 mL de fundo redondo foram adicionados 2,3-dihidroxi-5-nitrobenzaldeído (400 mg, 1,26 mmol), piperidina (0,25 mL, 2,52 mol) e iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3H-indol (231 mg, 1,26 mol) em 10 mL de metanol. A mistura foi submetida ao refluxo por 5 h. Após o término do refluxo a solução foi resfriada à temperatura ambiente e então o sólido foi filtrado e lavado com *n*-hexano. Obteve-se como produto um sólido escuro (408 mg, rendimento de 91 %) (Figura 17), sendo o espiropirano funcionalizado com OH nos carbonos 5' e 8 na sua forma aberta, merocianina (MC) (Figura 17). Enquanto que, a rota descrita por Potisek, et al, 2007, o procedimento continua após o refluxo, com a adição dos reagentes trietilamina e brometo de 2-bromoetilpropionil em THF para obter o espiropirano funcionalizado com bromo ésteres, que não é realizada para o objetivo proposto nesta tese.

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ /ppm): 8,56 (*d*, $J = 2,4$ Hz, 1H), 8,32 (*d*, $J = 16,4$ Hz, 1H), 7,79 (*d*, $J = 16,4$ Hz, 1H), 7,74 (*d*, $J = 2,4$ Hz, 1H), 7,72 (*d*, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,18 (*d*, $J = 2,4$ Hz, 1H), 6,99 (*d*, J

= 8,98 Hz, 1H), 4,08 (s, 3H), 1,70 (s, 6H), que é mais detalhadamente apresentada e discutida na Figura 21, respectivamente.

3.2.5 Síntese do Poliuretano com a Molécula de Espiropirano Incorporada

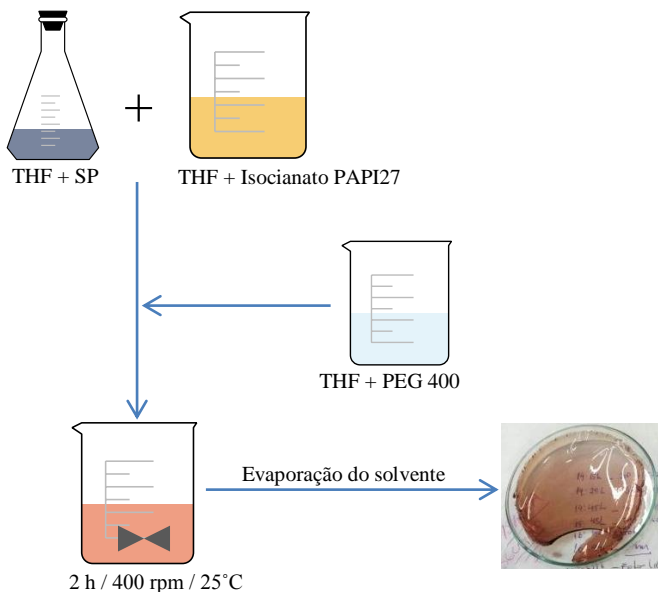
As reações de polimerização do PU com o SP sintetizado incorporado foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos e Polimerização – LCP do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC e no Laboratório Químico da UNOCHAPECÓ.

a) Síntese do poliuretano com o MDI PAPI 27 (Reticulado)

Para a síntese deste polímero foi utilizado como base para os cálculos uma relação mássica poliol:diisocianato de 1:1 (poliol PEG 400:MD: PAPI 27). Inicialmente em um béquer com capacidade de 25 mL, preparou-se uma solução de 1,25 mg do espiropirano (SP), composto **8**, e 10 mL de THF mantido em agitação durante 20 min à temperatura ambiente, em agitador magnético. Paralelamente, preparou-se uma solução de 4 g de isocianato, MDI PAPI 27, em 20 mL de THF, em um béquer com capacidade de 50 mL, completamente fechado em agitador magnético. Após 20 min, a solução de SP foi adicionada à solução de isocianato e mantida em agitação por 30 min.

Paralelamente, em um béquer com capacidade de 50 mL foram dissolvidos 5 g de PEG 400 em 20 mL de THF. Após 30 min, essa solução foi adicionada à primeira em um reator com atmosfera de N₂ a fim de evitar o contato da solução com a umidade presente no ar e com isso impedir as reações secundárias principalmente com o isocianato e deixou-se reagir por 3 h. Esta reação foi conduzida à temperatura ambiente sem o uso de catalisador ou qualquer outro aditivo, conforme ilustrado simplificado na Figura 18.

Figura 18 - Esquema da reação da síntese do poliuretano reticulado.



Fonte: Autor

Após o término da reação, a mistura foi colocada em placas de Petri em uma capela com exaustão, para a completa evaporação do solvente, cobertas com folha de alumínio perfurada para permitir a saída do solvente e impedir a incidência de luz. O produto obtido nesse processo foi um filme sólido flexível com a cor lilás-marrom e espessuras entre 200 a 600 μm .

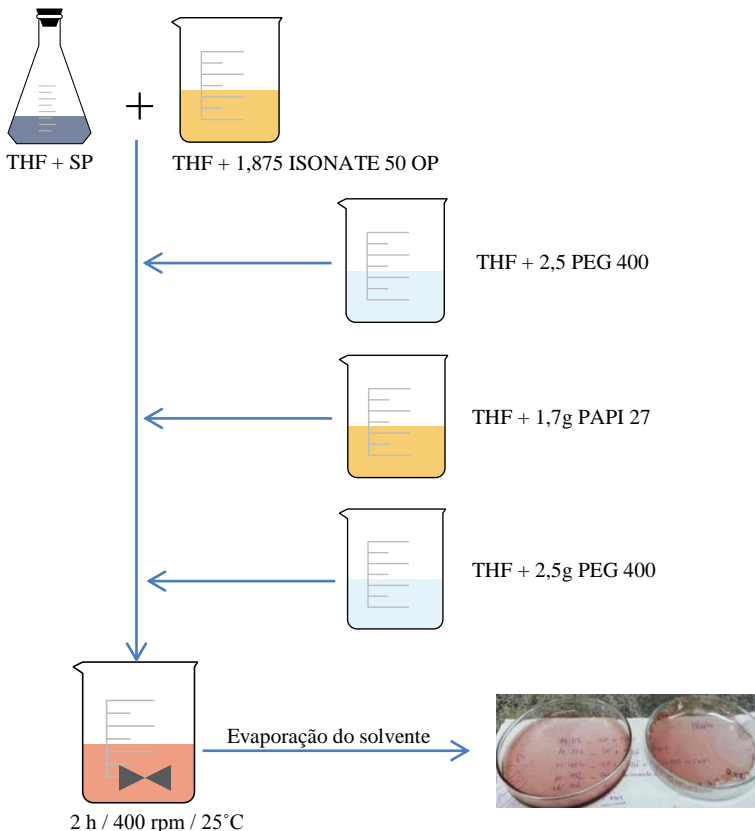
b) Síntese do poliuretano com os MDIs ISONATE 500P e PAPI 27 (Linear)

Para a síntese deste polímero foi utilizada uma relação mássica de 1:1 entre PEG 400 e diisocianato, sendo que para os diisocianatos MDIs uma razão mássica de 0,6:0,4 (ISONATE 500P:PAPI 27) foi utilizada, sendo assim a matriz polimérica de poliuretano apresentou-se 60 % linear e 40 % reticulada. Foram realizadas misturas com diferentes proporções entre os isocianato, variando de 0 a 90% para cada um deles na mistura. O polímero resultante para cada proporção foi avaliado e o que apresentou melhores características físicas (60% ISONATE 500P e 40% PAPI 27) foi selecionado para o estudo. A utilização do ISONATE 500P, para obter um polímero totalmente linear não é possível por que

sem o isocianato PAPI 27 o filme não solidifica. Da mesma forma, quando utilizamos apenas o PAPI 27, o filme fica extremamente rígido.

Para síntese do polímero primeiramente em um béquer com capacidade de 25 mL, preparou-se uma solução de 1,25 mg de espiropirano e 10 mL de THF, deixada em agitação durante 20 min à temperatura ambiente, em agitador magnético a 400 rpm. Em seguida adicionou-se à solução de espiropirano em uma solução de 1,875 g de ISONATE 500P, dissolvido em 10 mL de THF e deixado em reação por 30 min, que permitirá priorizar a construção dos segmentos lineares da cadeia. Em seguida, adicionaram-se 2,5 g de PEG 400, deixando reagir por uma hora. Em seguida, a solução do MDI PAPI 27 foi adicionada, e deixada reagir por 30 min e em seguida foram adicionados os 2,5 g restantes de PEG 400, deixando a reação em agitação por mais 2 h em atmosfera de N_2 a 25 °C e com isso, a reticulação é permitida somente após os segmentos lineares terem sido formados. O esquema simplificado da síntese desta reação pode ser visto na Figura 19.

Figura 19 - Esquema da reação de polimerização de poliuretano linear.



Fonte: Autor

Ao final da reação, a mistura foi colocada em placas de Petri e seguiu para secagem conforme já mencionado anteriormente. O produto obtido neste processo foi um filme viscoso, de cor lilás transparente conforme pode ser observado na Figura 18 acima.

3.2.5.1 Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar a composição química do polímero e em especial, identificar o teor de NCO livre oriundo do processo de polimerização e possíveis diferenças entre amostras com o cromóforo espiropirano nas

suas duas conformações (forma aberta e fechada), foi utilizada a técnica de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier em equipamento da marca SHIMADZU, modelo IR Prestige 21, utilizando a técnica de análise por ATR (*Attenuated Total Reflectance*) e o programa ACD Labs, versão 6.0, foi utilizado para análise dos resultados.

3.2.5.2 Ensaios de fotocromismo e termocromismo

O comportamento fotocromico do polímero foi avaliado em câmara de luz visível, montada para este ensaio. Esta câmara, com medidas de 1,20 m de largura, 1,20 m de altura e 0,8 m profundidade, com paredes opacas que impedem a passagem de luz externa, inclusive na porta frontal, conta com uma lâmpada de luz visível branca, marca *Philips*, modelo 9290011486, potência de 6,5 W, tensão de 100 - 240 V, 50/60 Hz, corrente elétrica de 75 mA, fator de potência $FP > 0,9$, temperatura da cor 6500 K e fluxo luminoso de 600 lumen. Esta lâmpada foi posicionada a uma distância de 60 cm da amostra. Dentro da câmara, foi posicionada uma chapa de aquecimento para o ensaio do teste de termocromismo. A temperatura da chapa foi mantida em 90 ± 20 °C, a qual foi monitorada de duas formas, com um termômetro imerso em um béquer com água sobre a chapa e com um termostato, com programação de temperatura, diretamente em contato com a chapa.

As amostras foram colocadas primeiramente na chapa de aquecimento e aquecidas até 90 °C, até que a cor alterasse completamente para lilás. Em seguida, as amostras foram retiradas da chapa e colocadas sob o suporte da lâmpada, que foi então ligada. As amostras ficaram expostas até mudança total da cor para amarelo/transparente. Neste momento, as amostras foram colocadas novamente na chapa, e assim sucessivamente até que não houvesse mais mudança de cor visível ao olho humano.

3.2.5.4 Ensaios mecânicos

As características mecânicas do polímero foram avaliadas utilizando dinamômetro universal de ensaios, marca INSTRON, modelo 5565 do Laboratório de Pesquisa e Controle de Qualidade da empresa Videplast Indústria de Embalagens Ltda., seguindo a norma técnica para este ensaio ASTM D882-10 com velocidade constante de 500 mm/min, distância entre garras de 20 mm e largura do corpo de prova de 25,4 mm. As espessuras dos corpos de prova foram medidas com micrômetro

manual digital e acondicionamento prévio das amostras durante as 24 h anteriores ao teste na sala onde são realizados os ensaios com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade de 50 ± 5 %.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A síntese do espiropirano hidroxilado nas suas extremidades, foi realizada em três etapas. A primeira se refere à obtenção da metade *indol* (composto **3**) e a segunda trata da obtenção da metade benzopirano (composto **7**) da molécula. E por fim, a terceira fase descreve a junção das duas metades obtidas nas primeiras etapas para formação do composto **8**. A rota sintética total para obtenção dos compostos precursores e, finalmente, a molécula do espiropirano bifuncionalizada é apresentada na Figura 20, a seguir. Os produtos das reações foram caracterizados por técnicas de espectrometria de RMN de ^1H e FTIR e os resultados destas análises, quando possível, foram comparados aos obtidos na literatura por Davis (2010) e Potisek et al. (2007).

