

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

MEDIDAS TERMODINÂMICAS E ELÉTRICAS NA SÉ
RIE HOMÓLOGA DO 4 (4'-n-NANOXIBENZOILOXI)
BENZILIDENO 4"-n-ALCOXIANILINA

Dissertação submetida à Universidade Fe
deral de Santa Catarina para obtenção do
Grau de "Mestre em Ciências".

LUIZ SÍLVIO SCARTAZZINI

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
AGOSTO DE 1987.

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.



PROF. Dr. HÉDIO JOSÉ MULLER
ORIENTADOR



PROF. Dr. HÉDIO JOSÉ MULLER
COORDENADOR

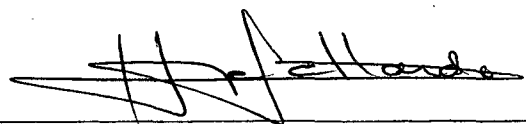
BANCA EXAMINADORA:



PROF. Dr. HÉDIO JOSÉ MULLER



PROF. Dr. ÁBIO VALERIANO A. PINTO



PROF. Dr. HUGO ALEJANDRO G. OLMEDO

À Minha esposa Sarita e
aos meus filhos Cristia
no e Ranata.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina.

À APESC - Associação Pró-Ensino Superior de Santa Cruz do Sul.

À Secretaria de Educação e Cultura do Estado do Rio Grande do Sul.

À CAPES.

Ao Orientador Prof. Hédio José Müller

Aos professores e aos colegas que contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	PAG.
CAPÍTULO I - CONCEITOS GERAIS.....	1
1.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS.....	1
1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.....	3
1.3 - ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	9
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS.....	13
2.1 - CALORIMETRIA.....	13
2.2 - ALINHAMENTOS INDUZIDOS.....	17
2.2.1 - SUPERFÍCIE DE CONTATO.....	17
2.2.2 - CAMPO ELÉTRICO E MAGNÉTICO.....	19
2.3 - ANISOTROPIA DIELÉTRICA.....	23
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS.....	31
3.1 - A SÉRIE HOMÓLOGA ESTUDADA.....	31
3.2 - MICROSCÓPIO DE LUZ POLARIZADA.....	33
3.3 - CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	35
3.4 - CÉLULA DO CAPACITOR.....	37
3.5 - FORNO DE AQUECIMENTO.....	40
3.6 - CONJUNTO PARA MEDIR CAPACITÂNCIA.....	43
3.7 - CALIBRAÇÃO DA CÉLULA.....	45
3.8 - MÉTODO DA INTERPOLAÇÃO PONDERADA.....	52
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSÃO.....	57
4.1 - TABELA E GRÁFICOS DAS TEMPERATURAS.....	57
4.2 - TABELA E GRÁFICO DAS ENTALPIAS.....	64
4.3 - TABELA E GRÁFICOS DAS ANISOTROPIAS DIELÉTRICAS.....	69
4.4 - SÉRIE DOS POLIMETILENOS.....	77
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas propriedades termodinâmicas e elétricas da série homóloga do 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-alcoxianilina. Submetendo-se amostras de cada composto da série à variações da temperatura e com o auxílio do microscópio de luz polarizada e do calorímetro diferencial de varredura, foram determinadas as temperaturas de transição das fases mesomórficas e suas respectivas variações de entalpia. Em alguns compostos desta série, com o auxílio do conjunto de ponte de capacitância, foram investigadas as constantes dielétricas na fase nemática para determinar o sinal da anisotropia dielétrica.

Da série n-metilen-bis(4-oxi-fenilen-carboxi 4-fenilenoxi heptila) foram investigadas as constantes dielétricas em dois compostos, para determinar o sinal da anisotropia dielétrica.

OBJETIVOS

O presente trabalho visa analisar o comportamento térmico de dez compostos da série homóloga 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-alcoxianilina, através de medidas das temperaturas de transição das fases mesomórficas em cada composto e medidas de variação de entalpia.

Em três compostos desta série e em dois compostos da série n-metilen-bis(4-oxi-fenilen-carboxi 4-fenilenoxi heptila) pretende-se medir as constantes dielétricas para serem determinadas as anisotropias dielétricas dos mesmos.

CAPÍTULO I

CONCEITOS GERAIS

1.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS

Dentro da natureza, dependendo das forças de interação entre as moléculas ou íons, as substâncias podem existir em três possíveis estados: sólido, líquido e gasoso.

As substâncias sólidas se formam geralmente quando um líquido ou um gás se esfriam a uma temperatura suficientemente baixa para que as forças interatômicas ou intermoleculares de atração superem a agitação térmica. Todos os sólidos podem classificar-se em cristalinos e amorfos. O sólido cristalino, ao contrário do sólido amorfo, apresenta um ordenamento tridimensional regular em suas moléculas ou íons. Se este conjunto ordenado se repetir regularmente, formará a rede cristalina.

O sólido, quando aquecido, pode passar diretamente para o estado de líquido isotrópico.

Ao fundir-se, o sólido perde a característica de apresentar as posições fixas entre suas moléculas ou íons para dar lugar a fluidez interatômica ou intermolecular que caracteriza o líquido isotrópico ou o gás. Mas alguns sólidos, após a fusão, ainda apresentam certa ordem entre suas moléculas, a qual impede que eles sejam considerados de estarem no estado líquido isotrópico. A esta fase intermediária entre o estado sólido e o estado líquido denominou-se mesofase e as substâncias que apresentam mesofases são chamadas de substâncias mesomórficas.

As substâncias mesomórficas são divididas em dois grupos^{1,2}:

- Cristais Líquidos Termotrópicos (C.L.T.); a variável determinante no processo de surgimento da mesofase na substância mesomórfica é a temperatura. Todo composto que apresenta mesofase termotrópica chama-se mesógeno termotrópico.
- Cristais Líquidos Liotrópicos (C.L.L.); são obtidos através de mistura de anfifílicos ou surfactantes com um solvente, em geral a água ou um solvente orgânico. O parâmetro principal na determinação das fases é a concentração.

Ainda é considerado o grupo dos Cristais Plásticos (C.P.) que, independentemente da forma como é produzido sua mesofase, eles se distinguem dos cristais líquidos por suas moléculas não apresentarem liberdade posicional. Nos cristais líquidos as moléculas podem trocar de posição desde que mantenham uma orientação preferencial. Outra característica é de que os cristais plásticos são constituídos de moléculas compactas, de forma globular, ao passo que as moléculas dos cristais líquidos são normalmente longas e estreitas.³

Substâncias diferentes poderão apresentar arranjos diferentes entre moléculas e camadas na mesofase. A relação de ordem que persistir entre moléculas com camada, molécula com molécula e camada com camada após a fusão, irá determinar o tipo de fase apresentada na mesofase da substância.

1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Quando um sólido cristalino é aquecido, numa determinada temperatura funde e suas moléculas sofrem desordenações causadas pelo estado de agitação térmica. Conseqüentemente a substância apresentará menor ordem entre suas moléculas e suas moléculas e suas camadas, perdendo a ordenação geométrica apresentada antes da fusão. Para o ponto em que a temperatura produz esta alteração na ordem da substância, dá-se o nome de temperatura de transição de fase.

As fases que os cristais líquidos podem apresentar, de acordo com o arranjo entre moléculas e/ou camadas que persistirem após a fusão, são⁴: esmética, colestérica ou nemática. As fases colestéricas e nemáticas não ocorrem na mesma substância.

A fase nemática é aquela que apresenta ordem unidimensional na mesofase. As moléculas não se posicionam em camadas e podem mudar de posição. A ordem que persiste é uma direção comum para a maioria das moléculas localizadas numa região da amostra; elas se orientam segundo um eixo diretor \vec{n} . A figura 1-A apresenta um modelo de arranjo molecular local de uma substância com fase nemática.

A fase colestérica apresenta distribuição de camadas. Analisando individualmente cada camada da fase colestérica vê-se que ela se comporta com a mesma característica das moléculas na fase nemática; as moléculas mudam de posição entre si mas mantêm uma ordem orientacional na camada segundo um eixo diretor \vec{n} . A orientação das moléculas segundo o eixo diretor \vec{n} varia de camada para camada de forma helicoidal, como pode ser

visto no modelo apresentado na figura 1-C. A semelhança na disposição das moléculas na camada da substância com fase colesterica, que se assemelha a distribuição das moléculas na fase nemática, leva alguns autores a defini-la como fase nemática estratificada.⁵ Nas figuras 1-A e 1-C estão ilustradas as semelhanças na distribuição das moléculas na camada, as quais obedecem uma direção preferencial. Mas as camadas na fase colesterica apresentam moléculas que variam a direção preferencial a cada camada, continuamente e de forma simétrica fazendo com que a cada 180° haja a repetição de uma camada cujas moléculas apresentam a mesma direção preferencial.

A fase esmética se caracteriza por apresentar ordem bidimensional. A figura 1-B mostra a disposição de ordem entre as moléculas e a disposição de ordem destas com as camadas, na fase esmética.

Um cristal líquido termotrópico, ao se variar sua temperatura, pode apresentar sucessivamente as fases esméticas e a nemática, ou esmética e colesterica. O composto que apresenta duas ou mais mesofases é denominado polimórfico, um fenômeno comum nos cristais líquidos termotrópicos. As mesofases nemática e colesterica não aparecem na mesma substância.

Basicamente, ocorrem duas situações gerais nas mesofases dos compostos polimórficos:

1ª SÓLIDO → ESMÉTICO → NEMÁTICO → ISOTRÓPICO
 2ª SÓLIDO → ESMÉTICO → COLESTÉRICO → ISOTRÓPICO

A mesofase esmética, que pode apresentar ordem entre as moléculas e entre as camadas ou apenas entre as camadas

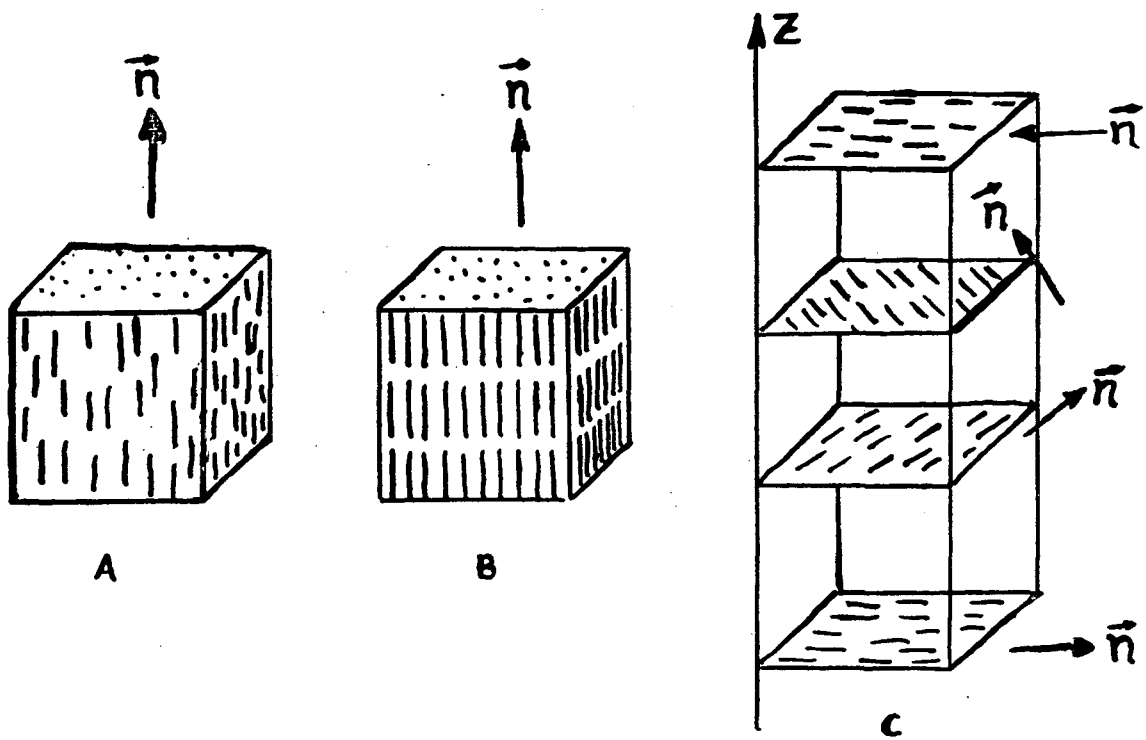


FIG 1

FIGURA 1-A - Representação das moléculas na fase nemática que possuem apenas ordem orientacional segundo um eixo preferencial, o eixo diretor \vec{n} .

B - Representação das moléculas na fase esmética que apresentam uma orientação preferencial no sentido do eixo diretor \vec{n} , e uma ordem em camadas.

C - Representação das moléculas na fase colestéria as quais apresentam uma orientação preferencial no sentido do eixo diretor \vec{n} na própria camada, mas esta orientação preferencial vai sofrendo uma rotação para as camadas que se sobrepõem formando uma espiral em torno do eixo perpendicular z.

das, pode aparecer de diversas formas no mesmo composto. Devido a sua maior complexidade de ordem, os esméticos são subdivididos em estruturados e não-estruturados⁴:

- Os esméticos estruturados apresentam ordem de longo alcance ; possuem a direção orientacional das moléculas em relação ao eixo diretor \vec{n} , apresentam ordem de camadas e as moléculas em relação às camadas apresentam um ordenamento orientacional , mantendo liberdade posicional.
- Os esméticos não estruturados possuem ordem de curto alcance ; mantêm apenas a ordem em camadas e possuem um eixo diretor comum para as moléculas, as quais posicionam-se aleatoriamente umas em relação as outras na própria camada.

Exemplos de esméticos estruturados são: Esmético B, E, G', H, H', e I. A figura 2-C mostra um tipo de esmético estruturado.

Exemplos de esméticos não-estruturados são: Esmético A, C, D, e F. As figuras 2-A e 2-B mostram tipos de esméticos não-estruturados.

De forma geral, do sólido cristalino, que possui ordem geométrica tridimensional, o cristal líquido polimórfico pode sofrer alterações em sua estrutura passando pelas etapas : fase esmética estruturada com ordem geométrica quase tridimensional; fase esmética não estruturada com ordem geométrica menos perfeita que a fase estruturada; fase nemática ou colestérica com ordem unidimensional, até atingir o estado de líquido isotrópico no qual apresenta nenhuma ordem.

O aumento da temperatura numa amostra de cristal líquido termotrópico vai destruindo a ordem e a rigidez existen

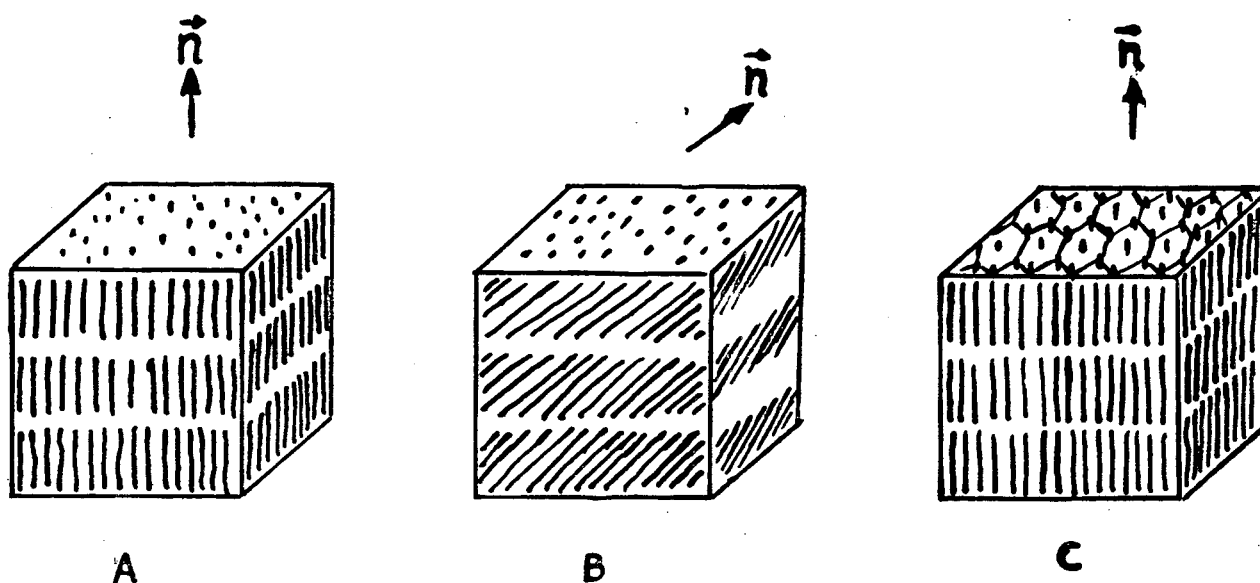


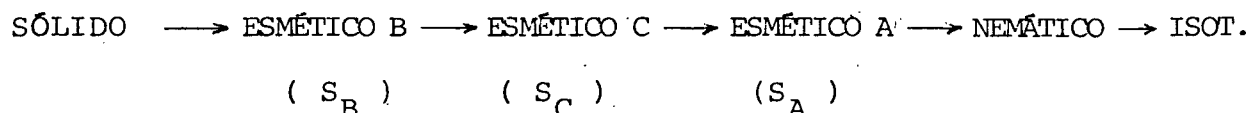
FIG 2

FIGURA 2-A - Esquematiza a ordem direcional preferencial das moléculas em relação ao eixo diretor \vec{n} e a ordem em camadas da fase esmética A.

B - Esquematiza a ordem direcional preferencial (inclinada) das moléculas em relação ao eixo diretor \vec{n} e a ordem em camadas da fase esmética C.

C - Esquematiza a ordem direcional das moléculas em relação ao diretor \vec{n} , a ordem das camadas e a ordem posicional entre as moléculas da fase esmética B.

tes entre as camadas e as moléculas do composto. Desta forma ,
pode-se encontrar substâncias polimórficas com mesofases:



A seqüência na distribuição da grande ordem no
composto pelo aumento na temperatura, é:

Cristal, $S_H, S_G, S_E, S_D, S_E, S_I, S_F, S_C, S_A, \overset{N}{\text{Col}}$, ou, Isotrópico.

Mas os cristais líquidos também podem apresentar
variações tais como ocorre com os compostos abordados por Ian
A. Shanks⁶ onde a ordem apresentada é: $Cr \rightarrow N \rightarrow S_A \rightarrow N \rightarrow I$. Nestes com-
postos aparece a fase nemática, de ordem unidimensional, antecede-
ndo uma fase esmética de ordem bidimensional. A este comporta-
mento, pouco comum aos cristais líquidos termotrópicos, dá-se o
nome de re-entrante.