Desde que a incorporação de um sistema cromogênico como o SP, de maneira covalente, à cadeia do polímero foi conhecida (KLAJN, 2014), diversas formas de associação do cromóforo em polímeros foram desenvolvidas, com diferentes técnicas de polimerização para atender aos objetivos específicos.

Primeiramente investigada por Tipikin (2001), o SP, já bastante conhecido pelo termo- e fotocromismo, apresentou atividade mecanocrômica quando macerado. Mais tarde, esta propriedade foi estudada por Davis (2010) e Potisek et al. (2007), em trabalhos correlacionados, que apresentaram a síntese do espiropirano bifuncionalizado com hidroxilas e α -bromo éster e metacrilóil ésteres para incorporação desta molécula em cadeias de PMMA, PMA e poliéster em estudo do mecanocromismo através do uso de ultrassom nestes materiais.

A síntese para funcionalização do SP estudada pelos autores supracitados contemplava a inclusão de grupos funcionais em diferentes posições de ambos os lados da molécula a fim de obter o melhor resultado na associação com a cadeia do polímero e na capacidade de apresentar o efeito mecanocrômico. As posições 5'e 8 na molécula apresentaram-se como as mais efetivas para atividade do SP e portanto, esta síntese serviu de inspiração para a síntese apresentada neste trabalho, porém foram necessárias adaptações nos métodos e técnicas nas diferentes etapas da síntese, influenciando especialmente no tocante aos rendimentos obtidos, purificação dos produtos e praticidade das técnicas, tornando a síntese exclusiva para o propósito. Para a incorporação do SP na cadeia do PU, o SP foi sintetizado e funcionalizado com hidroxilas nos carbonos 5'e 8 da molécula através

de uma rota sintética modificada e adaptada com base na rota proposta por Davis (2010).

Os métodos utilizados para a síntese dos dois PU, linear e reticulado, através do uso de dois isocianatos oferecidos comercialmente, resultaram em polímeros com propriedades termo- e fotocromicas pela incorporação do cromóforo SP funcionalizado em suas cadeias, exclusivamente desenvolvidos nesta tese.

4.1 SÍNTESE DO ESPIROPIRANO BIFUNCIONALIZADO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Partindo do cloridrato de (4-metoxi)fenil-hidrazina (TCI M0637) obtida comercialmente, reagindo com metil-isopropil-cetona (MIK) em refluxo com etanol seco, uma reação de ciclização com a hidrazina da molécula inicial para formar o anel heterocíclico do composto **1**, 5-metoxi-2,3,3-trimetil-3*H*-indol resultante. Este composto reagiu com BBr₃ em diclorometano na temperatura de 0 °C para a remoção da metila (demetilação), sendo substituída pelo H formando a hidroxila e, portanto, obteve-se o composto **2**, 5-hidroxi-2,3,3-trimetil-3*H*-indol. Finalmente, uma reação de iodação com iodeto de metila em etanol para obtenção do composto **3**, com rendimento de 75 %.

Os compostos do **4** - **7** foram sintetizados de acordo com a rota apresentada e em todas as etapas os produtos obtidos foram analisados em RMN de ¹H e FTIR. Primeiramente, o 2,3-dihidroxi-benzaldeído (TCI-D1478) foi acetilado, uma reação de acetilação para incorporação do grupo acetila resultando no composto 3-acetoxi-2-hidroxi-benzaldeído (**5**), com isso o composto fica protegido para a nitração e orienta a entrada do grupo nitro da reação seguinte, na posição do carbono 5 desta molécula, originando o composto 3-acetoxi-2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído, composto **6**. A última fase desta etapa é a desacetilação, a saída do grupo acetila incorporado inicialmente, substituído por uma hidroxila através da reação com etanol em meio ácido, resultando no 2,3-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (**7**), com 89 % de rendimento.

Uma condensação dos compostos iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indol (**3**), e 2,3-dihidroxi-nitrobenzaldeído (**7**), em refluxo com metanol por 5 h formou o espiropirano, composto **8**, na forma de um sólido marrom escuro após a filtração. A estrutura é apresentada na Figura 20 com mais detalhes, onde apenas a forma isômerica aberta, correspondendo a merocianina é visualizada, o rendimento foi de 91 %.

As duas formas isoméricas (aberta e fechada) podem ser formadas pela síntese proposta, no entanto, na análise de ^1H RMN, somente a forma aberta é possível de ser distinguida, por necessitar de meio ácido para obtenção do resultado da análise, o que favorece a forma merocianina (MC).

O composto final obtido e os compostos intermediários foram comparados, quando possível, aos resultados obtidos em cada etapa da síntese proposta na literatura por Potisek et al. (2007). Todos os compostos foram devidamente caracterizados por FTIR e RMN de ^1H e os resultados destas análises encontram-se nos Apêndices. Os resultados da caracterização do composto **8**, o SP bifuncionalizado na forma aberta, merocianina, produto final da síntese, são apresentados e discutidos a seguir.

Figura 20 - Rota sintética completa para preparação da molécula de espiropirano funcionalizada com OH nas duas extremidades. Cada coluna corresponde a uma etapa da síntese e a terceira etapa é a reação final de junção dos produtos.

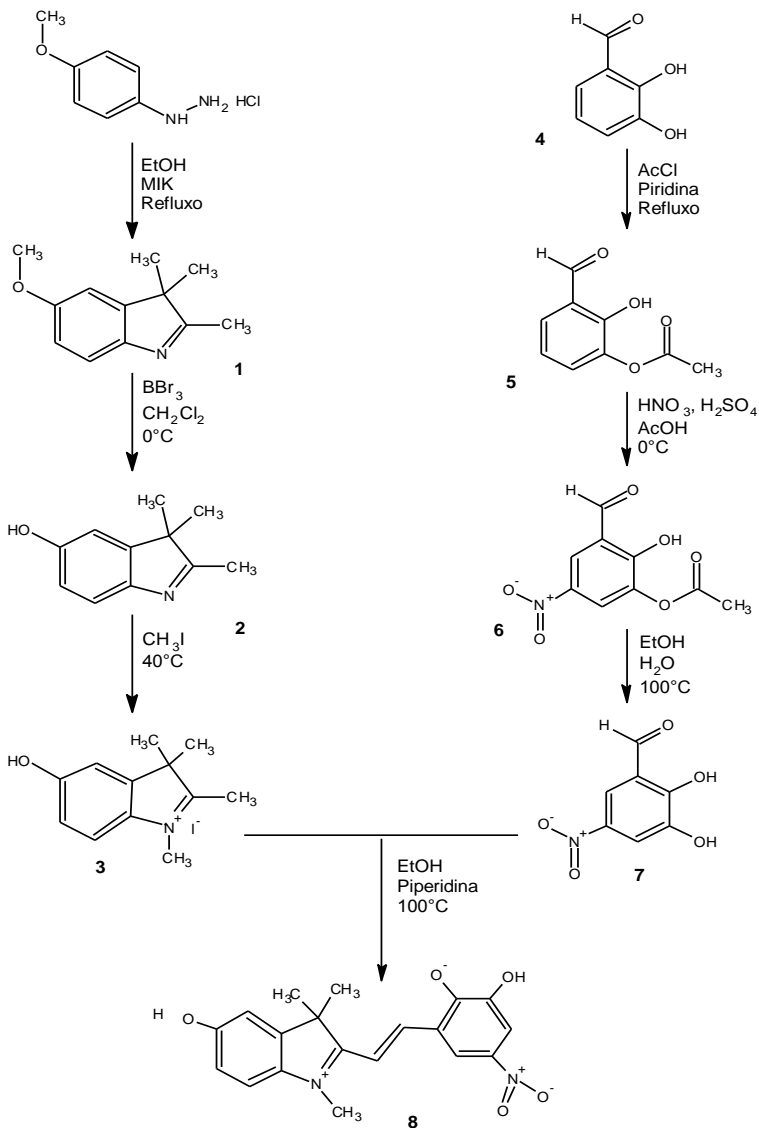
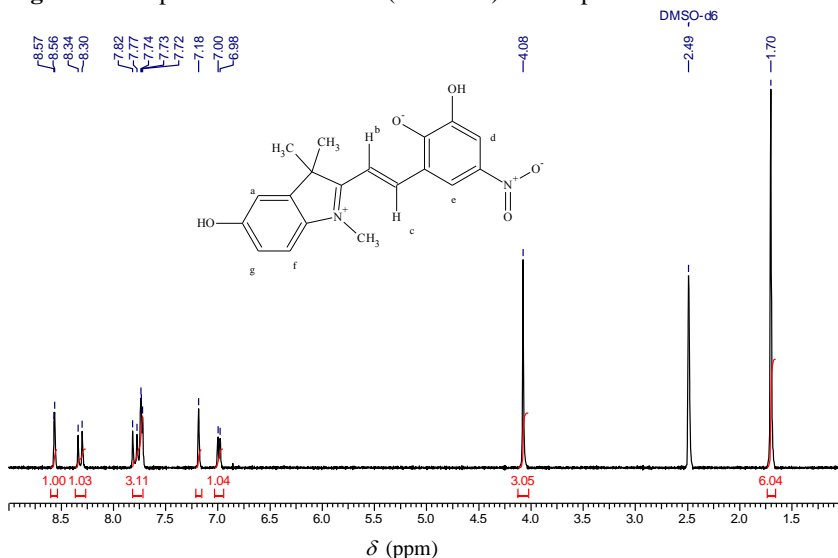


Figura 21 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do composto **8**.



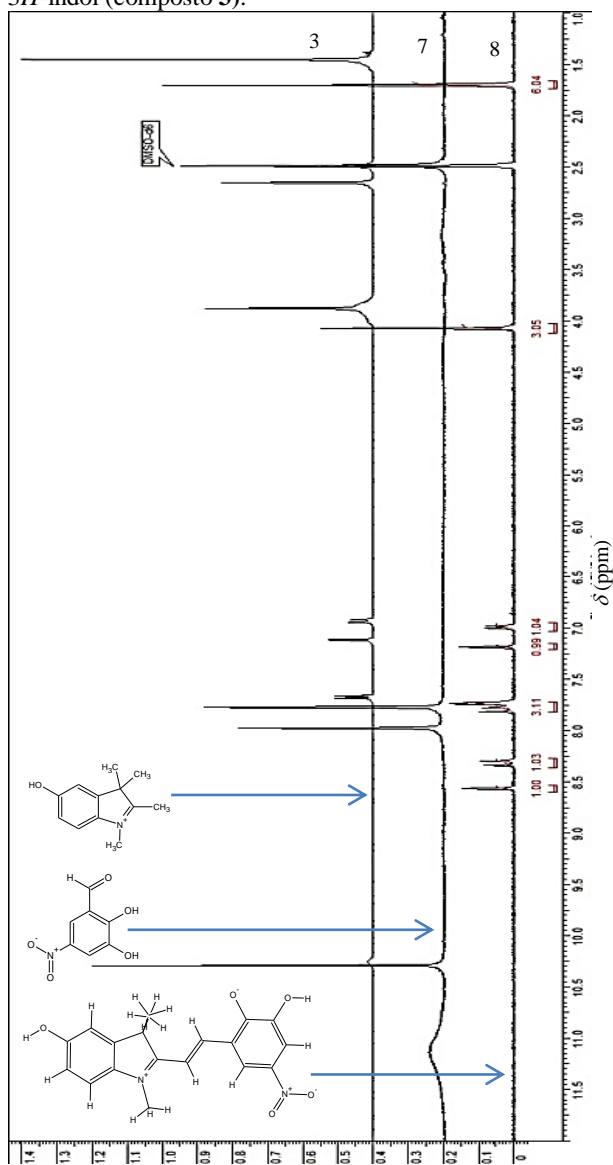
Fonte: Autor

A Figura 21 apresenta o espectro de RMN de ^1H em DMSO-d_6 realizado para o composto **8**. Uma análise do espectro revela que os hidrogênios em δ 8,56 ppm (H^a), δ 7,74 ppm (H^d), δ 7,72 ppm (H^e), δ 7,18 ppm (H^f) e δ 6,99 ppm (H^g) referem-se aos hidrogênios ligados aos carbonos aromáticos. Os sinais em δ 8,32 ppm (H^b) e δ 7,79 ppm (H^c) apresentam um acoplamento característico de hidrogênios em posição *trans* de uma ligação $\text{C}=\text{C}$, um indicativo de que a conformação da molécula do espiropirano é a forma aberta (merocianina), evidenciada também pela coloração lilás apresentada quando o SP foi dissolvido no DMSO-d_6 para a análise.

Em outra região do espectro, encontram-se os sinais que revelam a presença de hidrogênios pertencentes às metilas da estrutura, sendo 3 hidrogênios em δ 4,08 ppm, na região que sugere que esteja ligada ao carbono ligado ao nitrogênio e 6 hidrogênios em δ 1,70 ppm, apresentando-se na mesma região do espectro, ligadas ao mesmo carbono, supostamente sobrepostas. Os sinais apresentados e discutidos acima confirmam a formação do composto especialmente pelo aparecimento dos hidrogênios b e c da ligação $\text{C}=\text{C}$. Os sinais de hidroxila não são evidentes neste espectro, no entanto, pelas condições

em que a reação foi conduzida não há a possibilidade de ocorrer associações ou outras ligações químicas com as hidroxilas presentes nos compostos precursores e, portanto, elas continuam presentes no produto final. Dependendo da polaridade do solvente o sinal dos hidrogênios das hidroxilas pode não aparecer.

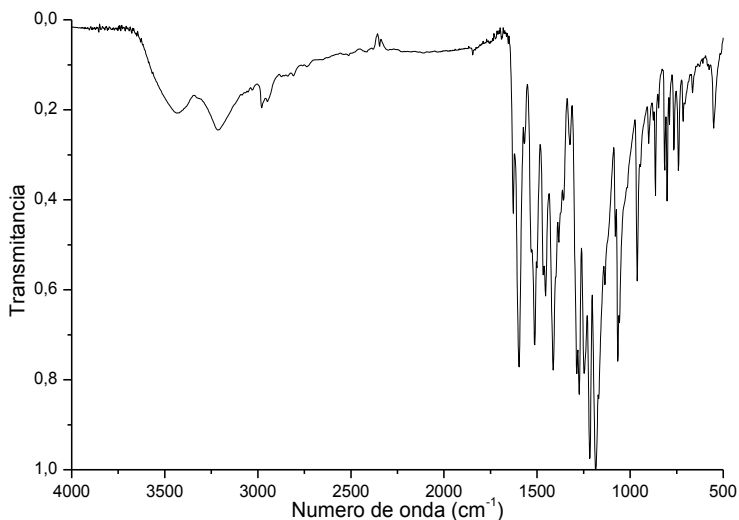
Figura 22 - Comparativo dos espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do composto **8**, molécula de espiropirano bifuncionalizada e seus precursores, o 2,3-diidroxi-5-nitrobenzaléido (composto **7**), e do iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indol (composto **3**).



Fonte: Autor

Na Figura 22 encontram-se os espectros de RMN de ^1H em DMSO- d_6 do iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indol (**3**) e 2,3-diidroxi-5-nitrobenzaldeído (**7**), precursores na última etapa da síntese do espiropirano, e o composto **8**, molécula de SP bifuncionalizada, também apresentado na figura, para uma avaliação comparativa. Comparando-se os três espectros, é possível observar que os sinais de dupletos referentes aos H ligados a carbonos insaturados do composto **8** (δ 8,56 ppm (H^a) e δ 8,32 ppm (H^b), em δ 7,79 ppm (H^c), em δ 7,74 ppm (H^d), em δ 7,72 ppm (H^e), em δ 7,18 ppm (H^f), e em δ 6,99 ppm (H^g) aparecem em maior quantidade, compatível em número, com a estrutura da molécula deste composto. Tanto nos compostos **7** quanto no **8**, aparece um duplete em δ 4,08 ppm, correspondente aos hidrogênio ligado ao nitrogênio e os hidrogênios das duas metilas sobrepostas em δ 1,70 ppm, o que significa que foram mantidos na molécula final. No composto **3** aparece um simpleto em δ 10,25 ppm que se refere à hidroxila, assim como no composto **7**, aparecem simpletos em δ 11,16 ppm referentes aos hidrogênios ligados às hidroxilas e δ 10,29 ppm referente ao hidrogênio do grupo aldeído.

Figura 23 - Espectro de FTIR da molécula do composto 8 (espiropirano).



Fonte: Autor

A comparação dos espectros de RMN de ^1H demonstra que o composto **8** formado é o produto da associação dos compostos precursores, **3** e **7**. Portanto, estes resultados confirmam a formação do espiropirano bifuncionalizado com hidroxilas conforme esperado.

Para comprovar a incorporação das hidroxilas no composto **8**, a Figura 23, apresenta o espectro de FTIR obtido para a molécula do espiropirano. É possível observar os sinais das hidroxilas entre 3200 e 3650 cm^{-1} , comprovando a inclusão dos grupos funcionais álcool na molécula do SP. Estes grupos são determinantes, pois farão a ligação com o isocianato para formar a molécula do PU. Aminas primárias e secundárias também fornecem picos pronunciados na região de 3300-3500 cm^{-1} originários de vibrações de estiramento N-H livres. A amina terciária, uma vez que não têm ligação N-H, não absorve nessa região, reforçando o fato dos sinais pertencerem às hidroxilas do composto.

4.2 POLIMERIZAÇÃO

A polimerização do poliuretano com incorporação do cromóforo espiropirano (SP), foi realizada utilizando dois monômeros isocianato. A adição dos reagentes foi realizada em uma sequência pré-estabelecida por tentativas anteriores em um reator de vidro com atmosfera de nitrogênio. Ao final da etapa de síntese, todo o solvente foi removido (por evaporação natural) para obtenção do filme polimérico. A rota sintética de obtenção do polímero é apresentada a seguir.

A molécula de SP foi bifuncionalizada intencionalmente, o que a difere da molécula comercial do SP, para adicionar os grupos hidroxilas (OH) em suas extremidades e então, ocupar o lugar da molécula do PEG 400 na construção da cadeia do PU. Desta forma, o diisocianato reage com o SP da mesma forma que reage com a molécula de PEG 400 ficando, portanto, incorporado na cadeia final de PU.

a) Poliuretano com o MDI PAPI 27 (Reticulado)

O produto obtido na reação de polimerização do PU partindo do isocianato MDI PAPI 27 com SP e o polirol PEG 400, foi um filme sólido flexível com a cor lilás-marrom (Figura 18) que representa a cor lilás característica da forma aberta do SP, a merocianina, misturada a cor amarela ocre do isocianato. Os filmes do polímero resultantes deste processo apresentam espessura de 200 a 600 μm . A Figura 24 apresenta um esquema reacional das etapas de polimerização com a incorporação do SP à cadeia polimérica do PU reticulado.

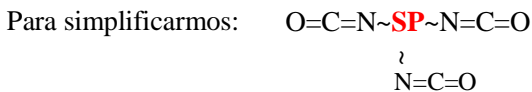
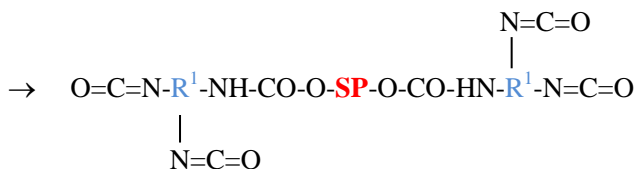
Figura 24 – Esquema da reação de polimerização do PU reticulado com a incorporação do SP

Etapa 1:

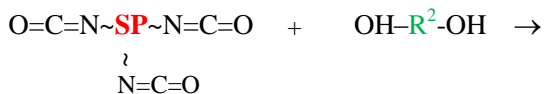


Diisocianato (excesso)

SP bifuncionalizado

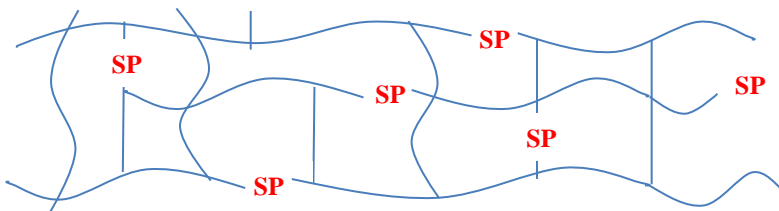
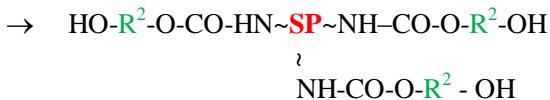


Etapa 2:



SP ligado ao diisocianato

Diálcool PEG 400



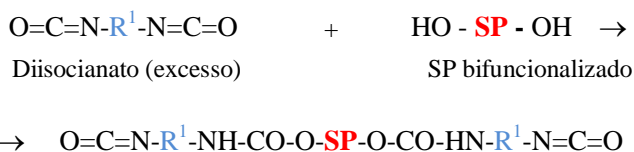
Fonte: Autor

b) Poliuretano com os MDIs ISONATE 50 OP e PAPI 27 (Linear)

O produto obtido na reação de polimerização do PU utilizando os isocianatos MDIs ISONATE 50 OP e PAPI 27 com o SP bifuncionalizado sintetizado e o polioliol PEG 400, foi um filme viscoso, com uma cor lilás transparente característica da forma aberta do SP (merocianina), conforme pode ser observado na Figura 18. A Figura 25 apresenta um esquema reacional das etapas de polimerização e incorporação do SP à cadeia polimérica do PU linear.