A FASE NEMÁTICA QUE REAPARECE
NA SEQUÊNCIA DE TEMPERATURA
POR UMA MUDANÇA DE PRESSÃO É
CHAMADA DE FASE NEMÁTICA RE-EN-
TRANTE (N_{R_2}).

A FASE NEMÁTICA RE-ENTRANTE
GERALMENTE APARECE NAS SUBSTÂN-
CIAS QUE TEM ALTA POLARIZAÇÃO NA
DIREÇÃO DO EIXO MOLECULAR MAIOR.

1.3 - ESTRUTURA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS E SUAS PROPRIEDADES

As moléculas dos cristais líquidos são, na grande maioria dos casos, alongadas, contendo uma parte intermediária mais rígida (o corpo da molécula) e uma parte mais flexível, podendo representar-se esquematicamente como na figura 3.

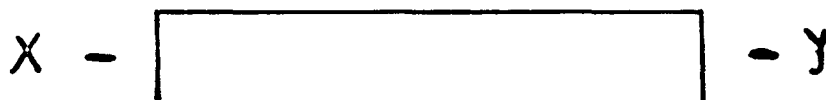


FIG 3

FIGURA 3 - Esquema de uma molécula de cristal líquido.

O retângulo representa o corpo da molécula, X e Y são os terminais substituintes ou grupos terminais.

O corpo da molécula geralmente apresenta núcleos benzênicos ligados diretamente entre si ou através de grupos ponte, como é mostrado na figura 4.

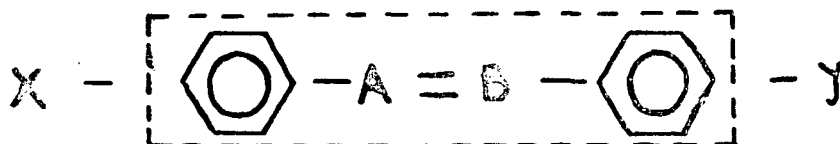


FIG 4

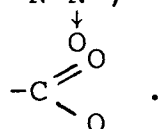
FIGURA 4 - Modelo representando o corpo da molécula.

A presença dos anéis aromáticos ligados diretamente entre si ou através dos grupos ponte, dão rigidez à estrutura do corpo da molécula. O aumento no número de anéis aromáticos irá influenciar no aumento da temperatura de fusão e como

conseqüência no crescimento da temperatura de transição nemático para isotrópico.¹

O grupo ponte, representado na figura 4 por -A = B -, por apresentar ligações múltiplas, restringe a liberdade de rotação, aumentando a rigidez e alongamento da molécula.

Exemplos mais comuns de grupos ponte são:^{1,2,7} -C≡C-; CH=N- ;
-N=N-; -CH=N-; (-CH=CH-)_n; -CH=N-N-N=CH-; -N=N-; -CH=CCl- ;



As ligações múltiplas dos grupos ponte e dos anéis aromáticos conferem à molécula uma grande polarizabilidade anisotrópica, rigidez molecular e aumentam a estabilidade térmica elevando a temperatura em que ocorre a transição de nemático para isotrópico. Porém, a troca dos grupos ponte por seus homólogos saturados baixa a temperatura de transição e até mesmo pode provocar o não surgimento da mesofase.^{1,9}

Os grupos terminais podem ser: monoatômicos, como halogênios, ou podem ser formados por unidades globulares compactas como NO₂ e NMe₂ ou por cadeias alquílicas e alcoxis.¹ A alteração nos grupos terminais também influencia no valor da temperatura de transição da fase nemática para isotrópica (T_{NI}).

A molécula poderá apresentar grupos substituintes laterais, os quais, além de interferirem na linearidade da molécula, diminuem a T_{NI}, diminuem a polarizabilidade anisotrópica e aumentam a separação entre os eixos das moléculas, diminuindo as forças atrativas entre elas.

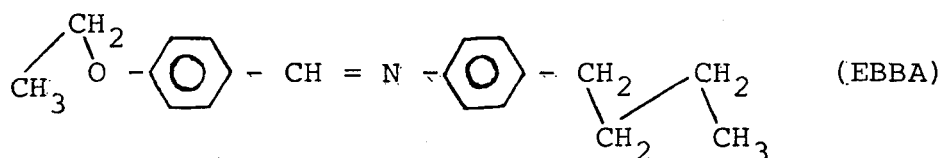
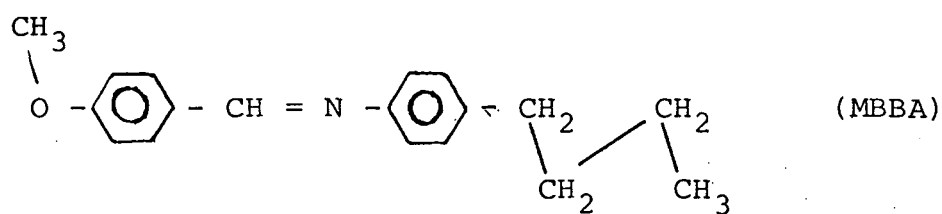
Mudanças possíveis no corpo da molécula ou nos

grupos terminais poderão alterar o comprimento, a rigidez, a polarizabilidade anisotrópica e as temperaturas de transição.

Deve-se levar ainda em conta que, com a interação de uma molécula com as suas vizinhas, a rigidez molecular poderá ser aumentada pela compressão causada por esta interação.

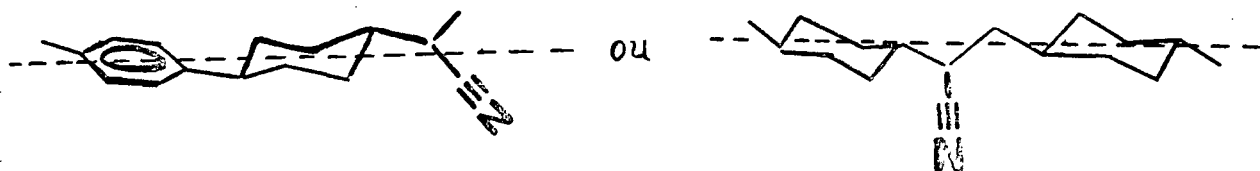
Exemplos de alterações nas propriedades térmicas e elétricas em moléculas de cristais líquidos são comentadas a seguir:

- É sabido o interesse em se obter cristais líquidos com larga faixa de fase nemática, preferencialmente em temperatura ambiente, para aplicação tecnológica e comercial. Para se obter um composto que passe diretamente de cristal para nemático, a molécula não pode conter grupos de dipolo transversos e a cadeia alquílica deve ser curta para evitar o surgimento de outras mesofases. Ocorre que as cadeias alquílicas curtas dos grupos terminais, conduzem a ponto de fusão da molécula geralmente elevado. Mas a redução na temperatura de fusão também pode ser alcançada mediante a mistura de dois ou mais compostos de cristais líquidos. Como exemplo deste tipo de comportamento é conhecido o caso do 4-metoxibenzilideno-4'-n-butilanilina (MBBA) cujo intervalo nemático é de 21°C até 47°C, que, ao ser misturado a seu homólogo o 4-etoxibenzilideno-4'-n-butilanilina (EBBA), de intervalo nemático entre 36°C a 80°C. formam uma mistura que resulta uma mesofase com intervalo nemático de -16°C até 50°C. As estruturas moleculares do MBBA e do EBBA são¹⁰:



- Um exemplo de alteração na propriedade elétrica da molécula do cristal líquido ocorre quando um grupo ciano ($C \equiv N$) é incorporado a um substituinte terminal alquílico ou introduzido numa ponte de etileno (C_2H_5) entre dois ciclos-hexanos. O efeito do grupo ciano é de tornar a anisotropia dielétrica da molécula de positiva em anisotropia dielétrica negativa.¹¹

A estrutura destes compostos é:



Desta forma, as propriedades térmicas e elétricas estão relacionadas com a fórmula estrutural da molécula.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS

2.1 - CALORIMETRIA

O presente estudo dos cristais líquidos começa pela investigação das propriedades termodinâmicas, ou seja, pelas temperaturas e entalpias das transições de fase. Para cada mudança de fase as moléculas sofrem uma ordenação diferente, o que implica em perda ou ganho de energia. Fornecendo energia térmica a uma substância, esta terá a sua ordem molecular modificada de maior ordem para uma ordem menor.

Desta forma, as investigações sobre as propriedades térmicas em um Cristal Líquido Termotrópico são feitas através da análise sobre a energia trocada com a substância e a consequente alteração que esta produz na ordem das moléculas e das camadas.

O D.S.C. (Differential Scanning Calorimetry) ou calorímetro diferencial de varredura, é um aparelho utilizado para detectar estes fenômenos. O calorímetro de varredura compara a energia trocada por um recipiente contendo amostra da substância em relação a outro recipiente vazio. Fornecendo calor a ambos os recipientes, de forma a mantê-los sempre a temperaturas idênticas, o aparelho registra a quantidade de energia que o recipiente com amostra trocou no instante em que ocorrer modificação na ordem de sua estrutura.

A energia trocada pela amostra durante a alteração da ordem de sua estrutura, como o processo ocorre a pressão constante, chama-se entalpia.

A quantidade de energia registrada através da curva no gráfico do aparelho é calculada pela equação:¹²

$$\Delta H = \frac{K \cdot A \cdot R}{m \cdot A} \cdot S \quad (2.1)$$

onde: K - é a constante de calibração do aparelho

A - é a área sob a curva

R - é a sensibilidade do aparelho

m - é a massa de amostra

S - é a velocidade de deslocamento do papel no qual é registrada a curva.

As curvas de maior área, que registram maior variação de entalpia, ocorrem quando a substância modifica bastante a ordem de sua estrutura. Para pequenas modificações na ordem estrutural haverá pequena variação de entalpia, o que ocasionará o registro de uma curva com área menor.

Para determinar o valor da constante K, usa-se uma substância padrão, de massa e entalpia conhecidas e, através do D.S.C., registra-se a curva da transição de fase a qual fornece a área com o auxílio de um planímetro. O valor da constante K é obtido com a aplicação destes dados na equação:

$$K = \frac{H \cdot m \cdot S}{A \cdot R} \quad (2.2)$$

Para se determinar a temperatura em que ocorre a transição de fase, traça-se uma linha base que acompanha o gráfico antes e depois da transição e outra linha tangente a curva de ascensão do gráfico. A intersecção entre a linha base e a linha tangente à curva dará o ponto no qual a substância entrou em

transição. A temperatura de transição é lida na escala abaixo do ponto. A técnica para a determinação da temperatura de transição é mostrada na figura 5.

Pelos gráficos registrados no D.S.C. pode-se observar outros aspectos que se relacionam com a amostra, como a sua pureza e a variação de calor específico^{12,13}. Na figura 6-A é mostrado o gráfico registrado para a transição de uma amostra com alto grau de pureza, determinado pelo pico estreito. O pico largo da figura 6-B indica uma curva de transição para uma substância com baixo grau de pureza. Na figura 7-A a linha base encontra o final da transição registrado no gráfico a mesma altura, indicando que não houve variação no calor específico da amostra. Quando a linha base, no final da transição, está a uma altura diferente da linha do gráfico, como é visto na figura 7-B, garante que houve modificação no calor específico da amostra.

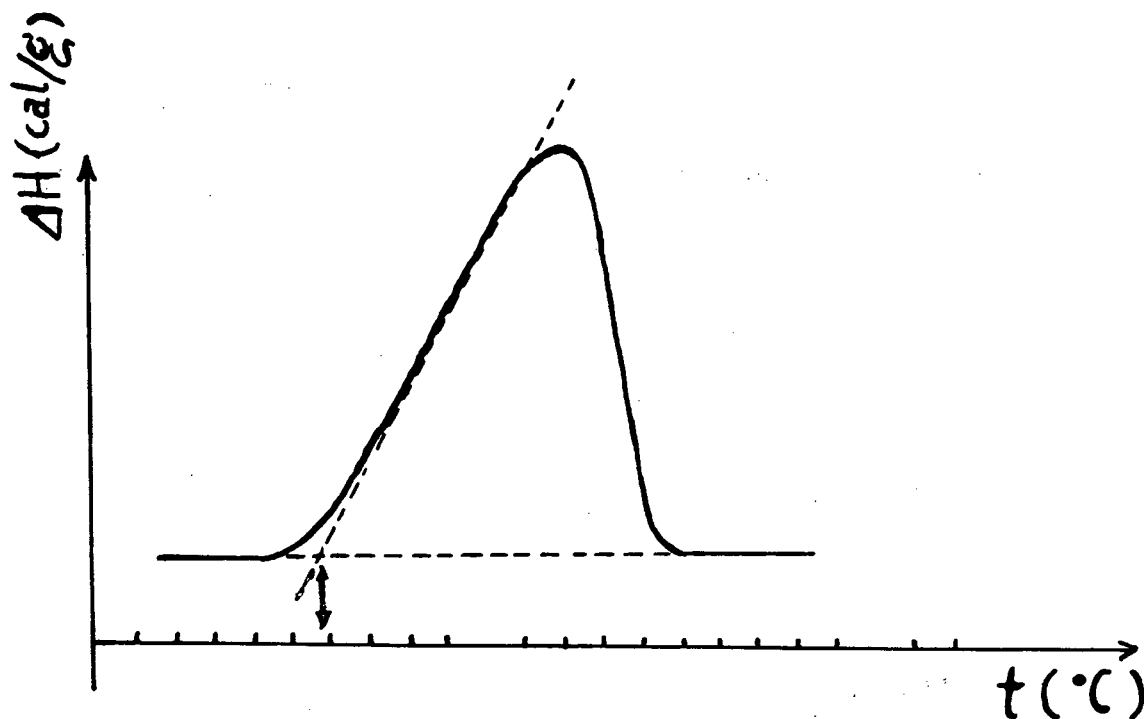
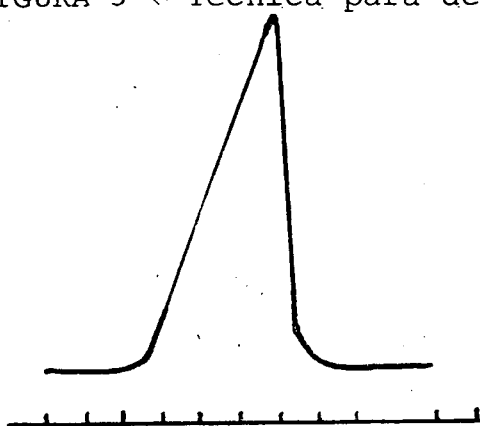
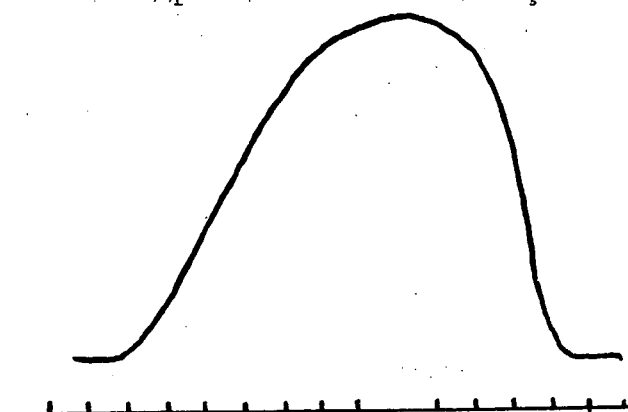


FIGURA 5 - Técnica para determinar a temperatura de transição.



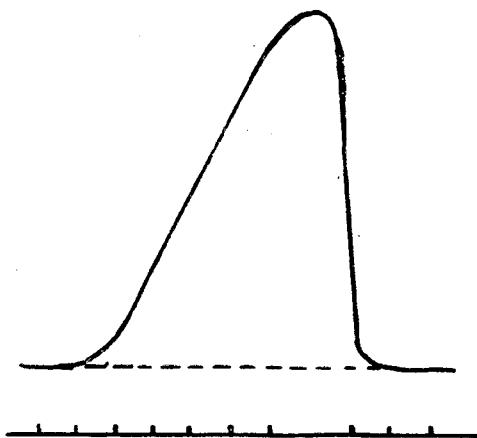
A

FIGURA 6-A - Curva registrada para substância com alto grau de pureza.



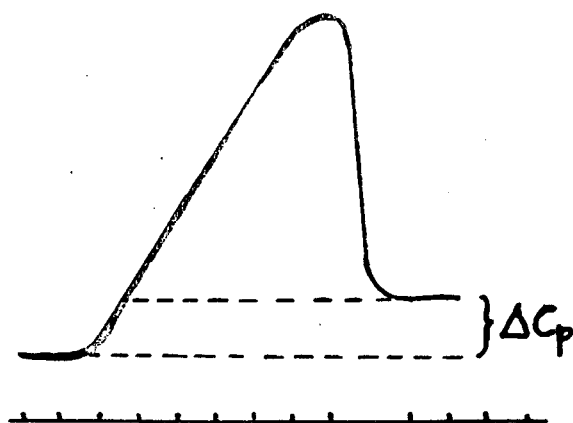
B

Figura 6-B - Curva registrada para substância com baixo grau de pureza.



A

FIGURA 7-A - Transição sem variação de calor específico.



B

FIGURA 7-B - Transição com variação de calor específico.

2.2 - ALINHAMENTOS INDUZIDOS

Para o estudo das propriedades eletro-ópticas, é de importância fundamental se conseguir um bom alinhamento nas moléculas da substância. Apenas em algumas pequenas regiões da amostra pode ser encontrada uma orientação homogênea surgida espontaneamente. Para que esta orientação se estenda a todo o volume da amostra, se faz necessário o envolvimento de condições externas especiais, tais como, a aplicação de campos elétricos ou magnéticos com intensidades e direções apropriadas e também o preparo da superfície sobre a qual será depositada a amostra.

2.2.1 - SUPERFÍCIE DE CONTATO

A superfície sobre a qual é depositado o cristal líquido para ser analisado, geralmente é uma lâmina de vidro. Como as moléculas do cristal são alongadas, a tendência natural é de ocupar uma posição paralela sobre a placa de vidro, aleatoriamente.

É largamente conhecida a técnica de atritar a superfície do vidro, em um único sentido, com uma flanela de algodão ou um pedaço de papel, para se obter um alinhamento homogêneo das moléculas do cristal líquido. Outras maneiras e métodos de atritar o vidro estão descritas no trabalho de Wolff e colaboradores¹⁴ onde é usado um tecido impregnado com uma pasta contendo grãos de diamante, provocando microranuras na superfície do vidro ao ser atritada, nas quais as moléculas dos cristais líquidos se depositam, obedecendo o sentido unidirecional das microranuras. No trabalho de Dwight W. Berreman¹⁵ foram utilizados co

mo materiais alinhantes da superfície do vidro uma cortina impregnada com cera virgem, vidro de quartzo com pó de diamante e couro duro para produzir as microranuras.