Figura 25 – Esquema reacional da polimerização do PU linear com a incorporação do SP

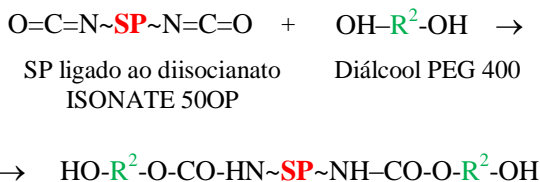
Etapa 1:



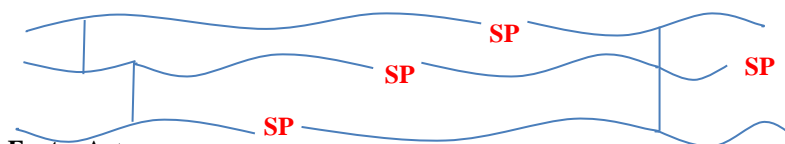
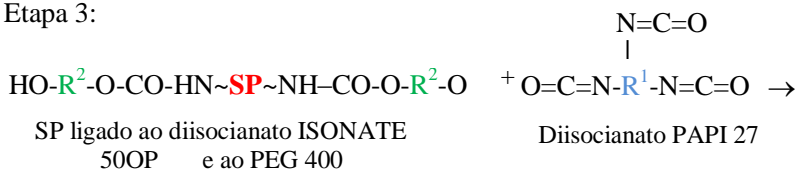
Simplificando:



Etapa 2:



Etapa 3:

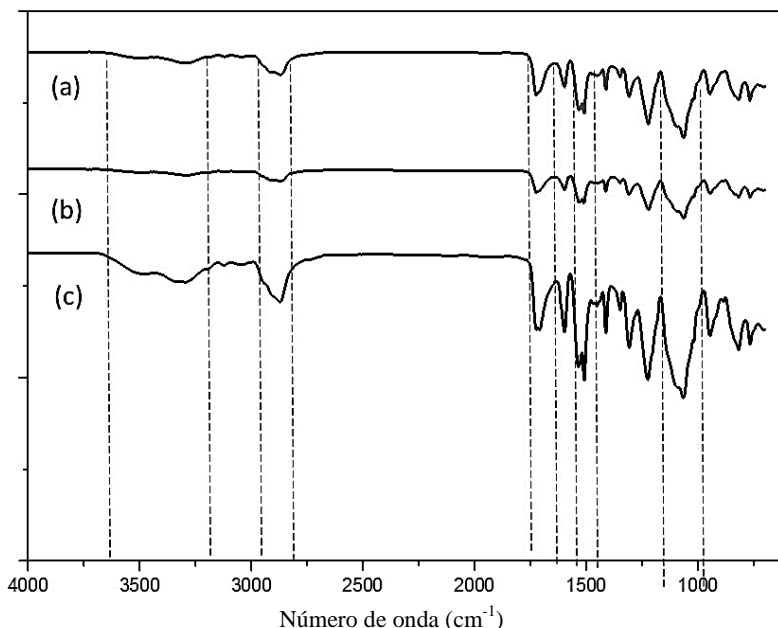


Fonte: Autor

4.2.1 Avaliação da Síntese de Poliuretano por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho é uma ferramenta usada na identificação, determinação de grupos funcionais, conformação e estrutura de macromoléculas. Para comprovar a formação do polímero foi utilizada a técnica de FTIR. Na Figura 26, são apresentados os espectros comparativos do PU sem adição da molécula de SP (curva a), PU com SP na forma aberta, com a coloração lilás característica desta conformação, devido ao teste de termocromismo (curva b) e o PU com SP na forma fechada (curva c), transparente, sem ter passado pelo aquecimento do teste de termocromismo.

Figura 26 - Espectros de FTIR do poliuretano (PEG 400:PAPI 27 1:1) sem a presença do SP (a), PU com SP testado termocromicamente (lilás) (b) e do PU não testado (amarelo transparente) (c).

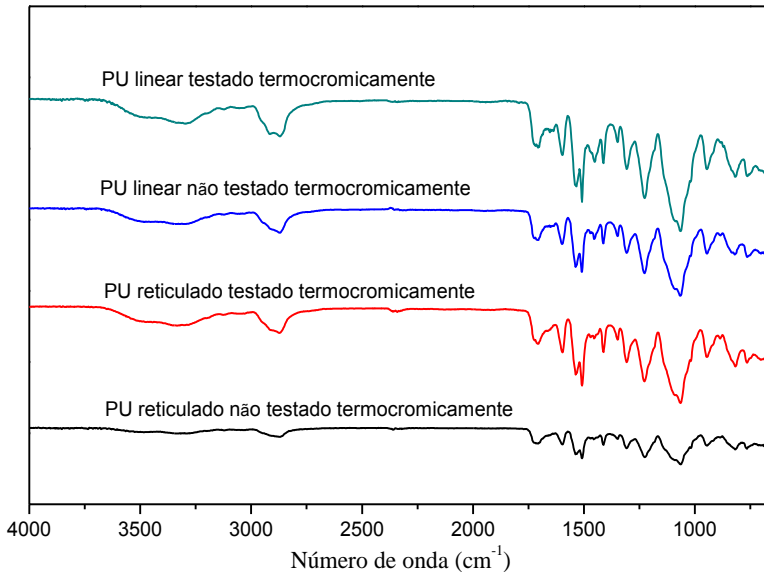


Fonte: Autor

Na Figura 26, os espectros de FTIR do PU antes da irradiação com luz visível apresentam as bandas de absorção características de uma amostra de PU. É possível observar bandas em $1717\text{-}1726\text{ cm}^{-1}$ e em $1541\text{-}1647\text{ cm}^{-1}$ devido à vibração de estiramento simétrico da ligação C=O do grupo uretano. Em $1572\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ e em $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ as bandas associadas à ligação do hidrogênio ao grupo uretano, ligação de hidrogênio com o grupo ureia e ao estiramento –NH, respectivamente. Em 1360 cm^{-1} , há sinais de vibrações de estiramento da ligação C-N. Em 1190 cm^{-1} aparecem sinais de grupos OH associado à CO. Em 1240 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico da ligação =C-O-C, em 1110 cm^{-1} o sinal bem pronunciado do estiramento de –C-O-C e em 1536 e 1365 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico da ligação do grupo NO₂. É importante ressaltar na avaliação do espectro do PU que o grupo NCO que pode não ter reagido aparece como uma banda característica em aproximadamente 2270 cm^{-1} .

Bandas nas regiões de $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ são devidas à existência de ligações C-H alifática, como CH₃ e CH₂ e CH (carbono terciário). As bandas em $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ referem-se a absorções características de NH e também em 3450 cm^{-1} ocorrem bandas complexas indicando a existência de ligações do grupo OH. Através dos resultados obtidos por FTIR, é possível comprovar a formação do PU pela reação de poliadição do isocianato e o poliálcool. A presença do SP não foi evidenciada nos espectros de FTIR, pela quantidade inferior ao limite de detecção para compostos desta natureza, muito parecido com a matriz polimérica onde está inserido. No entanto, Bao; Sun; Qing (2014), afirmam que é possível atribuir a presença do SP através de bandas na região de 3500 a 3600 cm^{-1} , devidos à associação de grupos hidroxila após a irradiação, com a forma aberta da molécula. Comparando apenas os espectros de absorção no infravermelho dos PUs contendo SP, sugere-se que não houve alterações químicas na molécula do cromóforo ou do polímero decorrente do termocromismo e alteração da cor da amostra e, portanto, a partir dos resultados é possível assumir que a mudança de cor se trata apenas da isomerização *cis-trans*.

Figura 27 - Espectros de FTIR: PU linear e reticulado testado e não testado termocromicamente.



Fonte: Autor

A Figura 27 apresenta os espectros de FTIR comparativos entre os poliuretanos obtidos a partir do isocianato linear e reticulado, avaliado e não avaliado termocromicamente. Os PUs avaliados foram polimerizados com SP incorporado a cadeia e se diferem entre si quanto à cor, uma vez que o PU linear não testado termocromicamente apresenta-se transparente enquanto o testado termocromicamente tem coloração lilás. Já o PU reticulado não testado termocromicamente apresenta coloração amarela característica do isocianato, enquanto o testado termocromicamente apresenta coloração marrom avermelhada, uma mistura da cor lilás do SP com o amarelo do isocianato MDI PAPI 27.

É possível observar, comparando os espectros do PU linear e reticulado testado e não testado termocromicamente que não houve diferença entre os espectros, reafirmando a condição de que não houve alteração na estrutura química dos sistemas, detectável através da técnica de FTIR.

Quando comparados os PUs linear e reticulado, obtidos a partir de isocianatos com estruturas químicas diferentes, é possível observar

que as bandas de OH nas amostras do PU linear são maiores, provavelmente devido a menor reatividade, e ainda, a banda de NCO está levemente mais pronunciada nestas amostras, indicando uma possível menor eficiência da reação e, portanto, a sobra deste grupamento não reagido. Pode-se observar uma ligeira diferença entre os PUs, linear e reticulado, pela existência de um sinal mais pronunciado em 1450 cm^{-1} atribuído a vibrações pelo estiramento de ligações $-\text{CH}_2-$ e as bandas nas regiões de $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ devidas às ligações C-H alifática, nos PU lineares que está menos presente no reticulado, concordando com o fato de tais polímeros possuírem uma estrutura mais linear.

4.2.2 Ensaios de Fotocromismo e Termocromismo

Para comprovar e avaliar o comportamento fotocromico e termocromico do polímero, as amostras foram submetidas à irradiação de luz visível e aquecimento. Após síntese e completa secagem das amostras, as mesmas apresentaram características visuais de filme transparente para o PU linear (com indícios da tonalidade lilás), e amarelo dourado para as amostras de PU reticulado, indicando conformação do SP com predomínio da forma fechada, caracterizada pela ausência de cor (transparente).

As amostras foram então expostas em uma câmara para receberem irradiação com luz visível na faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm por 4 minutos para garantir a completa transparência para o PU linear e a coloração amarela para o PU reticulado. Após, a lâmpada foi desligada e as amostras colocadas sobre a chapa aquecida a $90\text{ }^\circ\text{C}$, no escuro. À medida que as amostras foram aquecidas, a cor lilás do filme começou a ficar evidente, após período entre 1 min a 1,5 min a amostra apresentou coloração lilás uniforme. Para o filme de PU linear, a coloração lilás ficou evidente e surgiu após 1 min de aquecimento. Para o filme de PU reticulado, o tempo observado foi um pouco maior, de 1,5 min para atingir completa coloração marrom avermelhada. Cabe aqui ressaltar que, devido à influência da cor do isocianato, a cor lilás desta amostra não é bem definida. Para melhor visualização desses ensaios, os filmes expostos à luz visível e posterior aquecimento são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Características de cor apresentadas pelos filmes de poliuretano reticulado, separado em duas metades colocadas na mesma placa (a) e linear, em duas placas diferentes (b) como resultado do ensaio de fotocromismo e termocromismo.

a) Poliuretano reticulado



PU após irradiação com luz visível PU após o aquecimento

b) Poliuretano linear



PU após irradiação com luz visível PU após o aquecimento

Fonte: Autor

A exposição à luz visível seguida de aquecimento foi repetida sequencialmente diversas vezes para as duas amostras. Ao final do segundo ciclo, observou-se que o PU reticulado apresentou fotocromismo e posterior termocromismo irreversível, ficando estabilizado na cor amarelo marrom, uma mistura entre as duas formas isoméricas, com a forma aberta mais acentuada. Visivelmente, a cor lilás-marrom característica do isocianato mais pronunciada já no primeiro ciclo de ensaios ficou mais evidente na amostra estabilizada. Esta irreversibilidade pode ser atribuída a pouca mobilidade do cromóforo na matriz polimérica, necessária para voltar da conformação *trans* para *cis*, pela reticulação e conseqüente maior rigidez deste poliuretano.

O PU linear apresentou termo e fotocromismo reversível, sendo detectável visivelmente ao olho humano por pelo menos 10 ciclos de ensaio na luz visível e aquecimento. A característica das cadeias com segmentos lineares bem maiores que o polímero totalmente reticulado, possibilita uma movimentação entre as cadeias e mobilidade para o

cromóforo alternar sua conformação *cis* e *trans* e com isso promover a mudança de cor por mais ciclos. O termocromismo do SP já foi reportado por diversos autores e corroboram com os resultados obtidos neste trabalho.

Em 1979, Matejka observou que, o aumento da temperatura leva à dilatação do material e ao mesmo tempo, um aumento no módulo de elasticidade e das dimensões referência das cadeias entrelaçadas de polímeros reticulados. Segundo o autor, em estireno e anidrido maleico estudados, a isomerização pelo aquecimento de SPs incorporados afeta a conformação das cadeias do polímero e propriedades mecânicas.

Em geral, ambas as reações fotoquímica e térmica são retardadas pela matriz polimérica, quando comparada com sistemas cromogênicos dispersos em meio líquido. Este efeito é usualmente atribuído ao estereompedimento das reações pelo meio polimérico. E torna-se mais pronunciado quando a reação é conectada com uma mudança conformacional significativa da molécula, como no caso dos SPs. Em alguns casos a agregação do composto é outro importante fator.

A forma MC é conhecida por sua forte tendência a se agregar, especialmente contendo grupos NO_2 , devido a sua maior polaridade e momento de dipolo da molécula. Krongrauz (2006) observou o fenômeno de agregação da MC formada pela reação de abertura do SP por aquecimento ou irradiação de filmes finos de PLCPs (*Photochromic Liquid Crystal Polymers*) e evidenciou um retardamento na velocidade da reação de volta à forma fechada como resposta a este fenômeno.