Das mais diversas formas usadas para atritar o vidro, o processo de produzir ranhuras em sua superfície faz crer que origina um certo alinhamento visto que a molécula do cristal líquido é alongada e irá ocupar os sulcos ao longo destas ranhuras. Os demais processos de atritamento foram recebendo explicações com o correr do tempo que se embasavam na camada de gordura existente na superfície do vidro bem como a própria superfície, a qual, com o atrito, era polarizada e interagia com as moléculas do cristal líquido.

Baseados neste conhecimento empírico, usa-se muito o processo de cobrir a superfície do vidro com substâncias orgânicas como: álcool polivinílico, poliamidas, poliésteres, ou polissiloxanos, os quais, ao serem atritados, fundem-se e suas cadeias moleculares se orientam na direção do atrito. Posteriormente esta superfície tratada irá interagir com a camada de cristal líquido, que com ela contata, alinhando-a homogeneamente, formando uma combinação complexa de fatores geométricos e de interações de van Der Waals.

As suposições, teorias e fatos sobre os diversos tipos de alinhamentos devido a superfície de contato estão descritos no trabalho de J.A. Castellano.¹⁶

2.2.2 - CAMPO ELÉTRICO E MAGNÉTICO

As moléculas dos cristais líquidos, por serem geralmente complexas, podem apresentar vários dipolos elétricos de correntes das várias ligações interatômicas. Pode ocorrer que o somatório destes dipolos totalize um dipolo resultante nulo, fornecendo então uma molécula apolar. Logo, as moléculas dos cristais líquidos dependendo do somatório, podem ser polares ou apolares.

Ao submetermos uma amostra de cristal líquido a um campo elétrico, este irá interagir com as cargas elétricas ou íons e com os dipolos da molécula. Nas moléculas apolares o campo elétrico poderá induzir o surgimento de dipolos e estes dipolos induzidos poderão ser orientados pelo campo elétrico na direção desejada. Nas moléculas polares o campo elétrico poderá produzir um torque no dipolo fazendo com que a molécula gire e se alinhe no sentido desejado.

A forma prática para se fazer um campo elétrico atuar sobre uma amostra de cristal líquido, é colocá-la entre as armaduras de um capacitor. Estas, são geralmente placas planas de vidro polido, com uma das faces da superfície coberta com uma fina camada de metal condutor que pode ser: Sn_2 , In_2O_3 ou AuO .

A ação do campo elétrico atuando sobre os dipolos, permanentes ou induzidos, de uma amostra de cristal líquido inserida em um capacitor plano, é mostrado na figura 8.

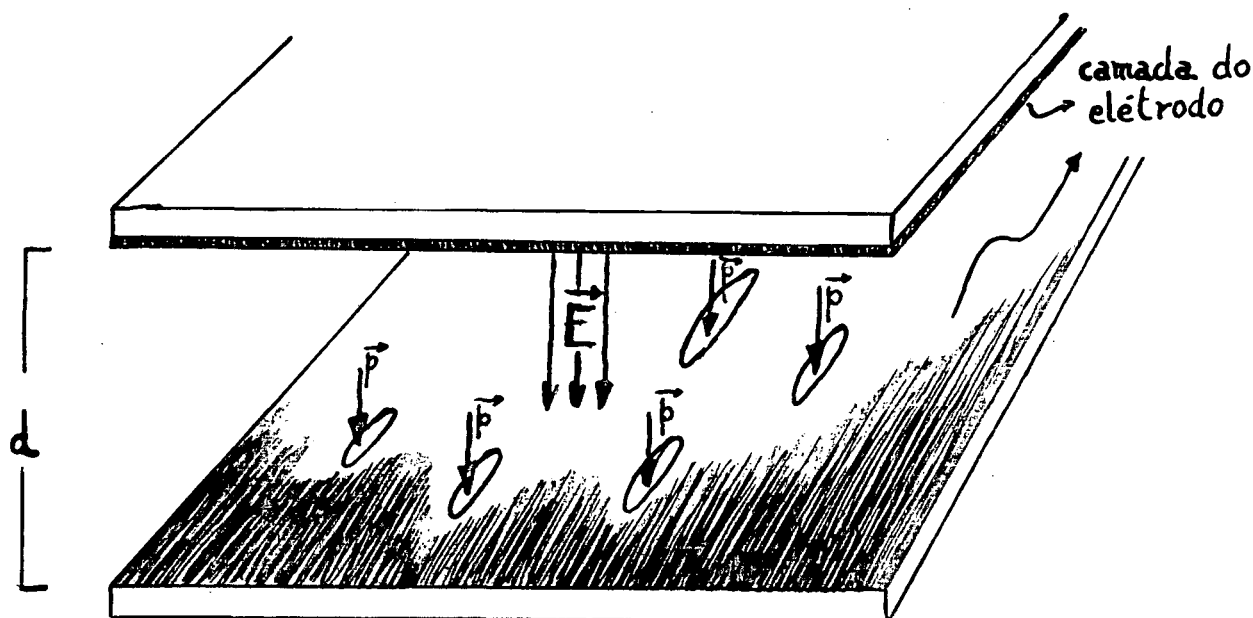


FIG 8

FIGURA 8 - Campo elétrico orientando moléculas através de seus dipolos, em um capacitor.

O campo elétrico pode ser determinado pela equação:

$$E = \frac{V}{d} \quad (2.3)$$

sendo; V - a tensão aplicada ao capacitor

d - a distância entre as placas do capacitor.

A capacitância de um capacitor depende da natureza do material que o preenche, o dielétrico. A razão entre a capacitância do capacitor preenchido com dielétrico e a capacitância do capacitor a vácuo, é chamada de constante dielétrica do material (k). Teremos:

$$k = \frac{C_d}{C_o} \quad (2.4)$$

onde; C_d é a capacitância do capacitor com dielétrico
 C_o é a capacitância do capacitor a vázio.

O campo magnético tem influência sobre o movimento dos elétrons ao redor do núcleo. O movimento do elétron em torno do núcleo forma uma espira microscópica de corrente que concede propriedades magnéticas a substância. No material diamagnético, na ausência de um campo externo, as diversas correntes eletrônicas das espiras somam zero, não havendo momento magnético resultante. Mas ao ser aplicado um campo magnético externo o movimento dos elétrons é alterado, induzindo a formação de um momento de dipolo magnético. Este momento de dipolo magnético será orientado na mesma direção mas com sentido contrário ao do campo magnético externo.

No caso específico de um cristal líquido, de natureza diamagnética, por ter moléculas mais complexas que apresentam grupos aromáticos, terá várias ligações sigma e pi. As ligações π proporcionam elétrons que formam nuvens eletrônicas girando pelo anel aromático. Estas características causam uma grande anisotropia magnética na substância. Desta forma, ocorre que os valores de medidas de propriedades magnéticas realizadas no sentido paralelo ao comprimento da molécula sejam diferentes dos valores das medidas da mesma propriedade realizados no sentido perpendicular ao do comprimento da molécula. Um exemplo de anisotropia ocorre com a susceptibilidade magnética, esquematizada na figura 9.¹⁷

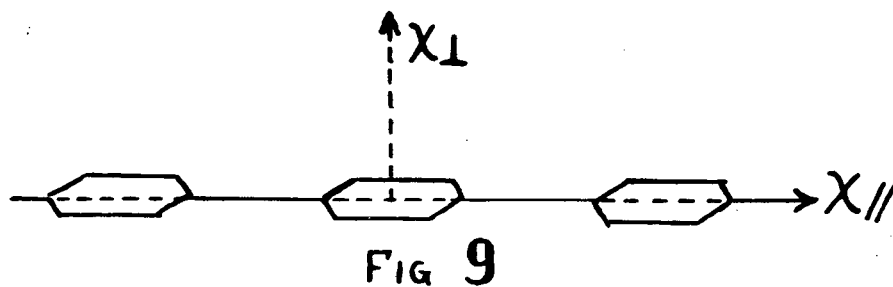


FIGURA 9 - Susceptibilidade magnética paralela e perpendicular em relação a molécula do cristal líquido.

A anisotropia magnética em relação aos valores da susceptibilidades direcionais é calculada mediante a equação:

$$\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp} \quad (2.5)$$

onde; $\chi_{//}$ é o valor da susceptibilidade magnética medida no sentido paralelo ao eixo longitudinal da amostra

χ_{\perp} é o valor da susceptibilidade magnética medida no sentido perpendicular ao eixo longitudinal da amostra.

Pelos valores medidos das susceptibilidades direcionais, a anisotropia relacionada com esta grandeza pode apresentar um resultado positivo ou negativo. A anisotropia diamagnética será positiva quando o eixo maior das moléculas dos cristais líquidos se alinham na direção do campo aplicado.

2.3 - ANISOTROPIA DIELÉTRICA

Dependendo da estrutura molecular da substância, pode ocorrer que os valores numéricos das medidas de suas propriedades ópticas e elétricas feitas no sentido paralelo a sua orientação, sejam diferentes dos valores numéricos das medidas realizadas no sentido perpendicular a orientação molecular. A diferença entre o valor da grandeza medido paralelamente e o valor da grandeza medido perpendicularmente à orientação da molécula, denomina-se anisotropia.

Vários tipos de anisotropia podem ser encontrados e estudados nos cristais líquidos. Porém, o presente trabalho irá se ocupar com a anisotropia que se relaciona com a permissividade dielétrica (ϵ). Numa amostra orientada encontra-se o valor numérico da permissividade medida no sentido paralelo a orientação da amostra, obtendo-se o $\epsilon_{//}$. Medindo-se a permissividade no sentido perpendicular a orientação da amostra, obtem-se ϵ_{\perp} . A anisotropia dielétrica é calculada pela equação:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} \quad (2.6)$$

A permissividade dielétrica não é obtida diretamente pelas medidas do aparelho. Ela é determinada através de valores medidos e com os quais a permissividade se relaciona. Em um capacitor, onde a substância medida atua como dielétrico, a permissividade do dielétrico se relaciona com a carga e o campo elétrico e é definida de acordo com a equação:

$$\epsilon = k \epsilon_0 \quad (2.7)$$

onde ϵ_0 é a constante de permissividade no vácuo cujo valor é $8,85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$, k é a constante dielétrica do material, definida na equação (2.4).

A capacitância de um capacitor a vácuo pode ser determinada através de sua geometria, pela fórmula:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.8)$$

sendo: A a área da placa do capacitor

d a distância entre as placas do capacitor.

Quando o capacitor for preenchido com dielétrico, tem sua capacitância aumentada pelo fator multiplicativo da constante dielétrica, característica do dielétrico. A Capacitância do capacitor com dielétrico é definida pela equação:

$$C_d = k\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.9)$$

Pela definição dada na equação (2.7), a expressão (2.10) pode ser escrita como:

$$C_d = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2.10)$$

Se o dielétrico que preenche o capacitor for isotrópico, a capacitância medida será constante a uma temperatura fixa. Mede-se a capacitância usando-se corrente alternada para evitar a migração dos íons do dielétrico às placas do capacitor e mantém-se o campo a baixa frequência para evitar o fenômeno da dispersão anômala.¹⁸

Mas nos cristais líquidos orientados, a capacitância medida no sentido perpendicular a orientação das moléculas

terá valor diverso da capacitância medida no sentido paralelo a orientação molecular. Este fato deve-se a anisotropia da permissividade dielétrica, a qual pode ser positiva ou negativa, como pode ser visto na equação (2,6). Os multipolos existentes na molécula, devido às múltiplas ligações entre grupos ponte, anéis aromáticos, grupos terminais e substituintes laterais, os quais formarão um dipolo resultante que poderá ser paralelo ao eixo longitudinal da molécula, perpendicular ao eixo longitudinal da molécula ou mesmo oblíquo a este eixo.

O dipolo resultante, permanente ou induzido pelo campo, sendo paralelo ao eixo longitudinal da molécula, irá fornecer um valor maior para a $\epsilon_{//}$, possuindo assim, a molécula, uma anisotropia dielétrica positiva. $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} > 0$

Sendo o dipolo resultante perpendicular ao eixo longitudinal da molécula, ele irá contribuir para o aumento de ϵ_{\perp} , fornecendo à molécula um $\Delta\epsilon$ negativo. $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} < 0$

Quando o dipolo resultante for oblíquo ao eixo longitudinal da molécula, ele poderá contribuir para o aumento de $\epsilon_{//}$ ou ϵ_{\perp} , dependendo do ângulo formado entre o dipolo resultante e o eixo longitudinal da molécula. Pela teoria de Maier and Meier¹⁹ conclui-se que os dipolos que formam ângulos menores do que 55° em relação ao eixo longitudinal, irão contribuir para o aumento de $\epsilon_{//}$ e os dipolos com ângulos maiores do que 55° em relação a este eixo, contribuirão para o aumento de ϵ_{\perp} .

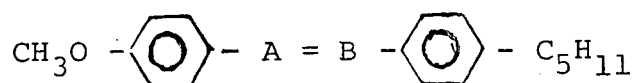
A teoria de Maier and Meier não é aplicada na prática pois não se conhecem técnicas capazes de calcular o ângulo do dipolo resultante em relação ao eixo longitudinal da molécula. O que se faz, na prática, é medir as permissividades dielétricas numa su

substância, mudando sistematicamente o grupo ponte ou então variando os grupos terminais e, desta forma, determinando a influência que estes apresentam na anisotropia dielétrica.

No trabalho de W.H. Jeu⁸ é comentada a anisotropia dielétrica através da análise dos grupos que compõem a molécula. Algumas conclusões deste trabalho são listadas a seguir:

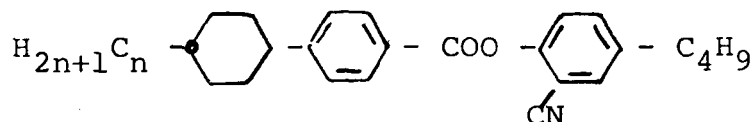
- Grupos ponte apolares, tais como $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$ e $-N=N-$ associados a grupos terminais simétricos, geralmente conferem à molécula uma anisotropia positiva.
- Grupos ponte polares, tais como $-CH=CCl-$, $-CH=N-$, $-N-CH-$ e $-O(CO)-$, associados a grupos terminais di-alquil assimétricos, contribuem para o aumento de ϵ_{\perp} , favorecendo o surgimento da anisotropia dielétrica negativa.
- No entanto, o grupo polar $-(CO)O-$ contribui para o aumento de ϵ_{\parallel} favorecendo o surgimento de $\Delta\epsilon$ positivo.

Nas figuras 10 e 11 estão mostradas a influência da variação de grupos ponte na molécula de forma estrutural



Os grupos terminais também podem influir consideravelmente na formação de um momento de dipolo que irá definir a grandeza da anisotropia dielétrica. Já comentou-se a influência do grupo ciano¹¹ incorporado ao substituinte terminal o qual irá aumentar o valor numérico da permissividade perpendicular, contribuindo para produzir uma anisotropia dielétrica negativa. A presença do grupo $-O(CO)-$ no terminal substituinte também forma $\Delta\epsilon$ negativo, como pode ser visto na figura 12-A, a qual mostra também a fórmula estrutural da molécula⁸.

Em recente trabalho²⁰ sobre influência dos substituintes laterais e grupos terminais nas propriedades dielétricas, é mostrado a alteração anisotrópica em uma substância na qual se faz a variação do número de carbonos no grupo terminal alquil. A fórmula geral da molécula é:



O gráfico que ilustra os valores numéricos das permissividades é mostrado na figura 12-B.

No geral, os grupos terminais alquil e alcoxi contribuem para o aumento da anisotropia dielétrica positiva. Porém, a molécula no todo, pode apresentar inúmeros dipolos decorrentes das muitas ligações nela existentes.

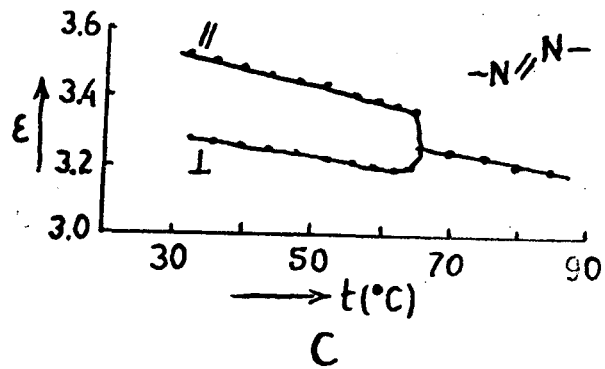
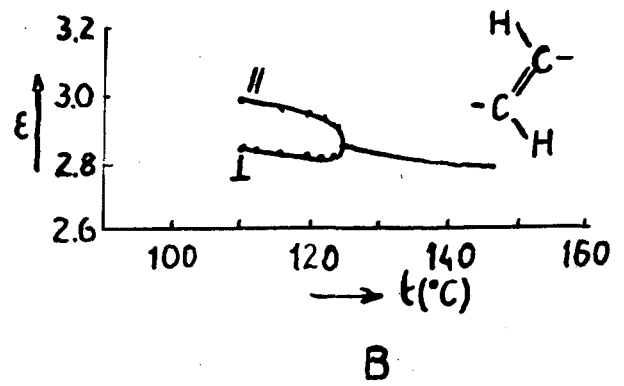
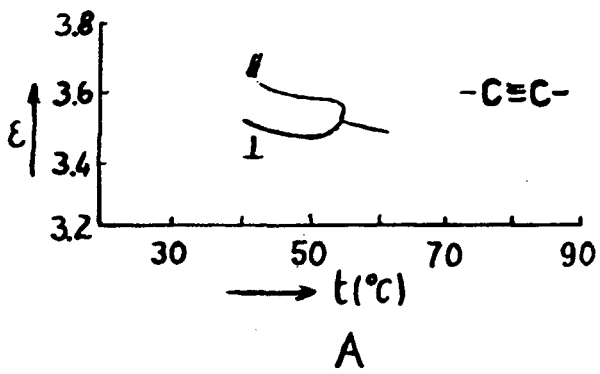


FIG 10

FIGURA 10-A, B e C - Anisotropia dielétrica positiva produzida pelos grupos ponte apolares $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ e $-\text{N}=\text{N}-$.

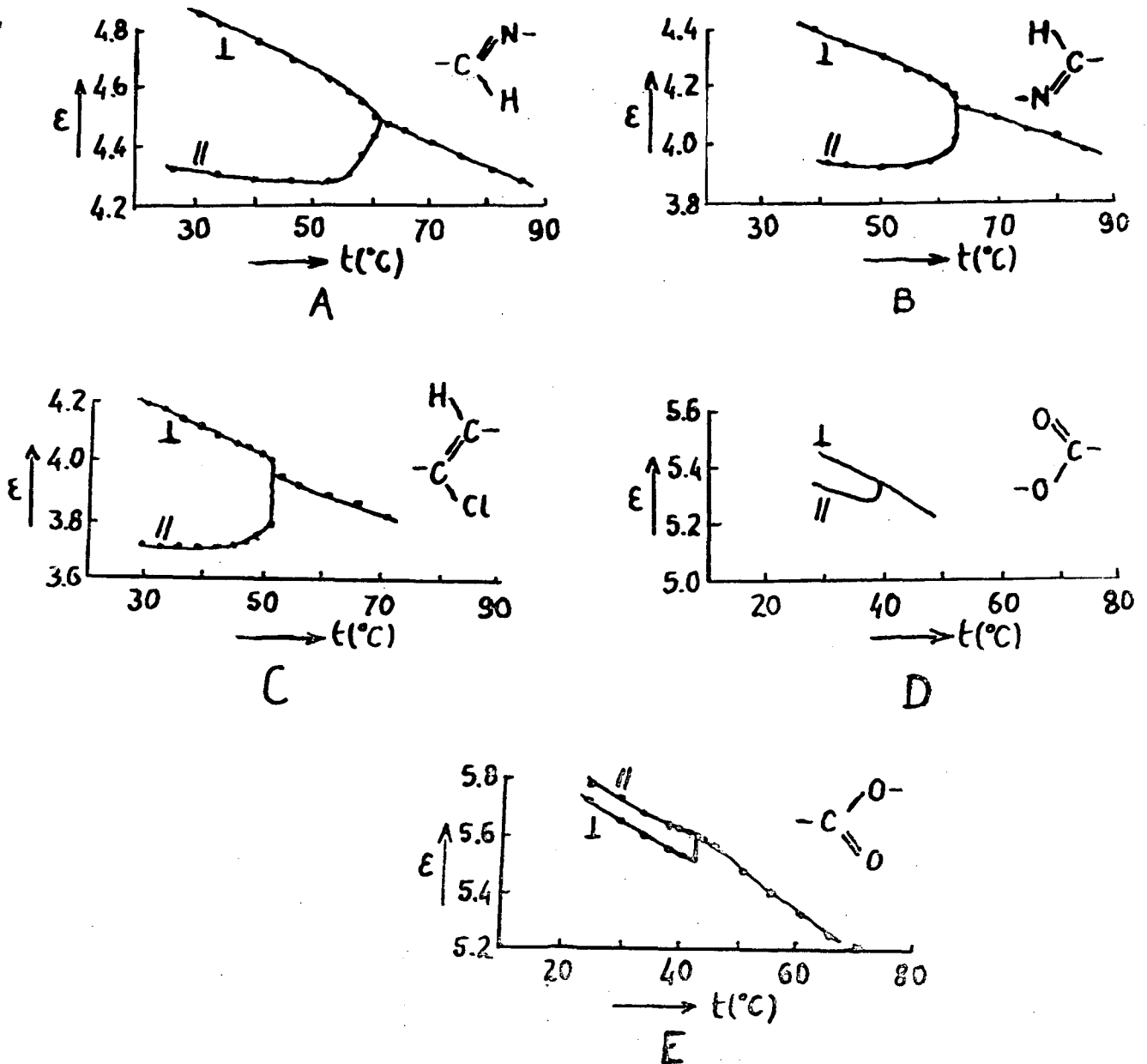


FIG 11

FIGURAS 11-A, B, C e D - Anisotropia dielétrica negativa produzi da pelos grupos ponte polares $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{Cl}$ e $-\text{O}(\text{CO})-$.

FIGURA 11-E - Anisotropia dielétrica positiva produzida pelo grupo polar $-(\text{CO})\text{O}-$.

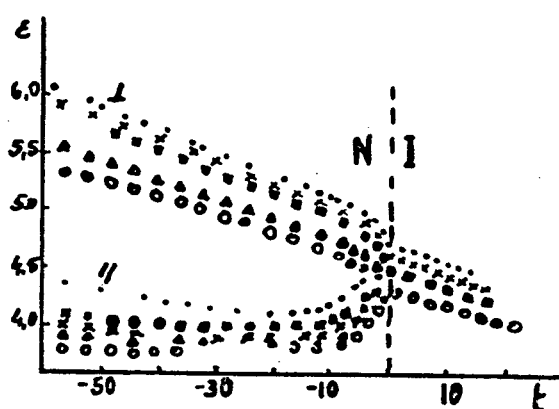
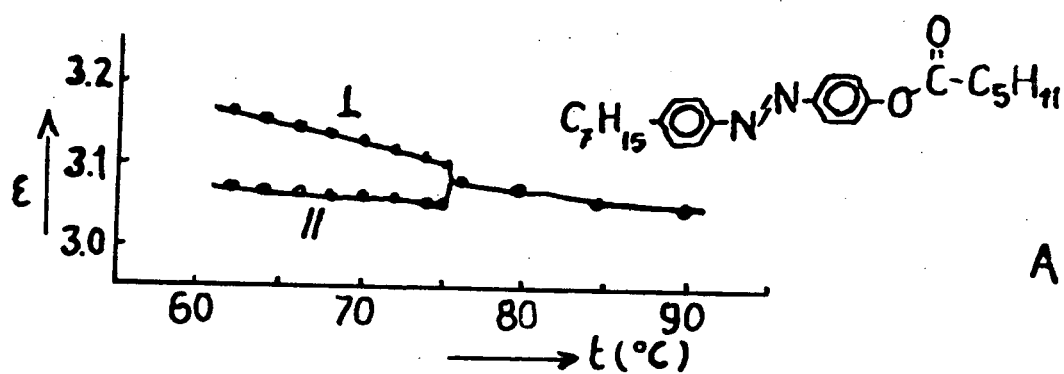


FIG 12

FIGURA 12-A - Anisotropia dielétrica negativa produzida pela presença do grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ no substituinte terminal.

B - Anisotropia dielétrica negativa em uma série homóloga onde: $n=3$ (●); $n=4$ (x); $n=5$ (◻); $n=6$ (Δ) e $n=7$ (o).

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

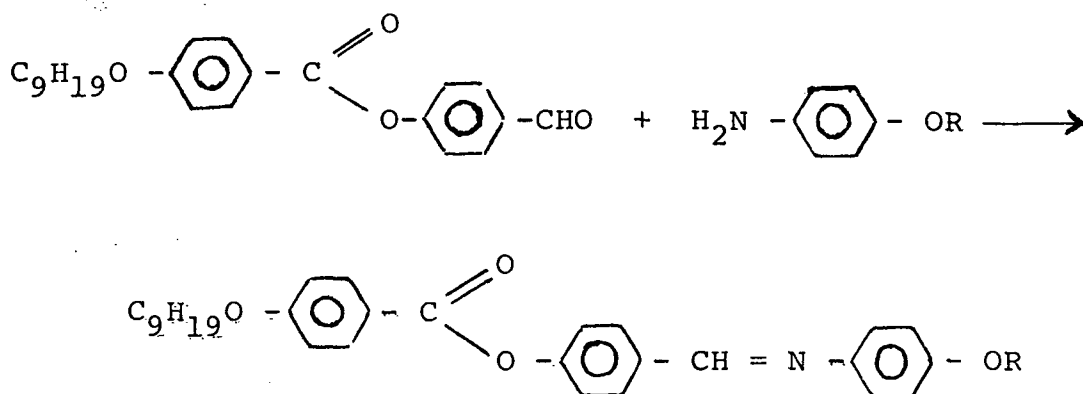
3.1 - A SÉRIE HOMÓLOGA ESTUDADA

A série homóloga 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-alcoxianilina é um cristal líquido termotrópico sintetizado pelo Grupo de Cristais Líquidos do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

O método de síntese para obtenção deste composto é o mesmo que foi usado para obtenção do ABBDA.²¹

De forma resumida, os compostos são preparados iniciando com o ácido p-hidroxibenzoico, no qual se faz sua alquilação e posteriormente se prepara o derivado 4-formilfenil-4'-n-alcoxibenzoato. Este serve de base para a reação de condensação com p-alcoxianilinas que irá fornecer o 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-alcoxianilina. Os compostos principais são recristalizados várias vezes em etanol até se obter a pureza desejada. Quando necessário, a recristalização se faz em uma mistura de benzeno-etanol. No final, o composto é identificado por espectroscopia, infra-vermelho e ressonância magnética nuclear de próton e sua pureza é testada pelo processo de cromatografia em camada fina.

Na etapa final da reação temos:



onde o resultante é a representação da série 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-alcoxianilina, sendo: $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ e $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ e 10 .

Foram analisados os compostos com:

- a) $n = 1$, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-metoxianilina, que será abreviado para NBBMA-1.
- b) $n = 2$, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-etoxianilina, que será abreviado para NBBEA-2.
- c) $n = 3$, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-propoxianilina que será abreviado por NBBPA-3.
- d) $n = 4$, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-butoxianilina, que será abreviado para NBBBA-4.
- e) $n = 5$, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-pentoxianilina que será abreviado para NBBPA-5.
- f) $n = 6$, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-hexoxianilina, que será abreviado para NBBHA-6.
- g) $n = 7$, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-heptoxianilina que será abreviado para NBBHA-7.
- h) $n = 8$, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-oc

toxianilina, que será abreviado para NBBOA-8.

i) n = 9, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-nanoxianilina, que será abreviado para NBBNA-9.

j) n = 10, denominado 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-decanoxianilina que será abreviado por NBBDA-10.

3.2 - MICROSCÓPIO DE LUZ POLARIZADA

Sobre uma lâmina plana de vidro, foi colocada a amostra a ser estudada, coberta com uma lamínula. Este conjunto foi introduzido num forno (Mettler FP-52) com controlador de temperatura, o qual estava acoplado a um microscópio de luz polarizada (Leitz Ortholux, Germany, nº 769403).

Este sistema permite observar as texturas das diversas mesofases que vão se alternando a medida que a substância é aquecida e também pode-se registrar a temperatura em que ocorre a transição de fase.

Esquemáticamente temos:

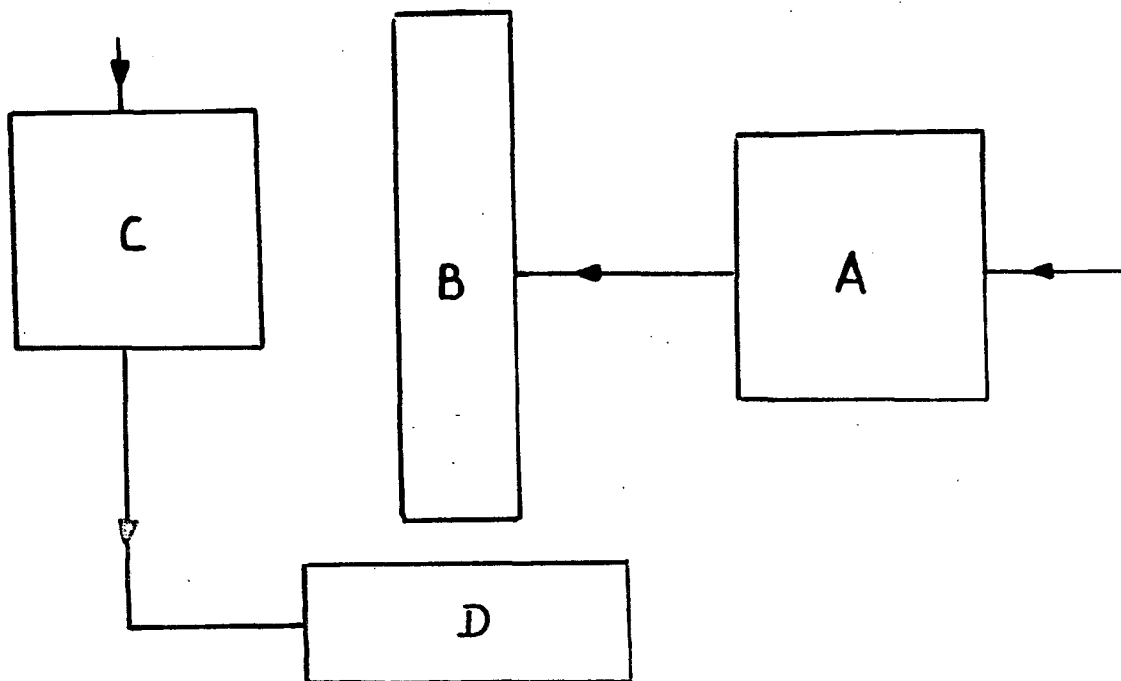


FIG 13

FIGURA 13

onde: A - Fonte de luz que alimenta o microscópio de luz polarizada.

B - Microscópio de luz polarizada.

C - Controlador de temperatura que fornece energia ao forno.

3.3 - CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA

As amostras foram acondicionadas em cápsulas discóticas de alumínio, com 6 mm de diâmetro e 1 mm de altura, suas massa foram determinadas por meio de uma balança analítica (Met tler H-51) a qual fornece medidas com precisão de centésimos de miligramas.

Cada amostra é colocada no forno do calorímetro diferencial de varredura (Perkin-Elmer, DSC-2) no qual está uma cápsula vazia, de mesmo material da cápsula preenchida. A cápsu la vazia serve de base para a comparação da variação da energia que ocorre nas duas cápsulas, a qual é registrada pelo registra dor gráfico do aparelho.

Os componentes que foram o Calorímetro Diferencial de Varredura está mostrado na figura 14.

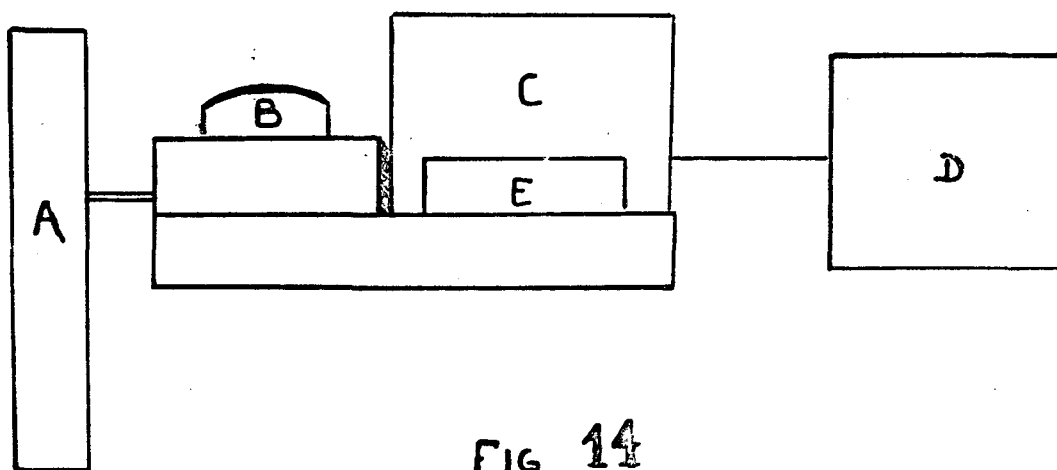


FIGURA 14 - Esquema dos aparelhos que compõem o DSC.

onde: A - Tubo de gás nitrogênio, para manter a amostra livre da umidade.

B - Forno para aquecimento e resfriamento das cápsulas , vazia e preenchida.

- C - Painéis com controle de velocidade de aquecimento, resfriamento e sensibilidade.
- E - Painél com controle dos ajustes.
- D - Registrador gráfico com controle de velocidade do papel.

Conforme o manual de instruções do DSC-2, para operar o aparelho, abre-se o registro de A que aciona o sistema de eliminação da umidade, liga-se o contato em C e aquece-se previamente o aparelho para que este se estabilize. A seguir a calibração do aparelho usando uma substância com temperatura de fusão e entalpia conhecidas. No caso, foi usado o elemento Índio, de grande pureza e cujo ponto de fusão ocorre em $156,6^{\circ}\text{C}$ com energia gasta para fundir, entalpia de fusão, de $6,79 \text{ cal/mg}$.

A calibração consiste em verificar se o aparelho, ao ser testado com a substância conhecida, realmente registra a transição de fase na temperatura esperada. Caso contrário, regula-se em E o dial de ajuste para que o pico da fusão ocorra na temperatura correta.

Calibrado o aparelho, coloca-se a cápsula com a substância a ser medida no lado esquerdo de B e a cápsula vazia à direita. Fechado o forno, aciona-se o aquecimento do aparelho com a velocidade desejada, fazendo uma varredura completa na amostra, iniciando-se alguns graus antes do ponto de fusão, visto anteriormente no microscópio com platina a temperatura controlada, e terminando-se alguns graus após a substância estar na fase isotrópica. Durante todo o tempo do aquecimento o registrador D estará formando o gráfico, com picos para cada transição ocorrida com a amostra, com áreas proporcionais a energia trocada pela substância na respectiva transição.

Do gráfico obtem-se a temperatura e a entalpia para cada mudança de fase.

Para que o pico não seja muito grande de forma a não caber no papel, nem muito pequeno, dificultando a determinação das medidas, é necessário que a quantidade de massa de amostra esteja relacionada com o ajuste do aparelho. Para uma sensibilidade $R = 10 \text{ mcal/s}$, a quantidade de massa ideal é 3 a 5 mg.

A área sob o pico foi determinada através do uso de um planímetro (Kroizumi KP-27) regulado para oferecer respostas em cm^2 . Cada área foi planimetrada três vezes, tomando-se a média aritmética como valor a ser aplicado na equação (2.1).

Outra varredura geral é feita resfriando a amostra. No gráfico de resfriamento poderão aparecer picos novos, que não haviam aparecido no gráfico de aquecimento; são as fases monotrópicas, que aparecem abaixo da temperatura de fusão.

A constante K do aparelho é determinada através do pico apresentado pela fusão do elemento índio, cuja área é medida, seu valor é utilizado na equação (2.2), fornecendo o valor da constante de calibração.

Para o presente trabalho, $K = 26,59 \text{ cm}^{-1}$.

3.4 - CÉLULA DO CAPACITOR

As placas do capacitor formam a célula capacitiva. Para sua obtenção usou-se placas planares de vidro, com uma das faces coberta com uma fina camada de SnO_2 . Limpas as placas com acetona e secadas com flanela, cobriu-se a face com deposição me

tálica com uma película homogênea de laque fotográfico (Positiv Kontakt 20) que é sensível aos raios ultra-violetas.