Klajn (2014), em seu trabalho de revisão sobre SPs também cita a forte tendência da forma MC de se agregar com ela mesma ou com outros compostos com polaridade ou íons metálicos, em solução ou imobilizada em matrizes poliméricas, atentando ao fato da agregação poder ocorrer de duas formas, sob a forma paralela (cabeça-cauda) e anti-paralela (lado-a-lado), que são facilmente distinguíveis pelo espectro de absorção, enquanto a primeira muda a banda de absorção da MC para maiores comprimentos de onda (vermelho) a agregação anti-paralela manifesta-se com absorção no azul. No entanto, na maioria das vezes as duas formas coexistem. Com isso, a agregação da MC estabiliza a forma aberta e retarda ou bloqueia completamente a reação de fechamento do anel.

Muitos estudos têm reportam sobre o decaimento térmico da cor do SP em matriz polimérica, relacionando-o com a temperatura, T_g , tipo da matriz polimérica e arranjo molecular, reunidos nos trabalhos publicados por Krongrauz; Bosnjak; Chudnovsky (2006) e Minkin (2004). Somados a estes exemplos, Smets (1972), estudou o decaimento

da cor (lilás para transparente) termicamente em diversos SPs em poliestireno e PMMA e relacionou a taxa de decaimento da cor com a mobilidade dos segmentos da cadeia em diferentes temperaturas além da substancial diminuição da taxa de descoloração com o aumento da concentração do cromóforo na matriz polimérica e a forte implicação da distribuição do volume livre no polímero relacionado à mudança na coloração da reação MC → SP, assim como pode ser atribuída para explicar as diferenças entre o PU reticulado e linear deste estudo. Porém, poucos exemplos consistentes se referem à reação termocrômica do SP para MC como neste trabalho o que torna o tema potencialmente interessante para continuar investigação futura.

4.2.3 Ensaios Mecânicos

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos têm grande importância científica e tecnológica, uma vez que os materiais devem atender aos requisitos de desempenho para cada aplicação. O comportamento deformacional dos polímeros é regido pela sua estrutura molecular, o movimento de deslizamento, deformações e distorções das cadeias poliméricas é resultado da liberdade ou restrição, das forças intermoleculares, estrutura da arquitetura molecular, etc., e fornecem dados sobre as propriedades mecânicas deste polímero, tais como a elasticidade, rigidez, fragilidade, escoamento, tenacidade, ductibilidade (CANEVAROLO, 2007).

Para avaliar e quantificar as diferenças nas propriedades físicas dos PUs, linear e reticulado, ensaios mecânicos foram realizados utilizando dinamômetro universal de ensaios. As propriedades avaliadas foram a força máxima até a ruptura, força máximo da carga por área transversal da amostra, alongamento e módulo secante. Nos resultados comparativos apresentados na Tabela 1 é possível observar que ambos os polímeros apresentaram diferenças em todas as propriedades avaliadas. Mesmo que a espessura média obtida para as amostras apresentam-se diferentes, 466 µm para PU-SP reticulado e 212 µm para PU-SP linear, propriedades como resistência à tração e módulo de elasticidade são expressos como função da área seccional inicial e, portanto, proporcional à espessura. O alongamento neste ensaio é fornecido como alongamento percentual, é a razão entre a distância do alongamento atingido pela amostra durante a tração pela distância inicial entre as marcas pré-definidas. O módulo secante é a razão entre a tensão nominal e a correspondente deformação em qualquer ponto específico da curva tensão versus deformação. Ele é adotado, em geral, nos casos

de materiais cujo diagrama tensão versus deformação não demonstra uma proporcionalidade (CANEVAROLO, 2007)

Tabela 1 - Resultados das propriedades físicas dos poliuretanos linear e reticulado.

<i>Amostra</i>	<i>Força máxima (N)</i>	<i>Resistência à tração (MPa)</i>	<i>Alongamento (%)</i>	<i>Modulo secante 2 % (MPa)</i>
PU-SP reticulado	23,67	2,00	90,45	4,08
PU-SP linear	1,59	0,84	53,33	3,53

Fonte: Autor

O PU reticulado apresentou força máxima até a sua ruptura de 23,67 N, enquanto o poliuretano linear, uma força máxima de 1,59 N, é ainda possível observar que a resistência máxima à tração, a qual considera a espessura do filme polimérico no seu cálculo, que o polímero linear ofereceu pouca resistência para à deformação, comparado ao polímero reticulado. Os resultados de alongação, associados à força máxima requerida, também sugerem que o polímero linear apresentou capacidade elongacional maior que o polímero reticulado que, por sua vez, apresenta-se mais rígido e mais resistente às deformações.

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico e envolve diversos fenômenos relacionados a diferentes mecanismos moleculares. De acordo com este comportamento, os polímeros podem ser distinguidos em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade (CANEVAROLO, 2007).

Ligações cruzadas entre as cadeias, como reticulações, originam polímeros mais resistentes, no entanto podendo ser mais quebradiços. Já os elastômeros e polímeros flexíveis tem alongamento na ruptura muito maior. (VILAR, 2011).

Os principais fenômenos e seus mecanismos associados que podem ocorrer em polímeros são: o fluxo viscoso, quando a deformação é irreversível e está associada ao deslizamento entre as cadeias poliméricas; a elasticidade da borracha, onde movimento é relacionado aos segmentos da cadeia polimérica que ocorre em menor escala por ser restringida pela estrutura de uma rede difusa e a deformação é baixíssima e a viscoelasticidade onde a deformação do polímero é

parcialmente reversível, porém dependente do tempo, associada à distorção das cadeias poliméricas que envolvem as ligações primárias do polímero (CANEVAROLO, 2007), fenômenos estes observados quando comparamos as características apresentadas pelos dois PUs.

Com isso, podemos concluir que o PU reticulado obtido nesse trabalho apresentou uma resistência maior a deformações pelo arranjo molecular das cadeias. As propriedades de fotocromismo e termocromismo do SP são resultado da mudança conformacional da molécula na isomerização *cis-trans* e são dependentes da estrutura da matriz polimérica em que o cromóforo está inserido. Portanto, no PU reticulado a capacidade do SP de alternar entre as formas aberta e fechada é limitada e, quando acontece pela ação de estímulo suficiente, é irreversível. Já no PU linear, as moléculas do polímero possuem menor reticulação, que são ligações cruzadas entre cadeias, o que permite uma maior mobilidade dos segmentos da cadeia, oportunizando ao espiropirano condições para alternar entre as formas aberta e fechada, com o estímulo suficiente e adequado, apresentando as propriedades termocrômica e fotocrômicas de maneira reversível corroborando com os resultados obtidos nos ensaios de termo e fotocromismo.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao final deste trabalho, conclui-se que o cromóforo SP bifuncionalizado com hidroxilas nos carbonos 5^o e 8, foi sintetizado com sucesso, conforme comprovado pelas análises de RMN de ¹H e FTIR.

A incorporação da molécula do cromóforo obtido na síntese com as extremidades hidroxiladas nas cadeias do PU foi realizada com êxito, evidenciadas pelo fenômeno de fotocromismo e termocromismo apresentadas pelo polímero.

O PU reticulado apresentou fotocromismo e posterior termocromismo irreversível, estabilizando-se em um equilíbrio entre as duas formas, mais acentuadamente na forma aberta (amarelo marrom), com a cor característica do isocianato mais pronunciada.

O PU linear, pelas características intrínsecas de maior mobilidade entre as cadeias, apresentou termo e fotocromismo reversível, sendo detectável visivelmente ao olho humano por pelo menos 10 ciclos.

Conclui-se por fim, que é possível utilizar o PU funcionalizado com SP como dispositivo detector de luz e calor em aplicações com sensibilidade a estes fatores.

5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS:

Quantificar os padrões de cor para as formas aberta (MC) e fechada (SP) para o cromóforo incorporado em PU linear e reticulado e quantificar a exata temperatura de mudança da cor relacionada à espessura do filme.

Avaliar as propriedades térmicas do polímero obtido por técnicas como calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análises de termogravimetria derivada (DTG).

Investigar as características de cor do polímero com técnicas de espectroscopia de absorção no UV/Visível.

Avaliar o comportamento do polímero e as propriedades termocrômicas com técnicas de análise termomecânica (TMA e TDMA).

Explorar a reação de abertura do SP pelo fotocromismo na região UV.

Investigar a utilização de catalizadores na formulação para obtenção do PU, especialmente o linear.

Investigar a aplicação o poliuretano funcionalizado com espiropirano na forma de etiqueta, tinta ou revestimento em embalagens de produtos sensíveis ao calor e luz.

Explorar as diferentes formulações de PUs a fim de obter propriedades mecânicas compatíveis com as possíveis aplicações.

Explorar o mecanocromismo através da formulação do poliuretano com o espiropirano incorporado.

REFERÊNCIAS

ACHILLEOS, D. S.; VAMVAKAKI, M. **Multiresponsive spiropyran-based copolymers synthesized by atom transfer radical polymerization.** *Macromolecules*, v. 43, p. 7073–7081, 2010.

ALLCOCK, H. R.; KIM, C. **Photochromic polyphosphazenes with spiropyran units.** *Macromolecules*, v. 24, p. 2846–2851, 1991.

AZZARONI, B. A.; O.; TRAPPMANN, B.; VAN RIJN, P.; ZHOU, F.; KONG, B.; HUCK, W. T. S. **Mechanically induced generation of counterions inside surface-grafted charged macromolecular films: towards enhanced mechanotransduction in artificial systems.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 45, p. 7440-7443, 2006.

BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. G. **Chromic Phenomena - Technological Applications of Colour Chemistry.** 1. ed. Royal Society of Chemistry: RSC Publishing. 2010, 562 p.

BAO, L.; SUN, J.; LI, Q. **Synthesis and properties of waterborne polyurethane containing spiropyran groups.** *Journal of Polymer Research*, v. 575, p. 5-7, 2014.

BARDAVID, Y.; GOYKHMANN, I.; NOZAKI, D.; CUNIBERTI, G.; YITZCHAIK, S. **Dipole assisted photogated switch in spiropyran grafted polyaniline nanowires.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 3123-3128, 2011.

BAYER, O. **Polyurethanes.** *Modern Plastics*, v. 24, p. 149-152, 1947.

BEIERMANN, B. A. **Mechanical and optical characterization of force induced chemical reactions in solid state linear polymers,** Graduate Dissertations and Theses at Illinois, Materials Science & Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2013.

BEIERMANN, B. A.; DAVIS, D. A.; KRAMER, S. L. B.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. **Environmental effects of mechanochemical activation of spiropyran in linear PMMA.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 8443–8447, 2011.

BEIERMANN, B. A.; KRAMER, S. L. B.; MOORE, J. S. **Role of mechanophore orientation in mechanochemical reaction.** ACS Macro Letters, v. 1, p. 163–166, 2012.

BLETZ, M.; PFEIFER-FUKUMURA, U.; KOLB, U.; BAUMANN, W. **Ground- and first-excited-singlet-state electric dipole moments of some photochromic spirobenzopyrans in their spiropyran and merocyanine form.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 106, p. 2232–2236, 2002.

BROWN, G. H., ed.; Techniques of Chemistry, Vol III, Photochromism; John Wiley & Sons-Interscience: New York, 1971.

CANEVALORO, JR; SEBASTIÃO V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** Ed. Artliber: São Paulo, 2007.

CHEN, J.; ZENG, F.; WU, S. Z. **Construction of energy transfer systems within Nanosized polymer micelles and their fluorescence modulation properties.** European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, v. 11, p. 1036–1043, 2010.

COGNARD, P. **Handbook of Adhesives and Sealants**, 1. ed. Elsevier Science. 2005, 398 p.

CORDIER, P.; TOURNILHAC, F.; SOULIE-ZIAKOVIC, C.; LEIBLER, L. **Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly.** Nature, v. 451, p. 977–980, 2008.

CRANO, J. C.; GUGLIELMETTI, R. J., **Organic photochromic and thermochromic compounds**; 1. ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York. 1999, 369 p.