As placas coberta com laque fotográfico foram pos_tas a secar por 24 horas em um ambiente escuro, à 20°C, ou então em um forno durante 30 minutos, com temperatura inferior a 70°C, sempre evitando-se a incidência de luz sobre a placa. Secada a cobertura de laque, a placa é encoberta pela máscara de "slide" com o desenho da armadura do capacitor desejado. Usou-se o mode_lo mostrado na figura 15.

A placa coberta com a máscara é submetida a radia_ção ultra-violeta. Para uma lâmpada de raios ultra-violeta de 300 w, a 30 cm de distância, o tempo de exposição da placa é de 2 a 3 minutos.

Para revelar o efeito dos raios no laque fotogr_áfico da placa, banha-se a mesma em uma solução de hidróxido de sódio na razão de 7 g por litro de água.

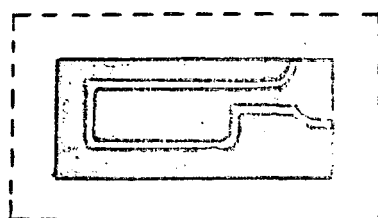


FIG. 15

FIGURA 15 - Desenho da armadura do capacitor usado.

Após a revelação verifica-se se o desenho está perfeitamente impresso na superfície da placa, pois até este es_tágio o processo é ainda reversível, podendo a placa ser limpa e

reutilizada. Estando o desenho bem impresso faz-se a corrosão da linha onde o revelador retirou o laque fotográfico. A corrosão é feita em uma solução de ácido clorídrico fumegante a 1 N com 30 ml de água oxigenada por litro de água comum. Nesta solução mergulha-se a placa, adicionando-se pitadas de pó de zinco que irá provocar a oxi-redução. O ácido corroi a linha da face metalizada que ficou exposta quando o revelador retirou a camada do laque sensibilizado pela luz ultra-violeta. O restante da face metalizada não é atacado pelo ácido pois está protegida pelo laque que não recebeu incidência da luz ultra-violeta. Findo o processo, a camada de laque restante pode ser retirada com acetona, estando pronta, então, uma das placas do capacitor.

Para formar a célula do capacitor, sobrepõem-se duas placas preparadas, de forma a coincidirem na justaposição as áreas do capacitor, com as faces metalizadas voltadas para dentro. As placas são separadas por fios de tungstênio com diâmetro de 40 microns.

As dimensões das placas de vidro são de 34 x 14 mm e o capacitor mede 16 x 8 mm, ficando a célula montada conforme a configuração que é mostrada na figura 16.

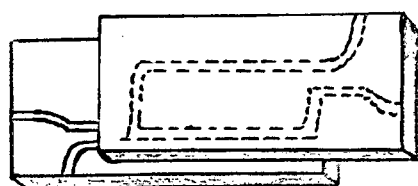


FIG 16

FIGURA 16 - Justaposição das placas, formando a célula capacitiva.

3.5 - FORNO DE AQUECIMENTO

O forno para aquecimento das amostras foi construído na oficina mecânica da UFSC e consta de um suporte, uma haste que une o suporte à base do forno e o forno propriamente dito. O casco externo do forno é metálico, de forma paralelepípeda, com dimensões de 5 x 5 x 9,5 cm apresentando três janelas que permitem observar o seu interior. As janelas foram vedadas com folhas de teflon, para evitar o fluxo de calor. No interior do forno encontram-se duas placas metálicas com 1 cm de espessura nas quais estão inseridos os resistores de 200 W cada, em forma de bastão, os quais realizam o aquecimento do forno ligando-se a rede elétrica através de um controlador de corrente. Em uma das placas está fixada o sensor (Pt - 100) cuja função é interromper a corrente para os resistores quando o sistema atinge a temperatura determinada no controlador de corrente. Através do casco do forno ajusta-se a haste do termômetro (Rifran). A célula capacitiva fica presa entre as duas placas metálicas, em forma de sanduiche. Nas extremidades das placas do capacitor ligam-se os terminais da ponte de capacitância. O interior do forno pode ser visto esquematicamente na figura 17.

O sanduiche formado pela célula capacitiva é mostrado em detalhes na figura 18. iva

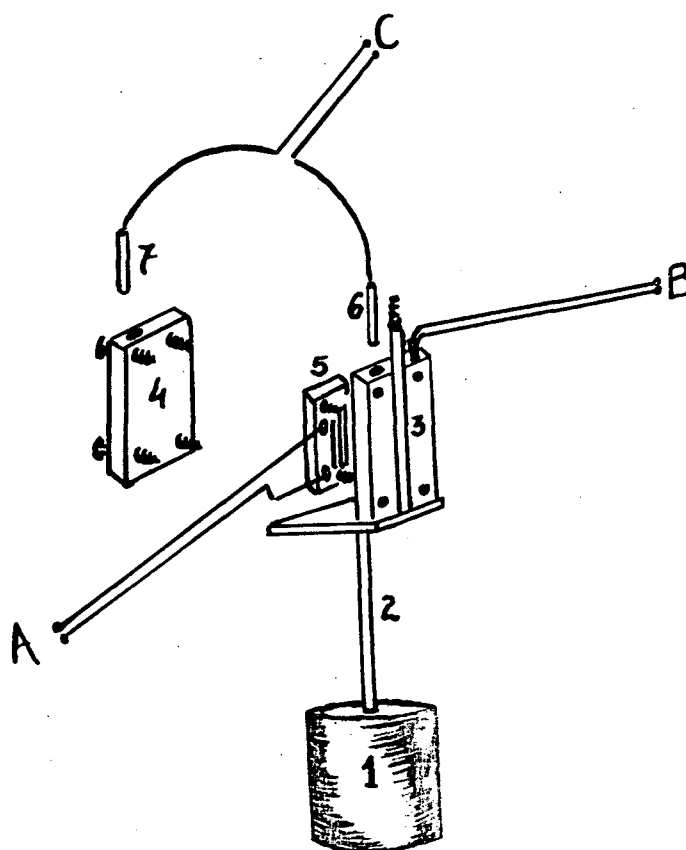


Fig 17

FIGURA 17

- 1 - Suporte do Forno
- 2 - Haste que liga o Forno ao Suporte
- 3 e 4 - Placas metálicas que aquecem o forno por condução
- 5 - Conjunto do sanduiche do capacitor
- 6 e 7 - Resistores inseridos nos orifícios das placas metálicas
- A - Terminais que se ligam a Ponte de Capacitância
- B - Terminais do Sensor que controla o aquecimento
- C - Terminais ligados aos resistores.

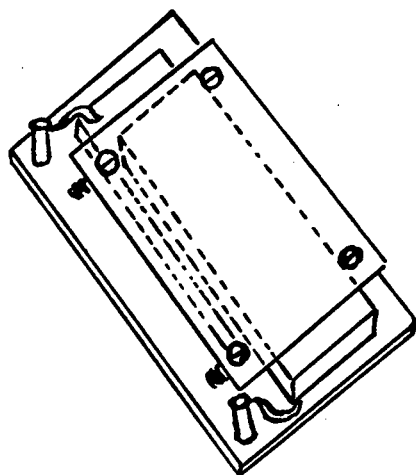


FIG 18

FIGURA 18. Sanduiche da c elula capacitiva.

3.6 - CONJUNTO PARA MEDIR CAPACITÂNCIA

Para medir a capacitância da célula, preenchida totalmente com a amostra, usou-se o seguinte procedimento: em um capilar de vidro, a substância fundida em um aquecedor elétrico, penetrava por capilaridade e o mesmo tubo era ajustado sobre a fenda existente entre as placas do capacitor; ao ser aquecido o forno, no interior do qual estava o capacitor, a substância tornava a fundir, penetrando desta vez entre as armaduras do capacitor; o forno era mantido entre os polos do eletro-ímã (Varian V-2900) alimentado por uma fonte de CC com intensidade máxima de 80A; a temperatura do forno era mantida e controlada pela fonte ligada aos resistores e ao sensor e lida diretamente no termômetro; a célula capacitiva era ligada por um cabo coaxial blindado e aterrado à ponte de capacitância (GR 1615A); na ponte de capacitância era lida a condutância em micromhos e a capacitância em pico Farad.

Dada a distância entre os polos do eletro-ímã (5 cm) e a intensidade de corrente utilizada (60A), estimou-se mediante um gaussímetro (Bell 640) que o campo magnético que atuava sobre a amostra que preenchia o capacitor era de 8,0 kGauss.

A ponte de capacitância permite uma variação de tensão no capacitor que vai desde 1×10^{-3} V até 100 V com a frequência ajustada em 1 KH_2 . Mas para evitar um crescimento da condutância no dielétrico do capacitor, dificultando a determinação da capacitância, optou-se por trabalhar com a ponte ajustada em 3×10^{-2} V e 1 KH_2 , conforme comprova trabalho já existente. ²²

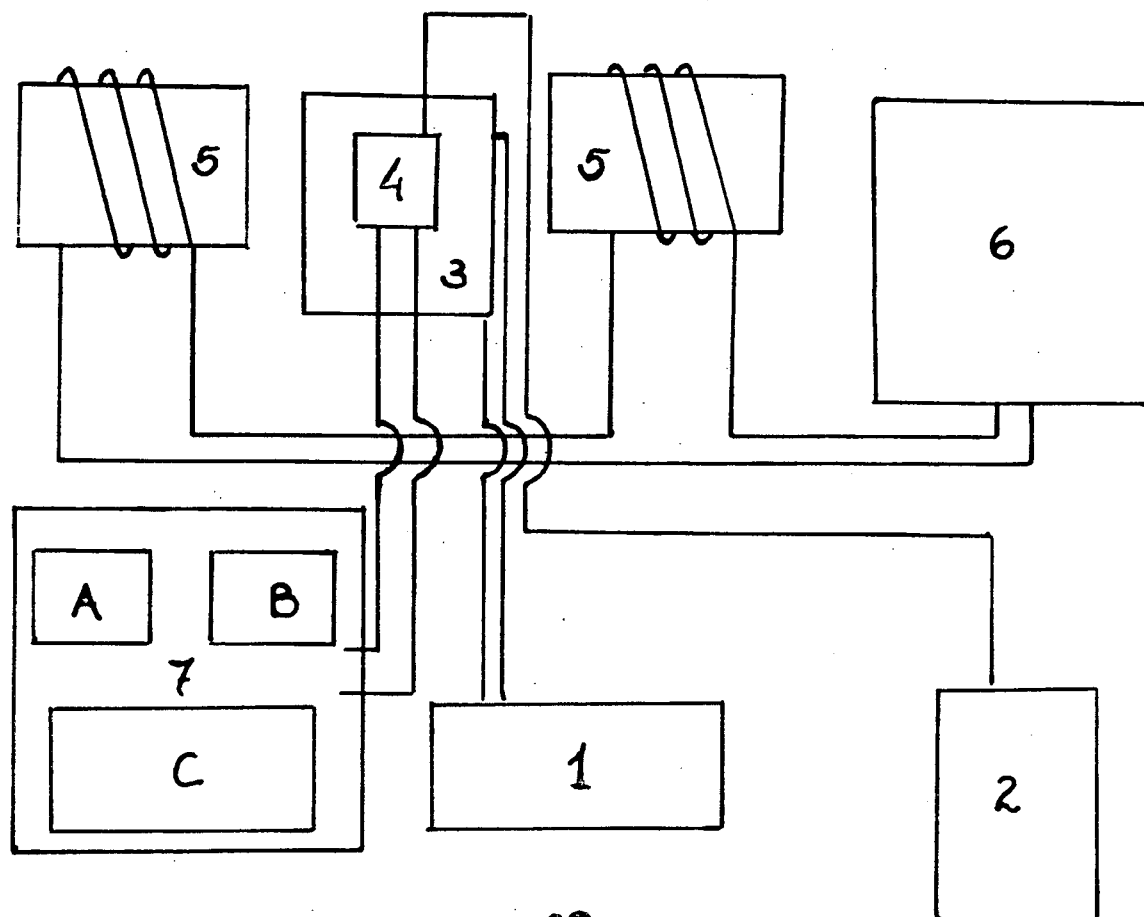


FIG 19

FIGURA 19 - Conjunto para medir capacitância.

- 1 - Fonte de energia para aquecer e controlar a temperatura do forno
- 2 - Termômetro
- 3 - Forno
- 4 - Célula do capacitor
- 5 - Elêtro-ímã
- 6 - Fonte de corrente contínua
- 7 - Ponte de capacitância
- A - Ajuste de frequência e potencial
- B - Ajuste de ganho
- C - Regulagem e leitura da capacitância e condutância.

3.7 - CALIBRAÇÃO DA CÉLULA

No presente trabalho optou-se por alinhar o mesógeno mediante a aplicação de um campo magnético intenso, em presença de um campo elétrico de pequena intensidade (7,5 V/cm), não usando tratamento de superfície. Pela teoria da anisotropia da susceptibilidade magnética é previsto que, a molécula para atingir o equilíbrio, terá seu eixo molecular com diamagnetismo mínimo quando alinhado ao longo do campo externo.²³

Para se calibrar a célula, mede-se inicialmente sua capacitância a vácuo (C'_0) na temperatura ambiente. O valor de C'_0 medido na ponte, dificilmente coincide com o valor calculado pela geometria das placas C_0 , através da equação (2.8). O valor medido tem uma capacitância adicional causada pela complexidade do sistema de medidas, tais como: imprecisão da geometria da célula; imprecisão na justaposição das placas da célula; interferência das conexões da célula até a ponte. Assim, qualquer valor medido na ponte, tanto para a célula a vácuo (C'_0) como para a célula medida preenchida com dielétrico (C'_d), a medida é acrescida de um valor oriundo de outras fontes (C_x).

Com isto, a medida lida na ponte para a célula a vácuo (C'_0) é escrita pela expressão:

$$C'_0 = C_0 + C_x \quad (3.1)$$

Para a medida lida na ponte com a célula preenchida com dielétrico (C'_d), a expressão é:

$$C'_d = C_d + C_x \quad (3.2)$$

onde C_d é a capacitância do capacitor com dielétrico, calculada através da geometria da célula, da equação (2.11).

Para aferir os dados apresentados na ponte de capacitância, procede-se seguindo os passos:

- 1 - Montagem da célula, cuidando-se para que as áreas das faces metalizadas (formando o capacitor) estejam voltadas para dentro e perfeitamente ajustadas.
- 2 - Montagem da célula no forno.
- 3 - Medir a capacitância da célula a vazio, a temperatura ambiente.
- 4 - Preencher a célula com um dielétrico padrão e medir sua capacitância a temperatura ambiente.
- 5 - Preencher a célula com o dielétrico a ser medido, mediante o ajustamento do tubo capilar com a amostra sobre a fenda e aquecendo o forno até provocar a fusão da amostra para que esta preencha totalmente o capacitor.
- 6 - Baixar a temperatura do forno até próximo ao ponto de fusão, ligar o campo magnético e aguardar por 15 minutos até que as moléculas se orientam segundo o campo.
- 7 - A cada aumento de temperatura a que se submete a amostra, aguardar 5 minutos antes de se colher os valores das medidas.
- 8 - Próximo a transição de fase da amostra, realizar medidas a intervalos de temperatura mais próximas.

O dielétrico padrão utilizado foi o benzeno, que apresenta uma permissividade dielétrica a temperatura ambiente de 2,274 (ϵ_p). O valor medido da capacitância com o dielétrico padrão C'_p dificilmente será igual ao valor calculado através da

geometria (C_p). Com isso a capacitância medida com o dielétrico padrão, deve ser acrescida do valor originado de outras fontes, conforme a equação:

$$C'_p = C_p + C_x \quad (3.3)$$

A permissividade de qualquer dielétrico é obtida pela relação:

$$\epsilon_p = \frac{C_p}{C_o} \quad \text{ou} \quad \epsilon_d = \frac{C_d}{C_o} \quad (3.4)$$

onde C_p é a capacitância medida quando o capacitor está preenchido com o dielétrico padrão;

C_d é a capacitância medida quando o capacitor está preenchido com o dielétrico a ser medido;

C_o é a capacitância do capacitor a vazio, determinado através da geometria da célula.

Medidas realizadas com a célula à vazio na ausência do campo magnético C em presença do mesmo, com o campo elétrico disposto paralelamente ao campo magnético e perpendicularmente ao mesmo, mostraram que a contribuição da capacitância do sistema, C_x , é a mesma para estas situações diferentes. Por esta razão podemos, através das equações (3.1), (3.3) e (3.4), obter uma expressão para C_o que dependerá unicamente das leituras obtidas na ponte quando o capacitor contiver a substância padrão e a vazio:

$$C_o = \frac{C'_p - C'_o}{\epsilon_p - 1} \quad (3.5)$$

Pela impossibilidade de se trabalhar com o dielétrico padrão em temperaturas elevadas devido a sua alta volatilidade, os valores ϵ_p e C'_p medidos a temperatura ambiente serão tomados como invariáveis para as outras temperaturas.

As equações (3.1), (3.3) e (3.5) definem o processo de calibração para as medidas de capacitância obtidas na ponte.

Calibrados os valores obtidos na leitura da capacitância do dielétrico, podemos determinar a sua permissividade pela equação (3.4) para suas diferentes temperaturas. Dada a anisotropia que o dielétrico possa apresentar, a leitura de suas medidas são realizadas ora com as moléculas alinhadas paralelamente ao campo elétrico obtendo-se $C_{//}$, ora com o eixo longitudinal da molécula alinhado perpendicularmente ao campo elétrico obtendo-se o C_{\perp} . Para se obter C basta girar o forno 90° em relação a posição que se mede o $C_{//}$.

A figura 20 ilustra a relação que existe entre as direções do eixo longitudinal da molécula, do campo elétrico e do campo magnético. O eixo longitudinal da molécula, orientado paralelamente ao forte campo magnético constante, poderá estar perpendicular ao campo elétrico (figura 19-A), ou paralelo ao campo elétrico alternado (figura 19-B).

Uma das formas para se ter garantias sobre a validade nas medidas e cálculos e sobre as respostas oferecidas pelos aparelhos, é o método comparativo. Através da literatura⁸ é largamente conhecido o gráfico das permissividade dielétricas do para-azoxianisole, o PAA, cuja anisotropia dielétrica é negativa e cuja faixa de nemático vai desde 116°C até 134°C . Para esta faixa de temperatura considerou-se, para fins de cálculos, inva

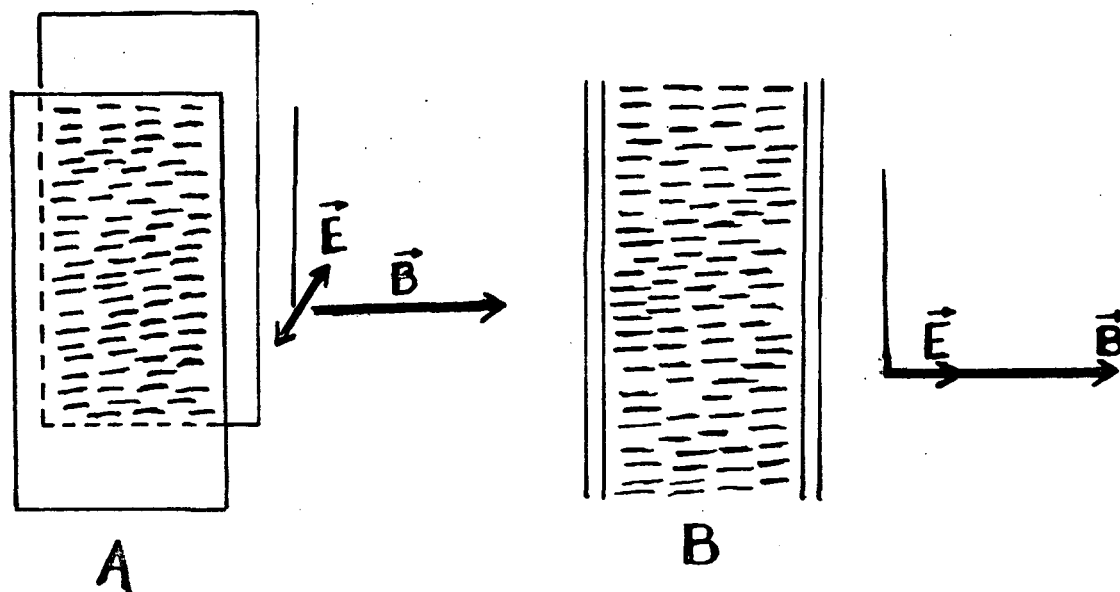


FIG 20

FIGURA 20 - Relação entre as direções do eixo longitudinal da molécula, do campo magnético e do campo elétrico;

A - Eixo longitudinal da molécula perpendicular ao campo elétrico.

B - Eixo longitudinal da molécula paralelo ao campo elétrico.

riantes os valores de C_o , C'_o e C_x . Mediu-se, para uma amostra de PAA, as capacitâncias paralelas e perpendiculares e calculou-se as respectivas permissividades. Os dados estão apresentados na tabela I e os gráficos, tanto o da literatura como o gráfico feito pelos dados obtidos pelo método descrito neste trabalho, estão apresentados na figura 21-A e 21-B respectivamente, pela comparação entre os dois gráficos, o método pelo qual se realizou este trabalho foi considerado satisfatório, dentro de uma margem de erro menor que 10%.

TABELA I - Medidas registradas com o PAA

T(°C)	$C'_{d\perp}$ (pF)	$C_{d\perp}$ (pF)	$C'_{d//}$ (pF)	$C_{d//}$ (pF)	ϵ_{\perp}	$\epsilon_{//}$	$\Delta\epsilon$
116,5	110,8	105,71	108,7	103,61	5,80	5,69	-0,11
117,9	110,7	105,61	108,6	103,51	5,80	5,68	-0,12
119,5	110,6	105,51	108,4	103,31	5,79	5,67	-0,12
122,1	110,4	105,31	108,5	103,41	5,78	5,67	-0,11
128,6	109,9	104,81	108,3	103,21	5,75	5,66	-0,09
132,5	109,5	104,41	108,3	103,21	5,73	5,66	-0,07
134,9	109,4	104,31	108,7	103,61	4,73	5,60	-0,04

Equações usadas:

$$C_o = \frac{C'_p - C'_o}{\epsilon_p - 1} = 18,21 \text{ pF}$$

$$C_{d\perp} = C'_{d\perp} - C_x$$

$$C_x = C'_o - C_o = 5,09 \text{ pF}$$

$$\epsilon_{//} = \frac{C_{d//}}{C_o}$$

$$C_{d//} = C'_{d//} - C_x$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$$

$$\epsilon_{\perp} = \frac{C_{d\perp}}{C_o}$$

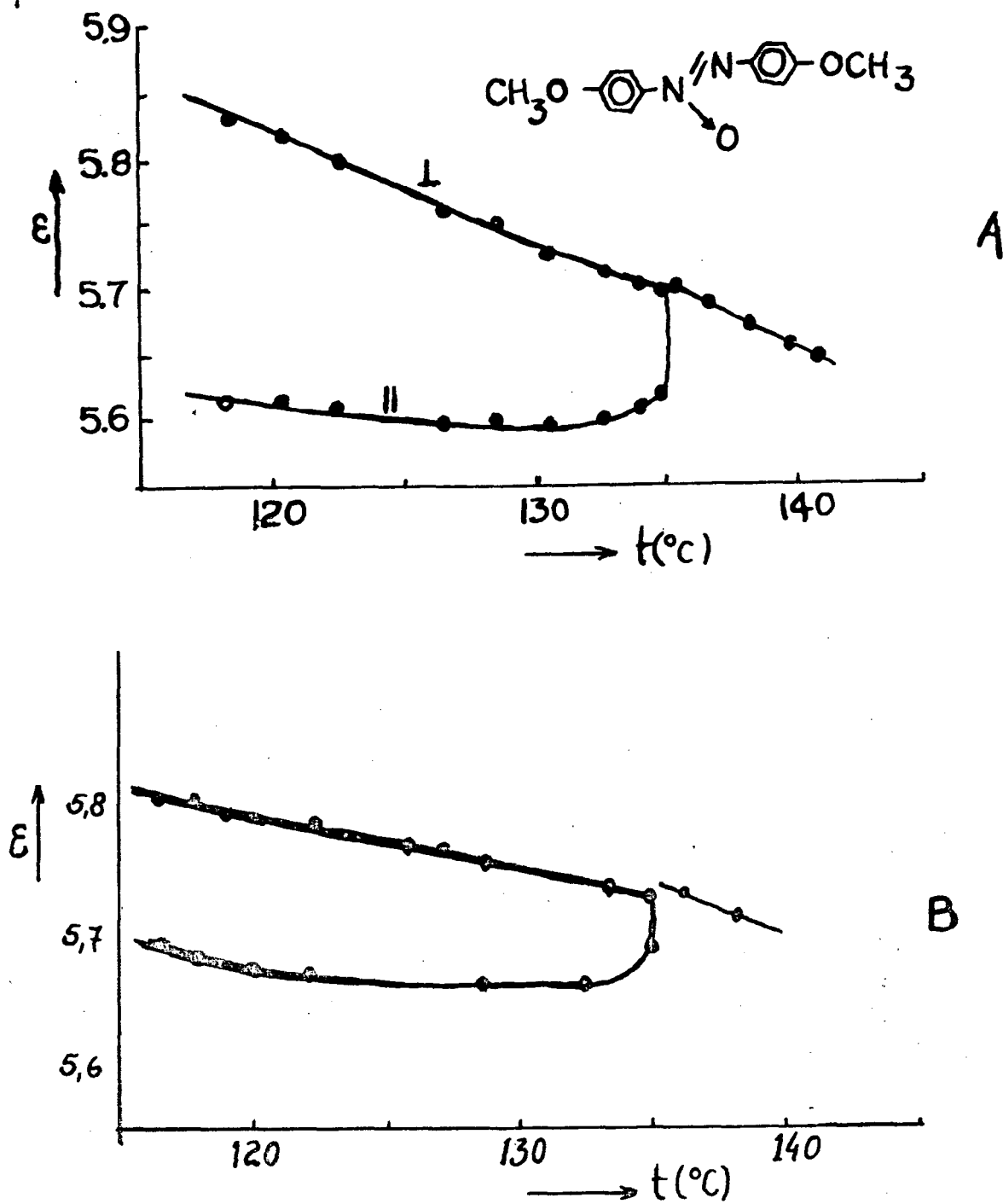


FIG 21

FIGURA 21 - Gráfico das permissividades dielétricas no PAA

A - Gráfico extraído da literatura⁸.

B - Gráfico feito pelos dados das medidas nos aparelhos.

3.8 - MÉTODO DA INTERPOLAÇÃO PONDERADA

A influência nas medidas de capacitância causada pelo sistema de aparelhagem usada, varia com o aumento de temperatura, mais pronunciadamente com temperaturas mais elevadas. Desta forma, principalmente nas medidas que envolvem grande variação de temperaturas, sendo estas altas, acima de 150°C, C_o não pode ser considerado constante, como sugere a expressão (3.5). A solução proposta é de encontrar uma equação que permita obter o valor de C_o para cada temperatura:

$$C_o = C_o(T) \quad (3.6)$$

Para cada nova célula montada, a medida de C'_o a temperatura ambiente será diferente devido a impossibilidade de se imprimir a mesma pressão de arrocho nos parafusos da célula. A pressão dos parafusos influi na distância entre as placas do capacitor, alterando significativamente o valor de C'_o à temperatura ambiente.

O método proposto concilia o problema da pressão das roscas na montagem da célula com o problema das medidas de C'_o variando com a temperatura, incluindo-os na determinação da equação para $C_o(T)$.

Na determinação seqüencial do método, inicia realizando-se medidas C'_o variando a temperatura. Uma leitura de C'_o é obtida com a célula sujeita a uma pressão mínima e outra leitura é feita estando a célula sob pressão máxima.

Os dados das medidas da célula a vazio para as duas situações são fornecidos ao computador programado para fa

zer ajuste de curvas pelo sistema dos mínimos quadrados, formando as equações correspondentes às curvas.

Para uma aproximação de segunda ordem, a equação geral será:

$$C_o(T) = C_2T^2 + C_1T + C_o \quad (3.7)$$

onde C_2 , C_1 e C_o são constantes.

Para os dados fornecidos com a célula estando bem apertada, através do computador encontrou-se a seguinte equação:

$$C_{o_M}(T) = 4,516 \times 10^{-4}T^2 - 0,0654T + 31,6 \quad (3.8)$$

onde o índice "M" identifica a curva envoltória maior, sendo:

$$C_{2_M} = 4,516 \times 10^{-4}; C_{1_M} = - 0,0654 \text{ e } C_{o_M} = 31,6$$

A equação fornecida para a curva inferior através dos dados das medidas realizadas com a célula sob mínima pressão foi:

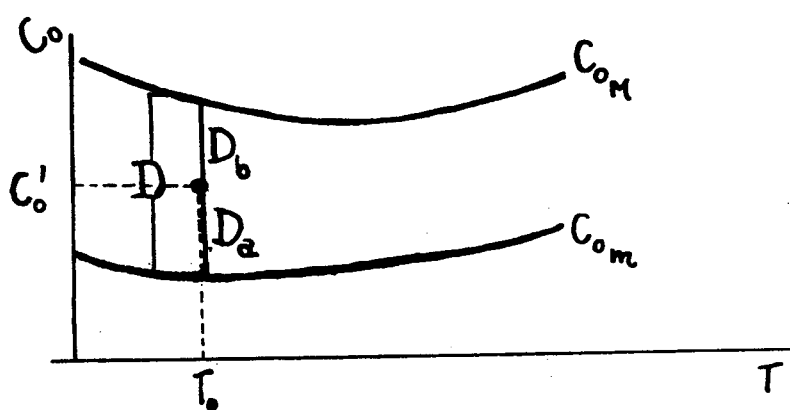
$$C_{o_m}(T) = 2,241 \times 10^{-4}T^2 - 0,0287T + 27,09 \quad (3.9)$$

onde o índice "m" identifica a curva envoltória menor, sendo:

$$C_{2_m} = 2,241 \times 10^{-4}; C_{1_m} = - 0,0287 \text{ e } C_{o_m} = 27,09$$

As duas curvas envoltórias obtidas pelo sistema dos mínimos quadrados estão mostrados no gráfico da figura 22. Os asterísticos são os valores obtidos na ponte de capacitância para a célula com pouca pressão (curva inferior) e para a célula com bastante pressão (curva superior).

As duas curvas que envolvem qualquer medida que se faça de C'_0 a pressão normal, são as envoltórias do sistema. O comportamento que as medidas de C'_0 terá ao variar a temperatura estará interpolado nas envoltórias, com característica maior da pela envoltória que estiver mais próxima. A característica das envoltórias para a equação da curva de C_0 é fornecida através da média ponderada dos coeficientes das envoltórias.



O método proposto neste item prevê que, tendo-se a medida de C'_0 a uma temperatura T_0 , pode-se determinar a equação de $C(T)$, para uma aproximação de segunda ordem, dada pela equação (3.7), onde seus coeficientes são determinados por:

$$C_2 = C_{2M} Y_a + C_{2m} Y_b \quad (3.10)$$

$$C_1 = C_{1M} Y_a + C_{1m} Y_b \quad (3.11)$$

$$C_0 = C_{0M} Y_a + C_{0m} Y_b \quad (3.12)$$

sendo Y_a e Y_b as médias ponderadas entre as distâncias das envoltórias ao ponto da medida de C'_0 , dadas por:

$$Y_a = D_a/D \quad (3.13)$$

$$Y_b = D_b/D$$

sendo, D a distância entre as duas envoltórias na abcissa do ponto C'_0 .

D_a distância do ponto até a envoltória menor.

D_b distância do ponto até a envoltória maior.

Com este método a equação de calibre para determinar a permissividade do dielétrico medido será:

$$\epsilon_d = C_d/C_0(T) \quad (3.14)$$

A equação (3.7) que é utilizada em (3.14) terá influência significativa nas medidas dos compostos que tenham grande faixa de temperatura nemática medida, pois, para uma grande variação de temperatura C_0 não poderá ser considerado constante.

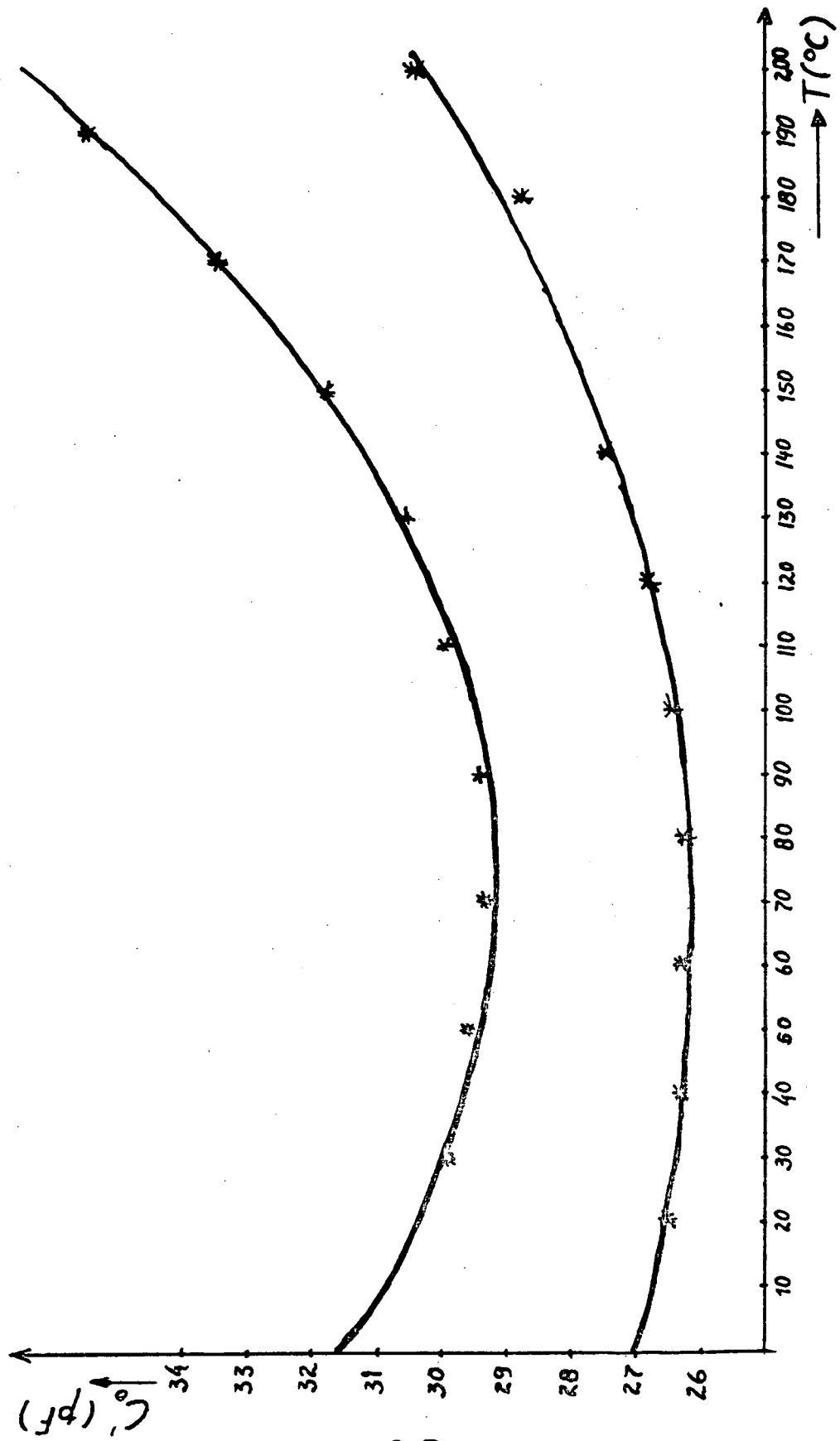


FIG 22

FIGURA 22 - Curvas envoltórias das medidas de capacitância a vazio.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - TABELA E GRÁFICO DAS TEMPERATURAS

Na tabela II estão os valores registrados através do DSC, das temperaturas de transição das mesofases nos dez primeiros compostos da série homóloga 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzideno 4"-n-alcoxianilina.

As fases nemáticas e esmética C apresentadas pelos compostos, foram identificadas por raio-x e através das texturas vistas no microscópio. As fases esméticas monotrópicas não puderam ser identificadas por este processo porque elas são muito instáveis, tendo um intervalo de temperatura muito pequeno.

A fusão dos compostos desta série ocorre a temperaturas elevadas, geralmente acima de 90°C. Os dois primeiros compostos da série apresentam somente a mesofase nemática, por larga faixa de temperatura; desde 100°C até 229°C para o primeiro composto da série e desde 104°C até 236°C para o segundo membro da série.

A fase S_C aparece a partir do terceiro membro da série. A temperatura em que ocorre a transição desta fase para a nemática, T_{S/N}, aumenta a medida que aumenta o número de carbonos na cadeia alquílica dos membros da série.