CRENSHAW, B. R.; WEDER, C. **Deformation-induced color changes in melt-processed photoluminescent polymer blends.** Chemistry of Materials, v. 15, p. 4717–4724, 2003.

CRENSHAW, B. R.; WEDER, C. **Self-assessing photoluminescent polyurethanes.** Macromolecules, v. 39, p. 9581–9589, 2006.

DAVIS, D. A., **Spiropyrans as color-generating mechanophores.** Graduate Dissertations and Theses at Illinois. Urbana: University of Illinois at Urbana-Champaign. 2010. 130 p.

DAVIS, D. A.; HAMILTON, A.; YANG, J.; CREMAR, L. D.; GOUGH, D. V.; POTISEK, S. L.; ONG, M. T.; BRAUN, P. V.; MARTINEZ, T. J.; WHITE, S. R.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R. **Force-induced Activation of Covalent Bonds of Mechanoresponsive polymeric materials.** *Nature*, v. 459, p. 68–72, 2009.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B. **Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-ureas): influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties.** *Polymer Testing*, Rio de Janeiro, v. 19, p. 939-952, 2000.

DIESENDRUCK, C.E.; STEINBERG, B. D.; SUGAI, N.; SILBERSTEIN, M. N.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V.; MOORE, J. S. **Proton-coupled mechanochemical transduction: a mechanogenerated acid.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, p. 12446-12449, 2010.

DONATI, F.; PUCCI, A.; CAPPELLI, C.; MENNUCCI, B.; RUGGERI, G. **Modulation of the optical response of polyethylene films containing luminescent perylene chromophores.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, p. 3668-3679, 2008.

GUGLIELMETTI, R. **8, 4n+2 Systems: Spiropyrans** separate de: DUERR, H.; BOUAS-LAURENT, H. (Ed.) *Photochromism: Molecules and Systems*: Amsterdam: Elsevier AR: [n.s.], 2003. 855 p.

GURAGAIN, S.; BASTAKOTI, B. P.; ITO, M.; YUSA, S.I.; NAKASHIMA, K. **Aqueous polymeric micelles of poly[N-isopropylacrylamide-b-sodium 2-(acrylamide)-2-methylpropanesulfonate] with a spiropyran dimer pendant: quadruple stimulate-responsiveness.** *Soft Matter*, v. 8, p. 9628–9634, 2012.

HARMON, D. J.; JACOBS, H. L. **Degradation of natural rubber during mill mastication.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 10, p. 253-257, 1966.

HENZL, J.; MEHLHORN, M.; GAWRONSKI, H.; RIEDER, K. H.; MORGENSTERN, K. **Reversible cis-trans isomerization of a single azobenzene molecule.** *Angewandte Chemie*, v. 45, p. 603–606, 2006.

HICKENBOTH, C. R., MOORE, J. S., WHITE, S. R., SOTTOS, N. R., BAUDRY, J., WILSON, S. R. **Biasing Reaction Pathways with Mechanical Force.** *Nature*, v. 446, p. 423-427, 2007.

HIRSHBERG, Y. **Photochromy in the bianthrone series.** *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 231, p. 903-904, 1950.

IKAWA, T.; SHIGA, T.; OKADA, A. **Fluorescence from poly(n-vinylcarbazole) in uniaxially stretched polymer-films.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 66, p. 1569-1573, 1997.

IRIE, M.; MENJU, A.; HAYASHI, K. **Photoresponsive polymers: reversible solution viscosity change of poly(methyl methacrylate) having spirobenzopyran side groups.** *Macromolecules*, v. 12, p. 1176–1180, 1979.

KERSEY, F. R.; YOUNT, W. C.; CRAIG, S. L. **Single-molecule force spectroscopy of bimolecular reaction: system homology in the mechanical activation of ligand substitution reactions.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 3886-3887, 2006.

KINAMI, M.; CRENSHAW, B. R.; WEDER, C. **Polyesters with built-in threshold temperature and deformation sensors.** *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 946-955, 2006.

KINGSBURY, C. M.; MAY, P. A.; DAVIS, D. A.; WHITE, S. R.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R. **Shear activations of mechanophore-linked polymers.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 8381-8388, 2011.

KLAJN, R. **Spiropyran-based dynamic materials.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 148-184, 2014.

KRONGAUZ, V. A.; BOSNJAK, C. P.; CHUDNOVSKY, A. **Use of photochromic spiropyran as a molecular probe of large strain in polycarbonate.** *High Energy Chemistry*, v. 43, p. 400–405, 2006.

KRONGAUZ, V. A.; GOLDBURT, E. S. **Quasi-crystals from irradiated photochromic dyes in an applied electric field.** *Nature*, v. 271, p. 43–45, 1978.

KRONGAUZ, V.A. **Environmental Effects on Organic Photochromic Systems.** Separata de: DUERR, H.; BOUAS-LAURENT, H. (Ed.) *Photochromism: Molecules and Systems*: Amsterdam: Elsevier AR: [n.s.], 2003. 855 p.

KRYSANOV, S. A.; ALFIMOV, M. V. **Ultrafast formation of transient in spiropyran photochromism.** *Chemical Physics Letters*, 1982, v. 91, p. 77–80, 1982.

KUSHNER, A. M.; GABUCHIAN, B.; JOHNSON, E. G.; GUAN, Z. **Biomimetic design of reversibly unfolding cross-linker to enhance mechanical properties of 3D network polymers.** *Journal of the American Society*, v. 129, p. 14110-14111, 2007.

LEE, C. K.; BEIERMANN, B. A.; SILBERSTEIN, M. N.; WANG, J.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; BRAUN, P. V. **Exploiting force sensitive spiropyran as molecular level probes.** *Macromolecules*, v. 46, p. 3746–3752, 2013.

LEE, C. K.; DAVIS, D. A.; WHITE, S. R.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; BRAUN, P. V. **Forced redistribution of a chemical equilibrium.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, p. 16107-16111, 2010.

LEE, H. I.; WU, W.; OH, J. K.; MUELLER, L.; SHERWOOD, G.; PETEANU, L.; KOWALEWSKI, T.; MATYJASZEWSKI, K. **Light-induced reversible formation of polymeric micelles.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 46, p. 2453–2457, 2007.

LENHARDT, J. M.; BLACK, A. L.; BEIERMANN, B. A.; STEINBERG, B. D.; RAHMAN, F.; SAMBORSKI, T.; ELSAKR, J.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; CRAIG, S. L. **Characterizing the mechanochemically active domains in gem-dihalocyclopropanated polybutadiene under compression and tension.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 8454-8459, 2011.

LENHARDT, J. M.; BLACK, A. L.; CRAIG, S. L. **gem-Dichlorocyclopropanes as abundant and efficient mechanophores in polybutadiene copolymers under mechanical stress.** *Journal of the American Society*, v. 131, p. 10818–10819, 2009.

LENOBLE, C.; BECKER, R. S., **Photophysics, photochemistry, kinetics and mechanism of the photochromism of 6'-nitroindolinospiropyran.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 90, p. 62-65, 1986.

LEVITUS, M.; GLASSER, G.; NEHER, D.; ARAMENDIA, P. F. **Direct measurement of the dipole moment of a metastable merocyanine by electromechanical interferometry.** *Chemistry Physics Letters*, v. 277, p. 118–124, 1997.

LI, C.; ZHANG, Y.; HU, J.; CHENG, J.; LIU, S. **Reversible three-state switching of multicolor fluorescence emission by multiple stimuli modulated FRET process within thermoresponsive polymeric micelles.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 49, p. 5120-5124, 2010.

LI, X. L.; LI, J. L.; WANG, Y. M.; MATSUURA, T.; MENG, J. B. **Synthesis of functionalized spiropyran and spirooxazine derivatives and their photochromic properties.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v. 161, p. 201–213, 2004.

LIGABUE, R. A.; MONTEIRO A. L.; SOUZA, R. F.; SOUZA, M. O. **Influence of the alcohol nature on the catalytic properties of Fe(acac)₃ and Cu(acac)₂ in the formation of urethane from a diisocyanate.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 157, p. 73-78, 2000.

LIMA, V. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos.** Dissertação de Metrado. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, 2007. 96 p.

MAAFI, EL M.; MALEK, F.; TIGHZERT, L. **Synthesis and Characterization of New Polyurethane Based on Polycaprolactone.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, p. 3651–3658, 2010.

MATEJKA, L.; DUSEK, K.; ILAVSKY, M. The thermal effect in the photomechanical conversion of a photochromic polymer. *Polymer Bulletin*, v. 1, p. 659-664, 1979.

MINKIN, V. I. **Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic compounds.** *Chemical Reviews*, v. 104, p. 2751–2776, 2004.

MISTRY, B. B.; PATEL, R. G.; PATEL, V. S. **Synthesis and characterization of photochromic homopolymer copolymer.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, p. 841–848, 1997.

MONIRUZZAMAN, M.; FERNANDO, G. F.; BELLAMY, A. **Synthesis and structural investigation of 1',3',3'-trimethyl-6-hydroxy-spiro(2H-1-benzopyran-2,2'-indoline), 1',3',3'-trimethyl-6-methacryloyloxy-spiro (2H-1-benzopyran-2,2'-indoline) and a copolymer with methyl methacrylate by 1D and 2D NMR spectroscopy.** *European Polymer Journal*, v. 42, p. 1455–1466, 2006.

MONIRUZZAMAN, M.; SABEY, C. J.; FERNANDO, G. F., **Photoresponsive polymers: An investigation of their photoinduced temperature changes during photoviscosity measurements.** *Polymer*, v. 48, p. 255-263, 2007.

MORRAL, A. F.; STELLACCI, F. **Light–matter interactions: Ultrastrong routes to new chemistry.** *Nature Materials*, v. 11, p. 272–273, 2012.

MOUREY, T. H.; NOH, I.; YU, H. **High-performance liquid—solid adsorption chromatography of spiropyran-end-labelled polystyrenes.** *Journal of Chromatography A*, v. 303, p. 361–369, 1984.

NAKAHARA, Y.; NAKAMURA, J.; SHIROTANI, N.; KIMURA, K. **Synthesis of Amphiphilic Copolymers Bearing a Spirobenzopyran Moiety at the End Group and Their Photoresponsive Micellar Behaviors in Water.** *Chemistry Letters*, v. 41, p. 1142–1144, 2012.

NAKAO, R.; UEDA, N.; ABE, Y.; HORII, T.; INOUE, H. **Polymeric siloxanes with a substituent and the spirobenzopyran moiety: Effect of polar substituent on the photochromic properties.** *Polymers for Advanced Technologies*, v. 7, p. 863–866, 1996.

O'BRYAN, G.; WONG, B. M.; MCELHANON, J. R. **Stress sensing in polycaprolactone films via an embedded photochromic compound.** ACS Applied Materials and Interfaces, v. 2, p. 1594–1600, 2010.

OH, Y. J.; NAM, J. A.; AL-NAHAIN, A.; LEE, S.; IN, I.; PARK, S. Y. **Spiropyran-conjugated pluronic as a dual responsive colorimetric detector.** Macromolecular Rapid Communications, v. 33, p. 1958–1963, 2012.

PANAIOTOV, I.; TANEVA, S.; BOIS, A.; RONDELEZ, F. **Photoinduced dilatational motion in monolayers of poly(methyl methacrylate) having benzospiropyran side groups.** Macromolecules, v. 24, p. 4250–4254, 1991.

PAULUSSE, J. M. J.; SIJBESMA, R. P. **Ultrasound in polymer chemistry: revival of an established technique.** Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry, v. 44, p. 5445–5453, 2006.

PERCEC, V.; GULIASHVILI, T.; LADISLAW, J. S.; WISTRAND, A.; STJERND AHL, A.; SIENKOWSKA, M. J.; MONTEIRO, M. J.; SAHOO, S. **Ultrafast synthesis of ultrahigh molar mass polymers by metal-catalyzed living radical polymerization of acrylates, methacrylates, and vinyl chloride mediated by SET at 25 degrees C.** Journal of the American Chemistry Society, v. 128, p. 14156–14165, 2006.

POTISEK, S. L.; DAVIS, D. A.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R., MOORE, J. S., **Mechanophore-linked addition polymers.** Journal of the American Chemical Society, v. 129, p. 13808–13809, 2007.

PUCCI, A.; BERTOLDO, M.; BRONCO, S. 1043-1048. **Luminescent bis(benzoxazolyl)stilbene as a probe for poly(propylene) film deformation.** Macromolecular Rapid Communications, v. 26, p. 1043, 2005.

RADU, A.; BYRNE, R.; ALHASHIMY, N.; FUSARO, M.; SCARMAGNANI, S.; DIAMOND, D. **Spiropyran-based reversible, light-modulated sensing with reduced photofatigue.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 206, p. 109-115, 2009.

RAYMO, F. M.; GIORDANI, S. **Signal processing at the molecular level**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, p. 4651-4652, 2001.

ROSARIO, R.; GUST, D.; HAYES, M.; SPRINGER, J.; GARCIA, A. A. **Solvatochromic study of the microenvironment of surface-bound spiropyrans**. *Langmuir*, v. 19, p. 8801-8806, 2003.

RUBNER, M. F. **Synthesis and characterization of polyurethane-diacetylene segmented copolymers**. *Macromolecules*, v. 19, p. 2114-2128, 1986.

SAUNDERS, J. H.; FRISCH, K. C.; **Polyurethane Chemistry and Technology Part I Chemistry**. Interscience Publishers: New York. 1987. 368 p.

SAUNDERS, J. H.; SLOCOMBE, R. J. **The chemistry of the organic isocyanates**. *Chemical Reviews*, v. 43, p. 203-218, 1948.

SCARMAGNANI, S.; WALSH, Z.; SLATER, C.; ALHASHIMY, N.; PAULL, B.; MACKA, M.; DIAMOND, D. **Polyestylene bead-based system for optical sensing using spiropyran photoswitches**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 5063-5071, 2008.

SCHENDERLEIN, H.; VOSS, A.; STARK, R. W.; BIESALSKI, M. **Preparation and characterization of light-switchable polymer networks attached to solid substrates**. *Langmuir*, v. 29, p. 4525-4534, 2013.

SEKI, T.; ICHIMURA, K.; ANDO, E. **Stable J-aggregate formation of photoinduced merocyanine in bilayer membrane**. *Langmuir*, v. 4, p. 1068-1069, 1988.

SERVE, V. **Espumas Flexíveis de Poliuretana à base de polióis de óleo de mamona etoxilado**. Dissertação de Mestrado. Campinas: UNICAMP. 2007. 120 p.

SETARO, A.; BLUEMMEL, P.; MAITY, C.; HECHT, S.; REICH, S. **Non-covalent functionalization of individual nanotubes with spiropyran-based molecular switches**. *Advanced Functional Materials*, v. 22, p. 2425-2431, 2012.

SHEN, Q.; CAO, Y.; LIU, S.; STEIGERWALD, M. L.; GUO, X. **Conformation-induced electrostatic gating of the conduction of spiropyran-coated organic thin-film transistors.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 10807–10812, 2009.

SMETS, G. **Photochemical reactions in polymeric systems.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 42, p. 509–526, 1975.

SMETS, G.; BRAEKEN, J.; IRIE, M. **Photomechanical effects in photochromic systems.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 50, p. 845–856, 1978.

SMETS, G.; DE BLAUWE, F. **Chemical reactions in solid polymeric systems. Photomechanical phenomena.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 39, p. 225–238, 1974.

THOMSON, T. **Polyurethane as Specialty Chemicals: Principles and Applications.** New York: CRC Press, 2005. 208 p.

TIPIKIN, D.S. **Mechanochromism of Organic Compounds as Exemplified by Spiropyran.** *Russian Journal of Physical Chemistry*, v. 75, p. 1720–1723, 2001.

UZNANSKI, P. **From spontaneously formed aggregates to J-aggregates of photochromic spiropyran.** *Synthetic Metals*, v. 109, p. 281–285, 2000.

VILANOVE, R.; HERVET, H.; GRULER, H.; RONDELEZ, F. **Photochromism of monolayers of poly(methylmethacrylate) having spirobenzopyran side groups.** *Journal of American Chemical Society's: Macromolecules*, v. 16, p. 825–831, 1983.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poli(uréia-uretano)s.** 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar consultoria, 2008, 400 p.

Vilar, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos, 2011.** **Vilar Consultoria Técnica**, Florianópolis, 05 ago. 2016. Disponível em <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: 05 ago. 2016.

WAGNER, K.; BYRNE, R.; ZANONI, M.; GAMBHIR, S.; DENNANY, L.; BREUKERS, R.; HIGGINS, M.; WAGNER, P.;

DIAMOND, D.; WALLACE, G. G.; OFFICER, D. L. **A multiswitchable poly(terthiophene) bearing a spiropyran functionality: understanding photo-and electrochemical control.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, p. 5453–5462, 2011.

WARSHAWSKY, A.; KAHANA, N.; BUCHHOLTZ, F.; ZELICHONOK, A.; RATNER, J.; KRONGAUZ, V. **Synthesis of polymeric polysulfone carrying pendant spiropyran and spirooxazine groups.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 2825–2832, 1995.

WEDER, C. **Mechanoresponsive Materials.** *Journal of Materials. Chemistry*. v. 21, p. 8235-8236, 2011.

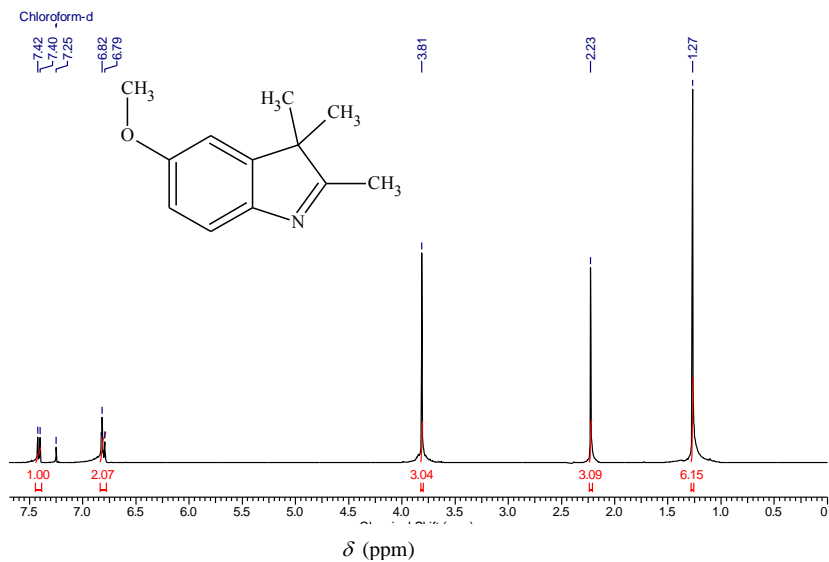
WHELAN, J., ABDALLAH, D., WOJTYK, J., BUNCEL, E. **Micro-environmental fine-tuning of electronic and kinetic properties of photochromic dyes.** *Journal of Materials. Chemistry*. v. 20, p. 5727-5735, 2010.

WOJTYK, J. T. C.; WASEY, A.; XIAO, N. N.; KAZMAIER, P. M.; HOZ, S.; YU, C.; LEMIEUX, R. P.; BUNCEL E. **Elucidating the mechanisms of acidochromic spiropyran-merocyanine interconversion.** *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, p. 2511–2516, 2007.

YANG, J.; LI, H.; WANG, G.; HE, B. J. **Excimer formation in uniaxially stretched polymer films.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 2347-2351, 2001.

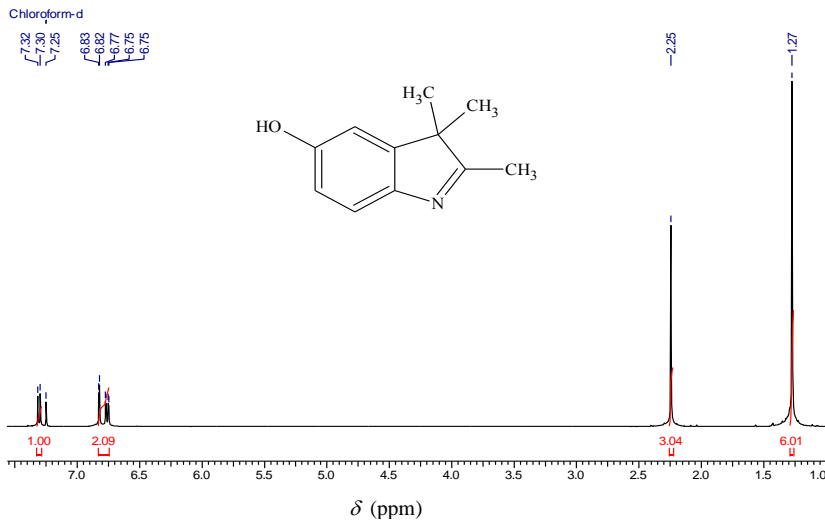
APÊNDICE A – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz)

Composto 5-metoxi-2,3,3-trimetil-3*H*-indol. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm): 7,41 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,82 (*s*, 1H), 6,80 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 3,81 (*s*, 3H), 2,23 (*s*, 3H), 1,27 (*s*, 6H).

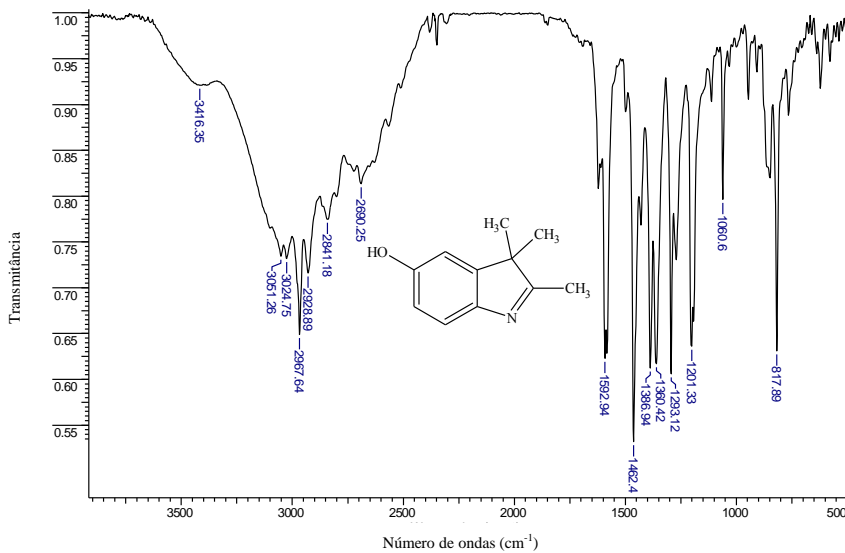


APÊNDICE B - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz)

Composto 5-hidroxi-2,3,3-trimetil-3*H*-indol. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm): 7,31 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,82 (*d*, $J = 2,4$ Hz 1H), 6,76 (*dd*, $J = 2,4$ Hz e $J = 8,2$ Hz, 1H), 2,25 (*s*, 3H), 1,27 (*s*, 6H).