Na tabela também estão registrados os valores das temperaturas de fusão para uma segunda medida nas amostras. Quando se faz uma segunda medida na amostra, a temperatura em

que ocorre a fusão é geralmente mais baixa do que a temperatura de fusão registrada na primeira medida da amostra. A diferença no valor da temperatura de fusão entre a primeira e a segunda medida, ocorre porque a amostra, virgem vem de uma recristalização feita no processo de recristalização, em presença de um solvente. Já para a segunda medida, a recristalização ocorre apenas mediante a perda de calor. Outras medidas realizadas na mesma amostra terão valores para a temperatura de fusão iguais aos valores da segunda medida.

Na recristalização da amostra, ocorrida por resfriamento, as temperaturas registradas são bem menores do que as temperaturas de fusão. As fases monotrópicas ocorrem a partir do segundo membro da série, sendo que, a partir do quinto composto da série, o gráfico registra a ocorrência de duas fases monotrópicas.

O gráfico da figura 23 apresenta as temperaturas de transição de fase em relação ao número de carbonos que caracteriza o composto da série. Na transição de nemático para isotrópico pode-se notar o efeito par-ímpar no valor da $T_{N/I}$, com os valores da temperatura dos compostos com número par de carbonos na cadeia alquílica tendendo a subir em relação aos valores das temperaturas dos compostos com número ímpar de carbonos. O conjunto todo das $T_{N/I}$ decresce a medida que aumenta o número de carbonos da cadeia alquílica. Pode-se fazer duas curvas, uma passando pelos pontos das $T_{N/I}$ dos membros com número par de átomos de carbono na cadeia alquílica, outra passando pelos pontos $T_{N/I}$ com número ímpar de átomos de carbono. As duas curvas tendem a se encontrar a medida que aumenta o número de átomos de carbonos na cadeia alquílica dos membros da série.

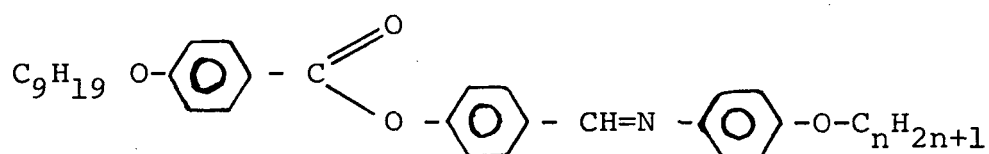
nper

Como as $T_{S/N}$ aumentam com o aumento do número de carbono na cadeia alquílica e as $T_{N/I}$ diminuem com o aumento do número de carbono, na cadeia alquílica o intervalo de temperatura em que a amostra apresenta fase nemática diminui consideravelmente para os últimos compostos da série. Assim, no NBBPA-3 o intervalo de fase nemática é de 90°C e no NBBDA-10 é de apenas 21°C .

Os comportamentos apresentados pelos compostos da série NBBAA, vistos através da tabela II e do gráfico da figura 23, se assemelham aos comportamentos da maioria das séries homólogas descritos na literatura.^{24,25}

O gráfico da figura 24 faz uma comparação entre os valores da temperatura de fusão para uma primeira e uma segunda medida na amostra. Com exceção do primeiro e do quarto membro da série, a temperatura de fusão na segunda medida apresenta valores mais baixos.

O gráfico da figura 25 ilustra o registro do DSC realizado durante o aquecimento e o resfriamento na amostra de NBBDA-10 em sua segunda medida. Cada pico corresponde a uma mudança de fase, as quais, através do estudo de raio-x, foram identificados como: Cr \longrightarrow S_C \longrightarrow N \longrightarrow I no aquecimento e I \longrightarrow N \longrightarrow S_C \longrightarrow S_I \longrightarrow S_{II} \longrightarrow Cr no resfriamento. As fases S_I e S_{II} são as fases monotrópicas, as quais não puderam ser identificadas por raio-x.

TABELA II - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}\text{C}$) da série NBAA.

n	Cr	T_1	T_2	S_C	$T_{S/N}$	N	$T_{N/I}$
1	→	100,0 72,0	100,3				229,0 227,0 ←
2	→	104,2 60,0	101,2 *98,0				236,0 234,0 ←
3	→	98,8-105,4 76,0	104,5 *79,0		134,6 132,0		224,0 222,0 ←
4	→	94,6 65,0	90,5-96,6 *80,0		148,8 146,0		221,8 220,0 ←
5	→	91,2 <60	86,0 *75,0-79,0		158,8 156,6		215,3 213,7 ←
6	→	87,8 <60	71,0 *75,6-81,0		164,2 162,0		212,0 210,0 ←
7	→	92,5 <60	81,0 *76,0-83,0		169,5 167,0		206,5 205,0 ←
8	→	95,2 <60	92,4 *75,0-84,0		173,0 171,0		204,0 202,6 ←
9	→	104,8 73,0	101,6 *75,0-86,0		174,5 171,0		199,5 197,0 ←
10	→	96,0 69,0	94,0 *75,9-87,0		176,0 174,0		197,5 196,0 ←

T_1 - Temperatura de fusão do cristal virgem e cristalização

T_2 - Temperatura de fusão para medidas posteriores

$T_{S/N}$ - Temperatura de transição de Esmético C para Nemático

$T_{N/I}$ - Temperatura de transição de Nemático para Isotrópico

* - Temperatura para fases monotrópicas

→ - Temperaturas obtidas aquecendo a amostra

← - Temperaturas obtidas resfriando a amostra

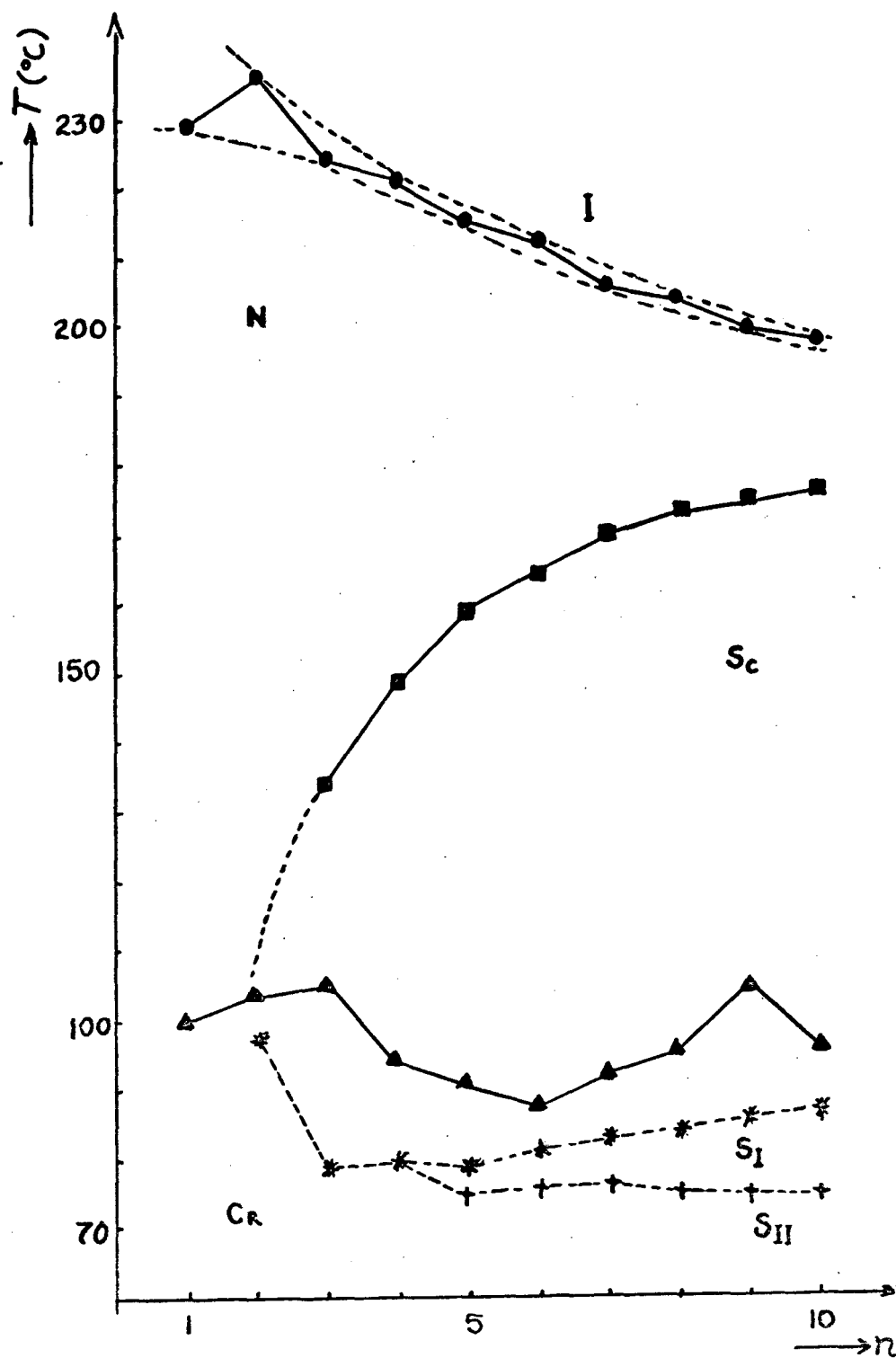


FIG 23

FIGURA 23 - Gráfico das temperaturas de transição das diferentes fases em função do número de átomos de carbonos (n). T_I (Δ); $T_{S/N}$ (\blacksquare); $T_{N/I}$ (\bullet); temperatura das fases monotrópicas T_{SI} ($*$) e T_{SII} ($+$).

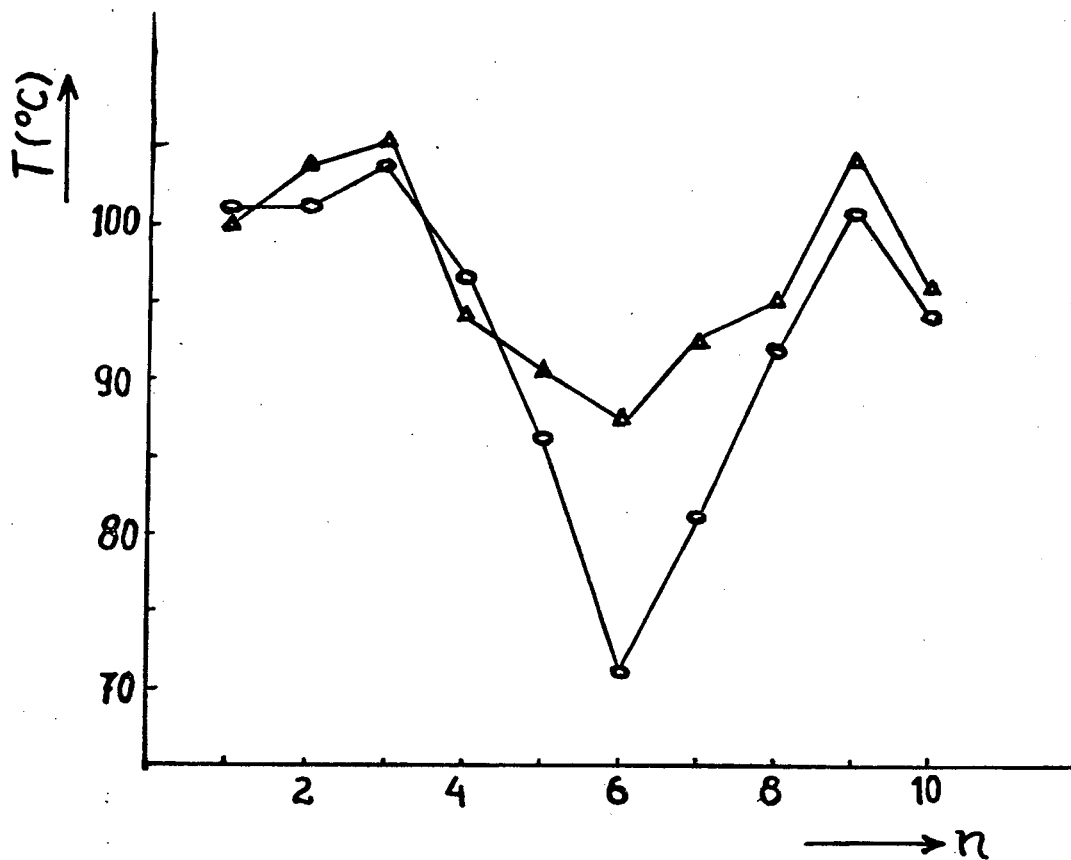


FIG 24

FIGURA 24 - Gráfico da temperatura em relação ao número de carbonos, comparando a temperatura de fusão para uma primeira medida na amostra (amostra virgem) e para medidas posteriores realizadas na mesma amostra.

T_1 (Δ) e T_2 (\circ).

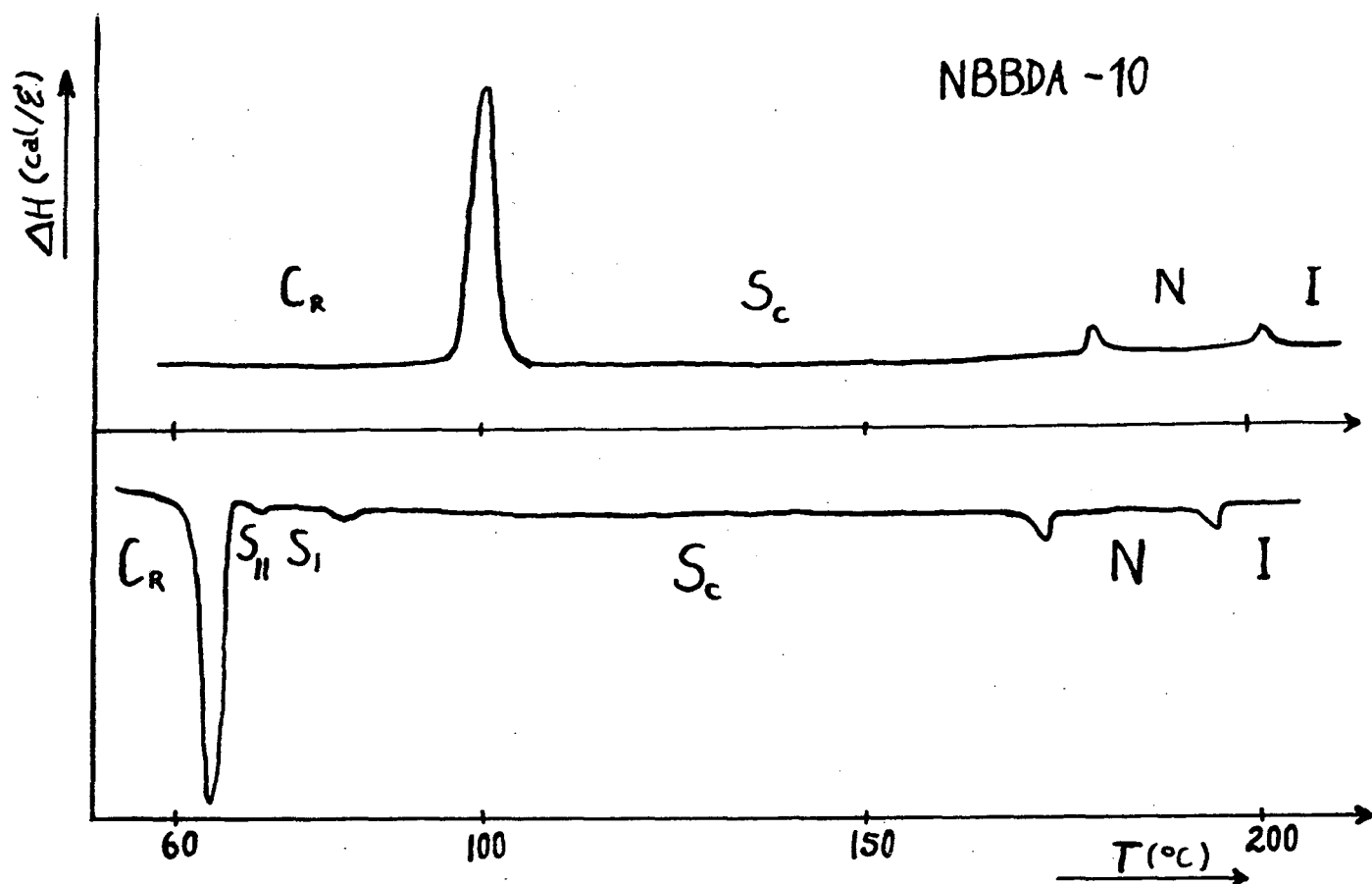


FIG 25

FIGURA 25 - Registro do DSC dos picos de transição de fase ocorridos com a amostra do NBBDA-10 em sua segunda medida. Na parte superior os picos registrados no aquecimento e na parte inferior os picos registrados durante o resfriamento, vendo-se os dois picos das fases monotrópicas próximo a recristalização.

4.2 - TABELA E GRÁFICOS DAS ENTALPIAS

A tabela III apresenta o valor da energia trocada entre a amostra e o sistema (DSC) nos instantes em que ocorriam mudanças de fase.

A entalpia de fusão tem valores altos em relação às entalpias ocorridas nas mudanças de fase esmética para nemática, nemática para isotrópica e fases monotrópicas. Estes valores mostram que a destruição no grau de ordem entre as moléculas existentes no composto antes da fusão, é bem maior que a destruição no grau de ordem do composto quando este muda da fase esmética para nemática ou da nemática para isotrópica.

Na tabela também estão registradas as entalpias de fusão apresentadas pela amostra quando se realizou uma segunda medida sobre ela. A energia trocada entre a amostra e o calorímetro é geralmente menor para a segunda medida na amostra.

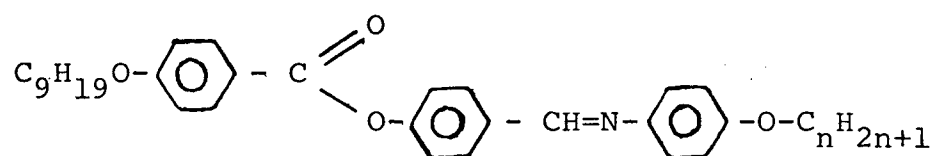
As entalpias das fases monotrópicas também estão registradas na tabela. As entalpias das fases monotrópicas ($\Delta H-M$), as entalpias das fases nemática-isotrópica ($\Delta H_{N/I}$) e as entalpias da fase esmética-nemática ($\Delta H_{S/N}$), por serem muito pequenas, podem apresentar valores com erro de até 100%. A curva registrada no DSC para a transição destas fases, é muito pequena, dificultando a medida da área sob a curva. A probabilidade de erro para medidas de pequenas entalpias é comentada na literatura.²⁵ Para o composto com $n = 3$, $\Delta H_{S/N}$ é menor que $\Delta H_{N/I}$. Na curva gráfica observou-se uma ondulação na parte superior, para as amostras deste membro medidas pela segunda vez.