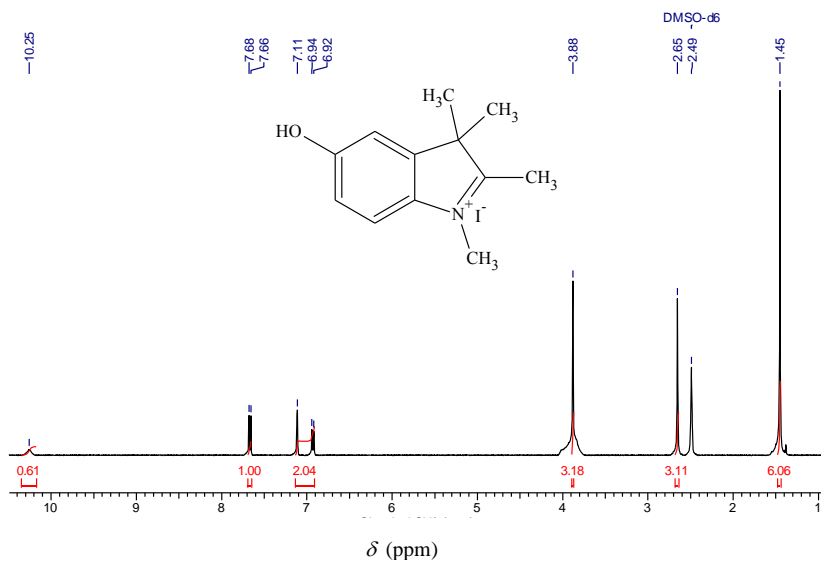


APÊNDICE C - Espectro de FTIR do composto 5-hidroxi-2,3,3-trimetil-3*H*-indol com pastilha de KBr.

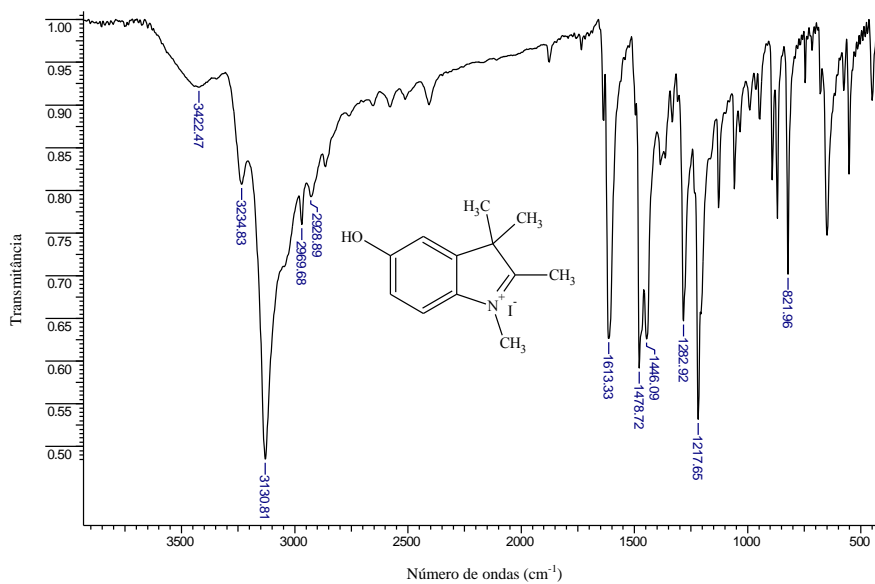


APÊNDICE D - Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz).

Composto iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indol. RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ /ppm): 10,25 (*s*, 1H, OH), 7,67 (*d*, $J = 8,9$ Hz, 1H), 7,11 (*d*, $J = 2,4$ Hz, 1H), 6,93 (*dd*, $J = 2,4$ Hz e $J = 8,9$ Hz, 1H), 3,88 (*s*, 3H), 2,65 (*s*, 3H), 1,45 (*s*, 6H).

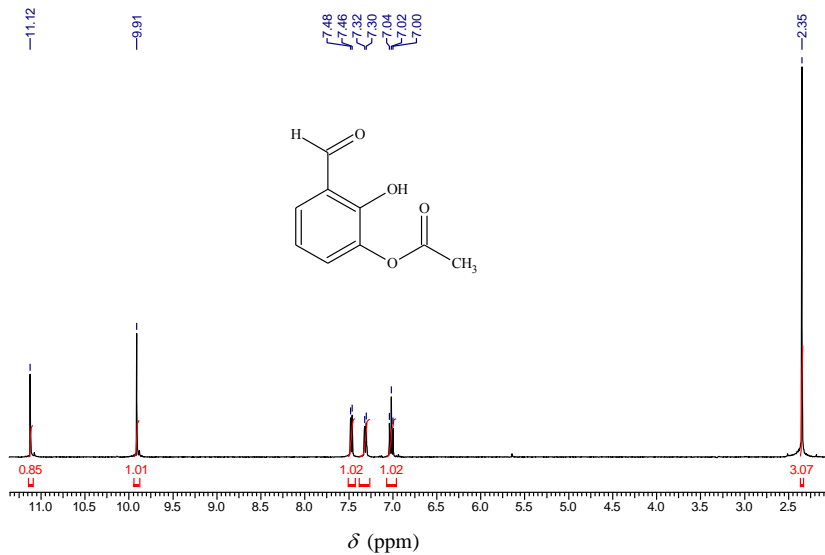


APÊNDICE E - Espectro de FTIR do composto iodeto de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indol com pastilha de KBr.

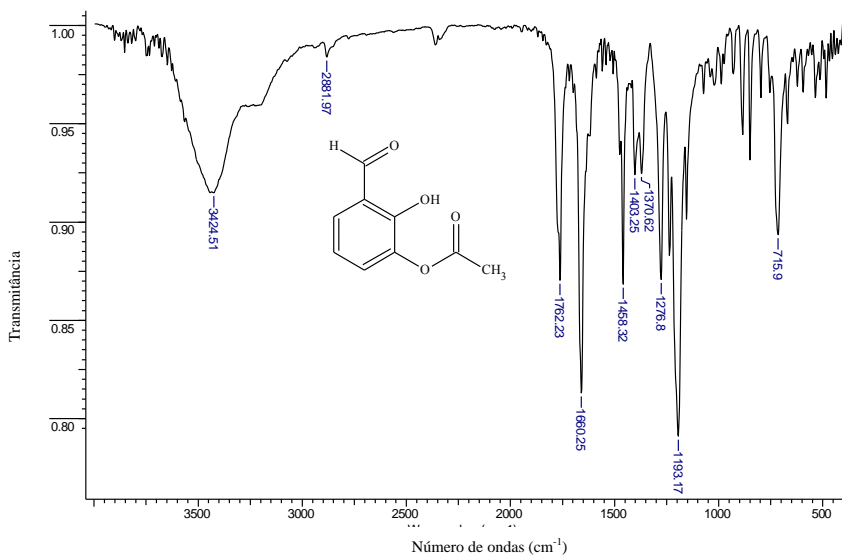


APÊNDICE F - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz).

Composto 3-acetoxi-2-hidroxi-benzaldeído. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm): 11,12 (*s*, 1H, OH), 9,91 (*s*, 1H, aldeído), 7,48 (*d*, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,32 (*d*, $J = 8,2$, 1H), 7,02 (*t*, $J = 7,8$ Hz, 1H), 2,35 (*s*, 3H, CH_3).

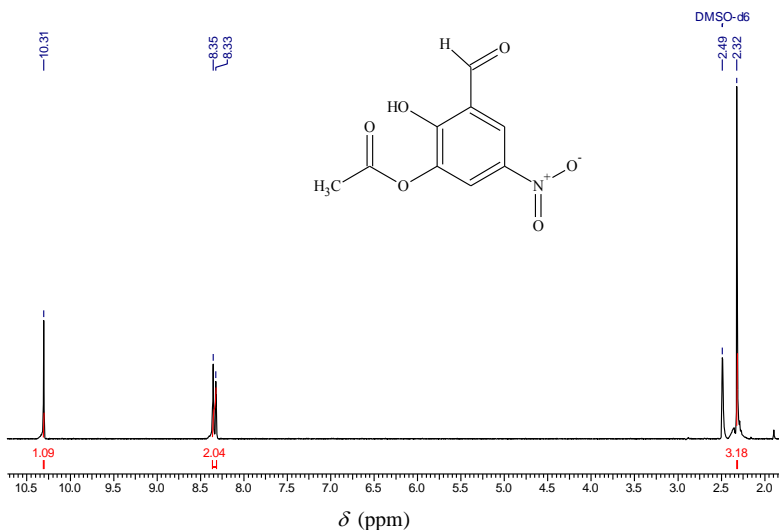


APÊNDICE G - Espectro de FTIR do composto 3-acetoxi-2-hidroxi-benzaldeído com pastilha de KBr.

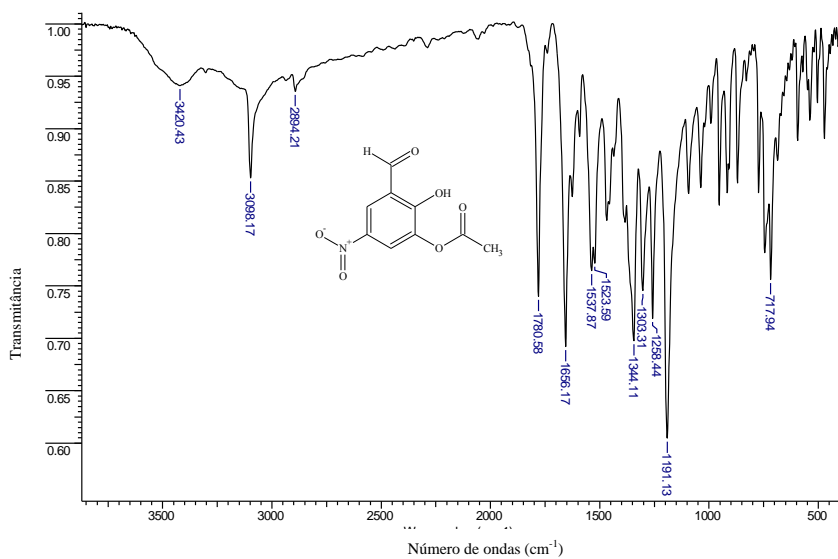


APÊNDICE H - Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz)

Composto 3-acetoxi-2-hidroxi-5-nitrobenzaléido. RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ/ppm): 10,31 (*s*, 1H, aldeído), 8,35 (*d*, $J = 2,9$ Hz, 1H), 8,33 (*d*, $J = 2,9$ Hz, 1H), 2,32 (*s*, 3H, CH_3).

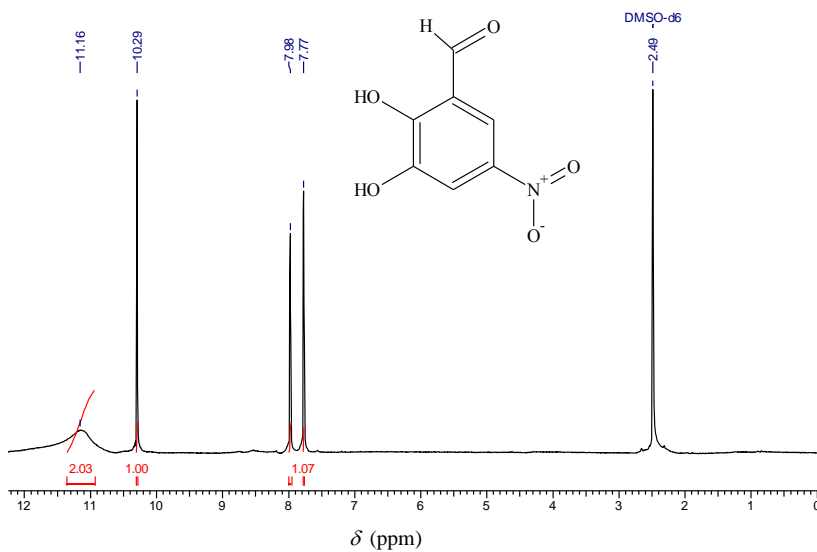


APÊNDICE I - Espectro de FTIR do composto 3-acetoxi-2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído com pastilha de KBr.



APÊNDICE J - Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz).

Composto 2,3-diidroxi-5-nitrobenzaléido. RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ/ppm): 11,16 (*s*, 2H, OH), 10,29 (*s*, 1H, aldeído), 7,98 (*d*, $J = 2,8$ Hz, 1 H), 7,77 (*d*, $J = 2,8$ Hz, 1 H).



APÊNDICE K - Espectro de FTIR do composto 2,3-diidroxi-5-nitrobenzaldeído com pastilha de KBr.