O gráfico da figura 26 mostra a variação da ener

gia trocada pela amostra com o calorímetro, em relação ao aumento do número de carbonos na cadeia alquílica. O decréscimo no valor da entalpia apresentado por grande parte dos membros da série, contraria o comportamento geral apresentado pelas séries homólogas na literatura^{24,25}, na qual a tendência da maior parte das séries homólogas é apresentarem valores para a entalpia de fusão tendem a aumentar com o aumento no número de carbonos da cadeia. Os demais comportamentos que esta série apresenta, no que se refere a entalpia, também é analisado como sendo o comportamento da maioria das séries homólogas abordadas nas referidas literaturas.

O gráfico da figura 27 compara a entalpia de fusão para uma amostra virgem e a entalpia de fusão para uma segunda medida realizada na mesma amostra. Com exceção aos dois últimos membros da série, a fusão ocorre com menor absorção de energia pela amostra, quando a medida é realizada pela segunda vez.

TABELA III - Entalpias (cal/g) da série NBBAA.



n	Cr	ΔH_1	ΔH_2	S _C	$\Delta H_{S/N}$	N	$\Delta H_{N/I}$
1		25,32	25,03				0,61
2		18,14	17,84 *0,20				0,66
3		15,12	14,17 *0,33		0,47		0,89
4		21,62	13,20 *1,84		1,04		0,85
5		19,76	19,44 *0,28		0,90		0,64
6		19,59	16,71 *0,16		1,52		1,07
7		21,58	15,21 *0,20		1,32		0,84
8		24,24	22,78 *0,18		1,28		0,75
9		25,92	26,84 *0,10		0,79		0,37
10		23,76	24,25 *0,41		0,83		0,58

ΔH_1 = Entalpia para o cristal virgem, na fusão

ΔH_2 = Entalpia de fusão para medidas posteriores (até 4 meses)

$\Delta H_{S/N}$ = Entalpia de transição de esmético para nemático

$\Delta H_{N/I}$ = Entalpia de transição de nemático para isotrópico

* = Entalpia das fases monotrópicas ($\Delta H-M$)

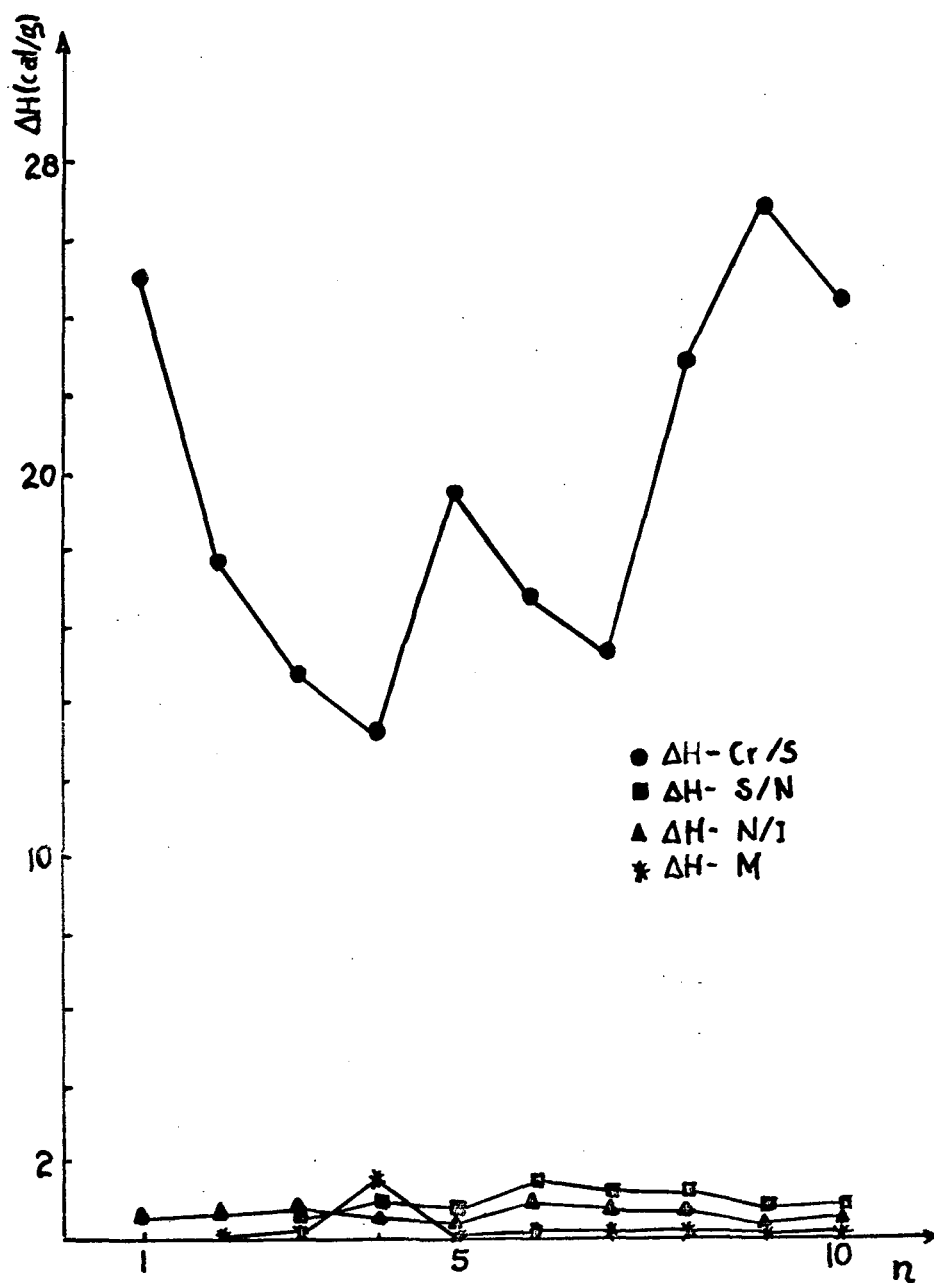


FIG 26

FIGURA 26 - Gráfico da entalpia em função do aumento no número de carbono da cadeia.

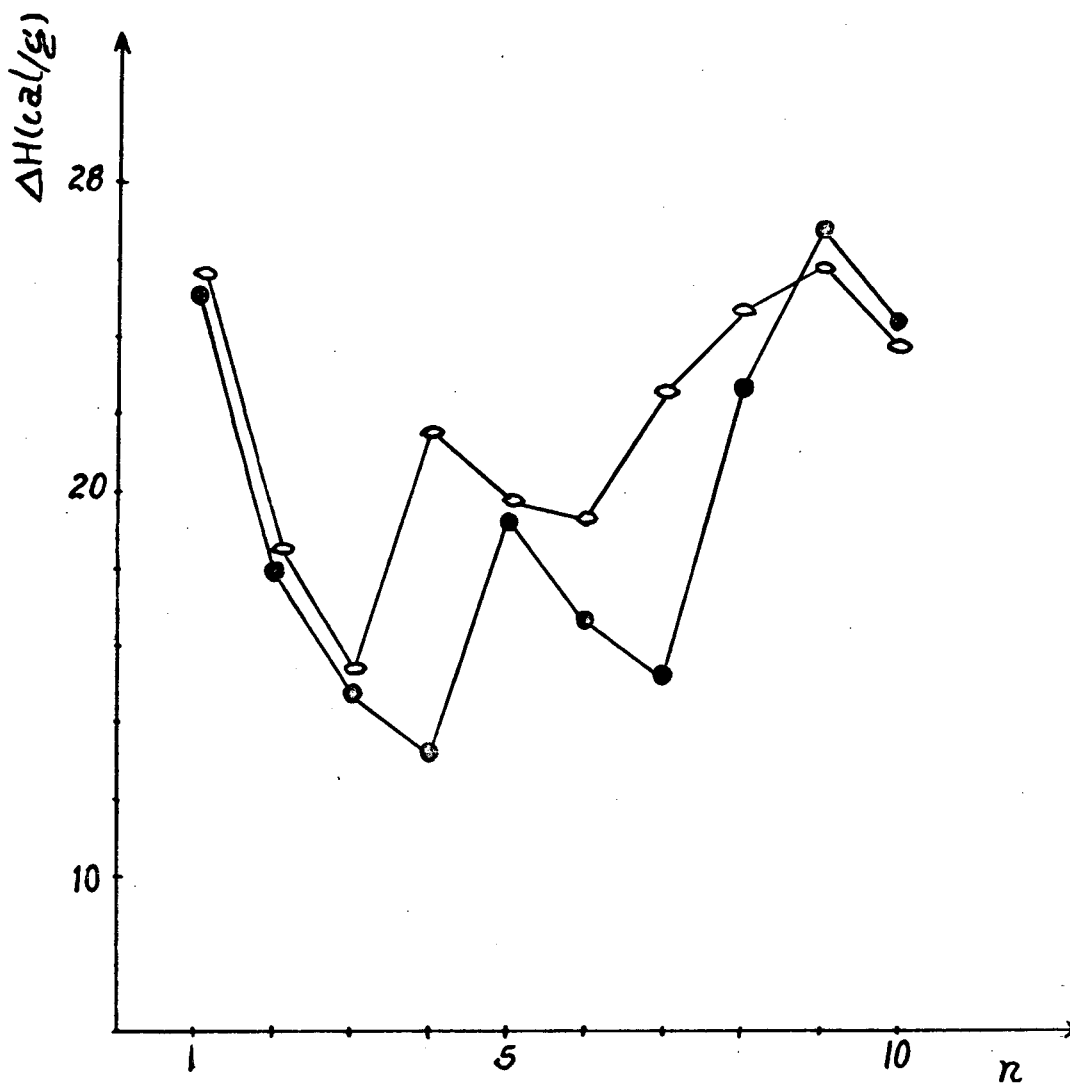


FIG 27

FIGURA 27 - Gráfico comparativo entre os valores da entalpia de fusão para a medida da amostra virgem (elipses) e para uma segunda medida na amostra (círculos).

4.3 - TABELA E GRÁFICOS DAS ANISOTROPIAS DIELÉTRICAS

Os compostos da série 4(4'-n-nanoxibenzoiloxi)benzilideno 4"-n-alcoxianilina apresenta os grupos ponte $\begin{array}{l} \text{-C=O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{O-} \end{array}$ e -CH = N- , que são polares. Do dipolo resultante da molécula irá depender a anisotropia da substância.

Através dos dados experimentais, pelos quais verificou-se que a anisotropia dielétrica dos compostos analisados nesta série é positiva, pode-se concluir, com base na teoria de Maier and Meier¹⁹, que o ângulo formado entre o dipolo resultante e o eixo longitudinal da molécula é menor do que 55°C.

Para determinar a anisotropia dielétrica de alguns compostos da série, escolheu-se o NBBEA-2, o NBBPA-5 e o NBBNA-9. Devido às dificuldades encontradas para reproduzir as medidas de capacitância, os valores destas tabelas são relativos, possibilitando apenas a determinação do sinal da anisotropia dielétrica.

O NBBEA-2 apresenta uma grande faixa de temperatura nemática. Porém, a sua condutância, que cresce rapidamente com o aumento da temperatura, impediu que as medidas fossem realizadas até a transição para isotrópico. As permissividade paralela e perpendicular do composto NBBEA-2, com os valores da anisotropia dielétrica, estão na tabela IV. O gráfico que estabelece a relação entre as permissividades e a temperatura, está mostrado na figura 28, para o NBBEA-2.

O composto NBBPA-5 apresenta as fases esmética C e a fase nemática em sua mesofase. Para determinar as medidas das capacitâncias, neste composto, regulou-se o aparelho para C MAX (Capacitância máxima), por ter grande condutância neste

composto. Com este ajuste é possível medir a capacitância para substâncias com alta condutância, mas se perde a precisão da casa decimal. Os resultados dos valores das permissividade e da anisotropia dielétrica do NBBNA-5 estão na tabela IV e o gráfico da figura 29 apresenta a confrontação das medidas das permissividades com a temperatura.

O composto NBBNA-9 tem uma fase nemática estreita e apresenta baixa condutância. Os valores das permissividades e da anisotropia dielétrica encontram-se plotados na tabela IV e o gráfico da figura 30 mostra a variação das permissividades do dielétrico em função da temperatura.

Para as substâncias com $T_{N/I}$ acima de 200°C não foi possível determinar as permissividades finais devido as limitações da aparelhagem. Desta forma, os gráficos das figuras 28 e 29 permaneceram incompletos.

A anisotropia determinada na fase nemática se relaciona com o grau de ordem existente entre as moléculas, as quais apresentam um eixo preferencial \vec{n} . A medida que as moléculas se aproximam da transição para isotrópico este ordenamento vai desaparecendo, diminuindo o valor da anisotropia, até que esta se anule, já na fase isotrópica. O gráfico da figura 31 está mostrando os valores da anisotropia dos três compostos medidos, relacionando-os com o aumento da temperatura.

Para calcular o valor da permissividade destes três compostos, escolheu-se a equação (3.14) que prevê a variação no valor da capacitância da célula a vácuo com a variação da temperatura. Com estes compostos apresentam larga faixa de temperatura na fase nemática, a variação de $C_0(T)$ influencia no valor da permissividade do dielétrico.

TABELA IV - Permissividade e anisotropia dielétrica.

Dielétrico: MBBEA-2

$$C_o(T) = 4,334 \times 10^{-4} T^2 - 0,062T + 31,239$$

T(°C)	C _o (T)	C _d //	C _d ⊥	ε//	ε⊥	Δε
112	29,7	129,1	125,1	4,35	4,21	0,14
120	30,04	127,8	123,8	4,25	4,12	0,13
131	30,5	126,2	123,2	4,14	4,04	0,10
141	31,1	125,1	122,5	4,02	3,94	0,08
150	31,69	123,8	121,6	3,91	3,84	0,07
160	32,43	122,6	120,6	3,78	3,72	0,05
170	33,22	121,9	120,6	3,67	3,63	0,04

Dielétrico: MBBPA-5

$$C_o(T) = 4,47 \times 10^{-4} T^2 - 0,065T + 31,51$$

T(°C)	C _o (T)	C _d //	C _d ⊥	ε//	ε⊥	Δε
169	33,37	74	71	2,22	2,13	0,09
173	33,64	72	69	2,14	2,05	0,09
179	34,19	69	67	2,02	1,96	0,06
184	34,68	67	66	1,93	1,90	0,03
193	35,61	64	63	1,79	1,75	0,04
200	36,39	63	62	1,73	1,70	0,03

Cont... TABELA IV

Dielétrico: NBBNA-9

Equação: $C_o(T) = 4,265 \times 10^{-4} T^2 - 0,061 T + 31,1$

T(°C)	C _o (T)	C _d //	C _d ⊥	ε//	ε⊥	Δε
179	33,84	75,9	69,3	2,24	2,05	0,19
182	34,13	75,4	70,0	2,21	2,05	0,16
186	34,5	75,1	69,8	2,17	2,02	0,15
191	35,01	74,8	70,5	2,14	2,01	0,13
196	35,52	74,9	71,3	2,11	2,00	0,11
199	35,85	75,1	72,8	2,09	2,03	0,06
202	36,18	74,1			2,05	
204	36,41	73,8			2,03	

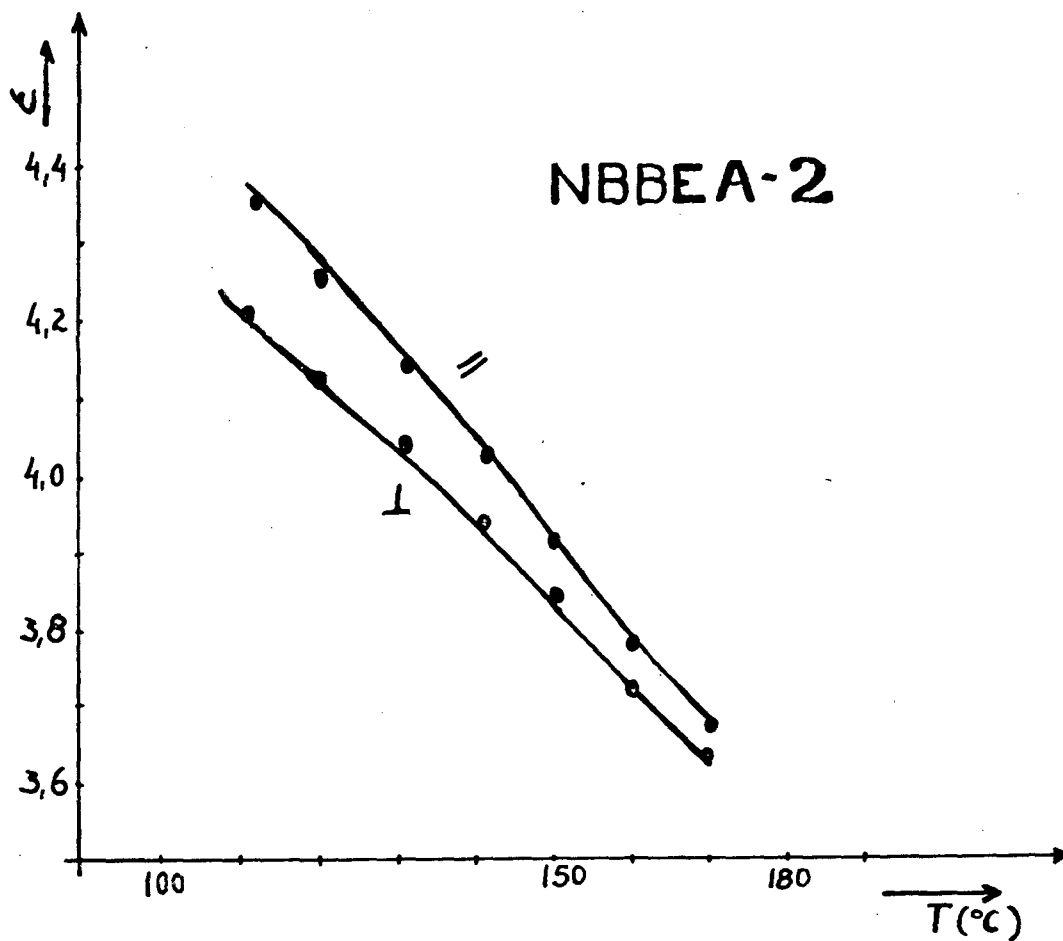


FIG 28

FIGURA 28 - Gráfico das permissividades dielétricas no NBBEA-2.

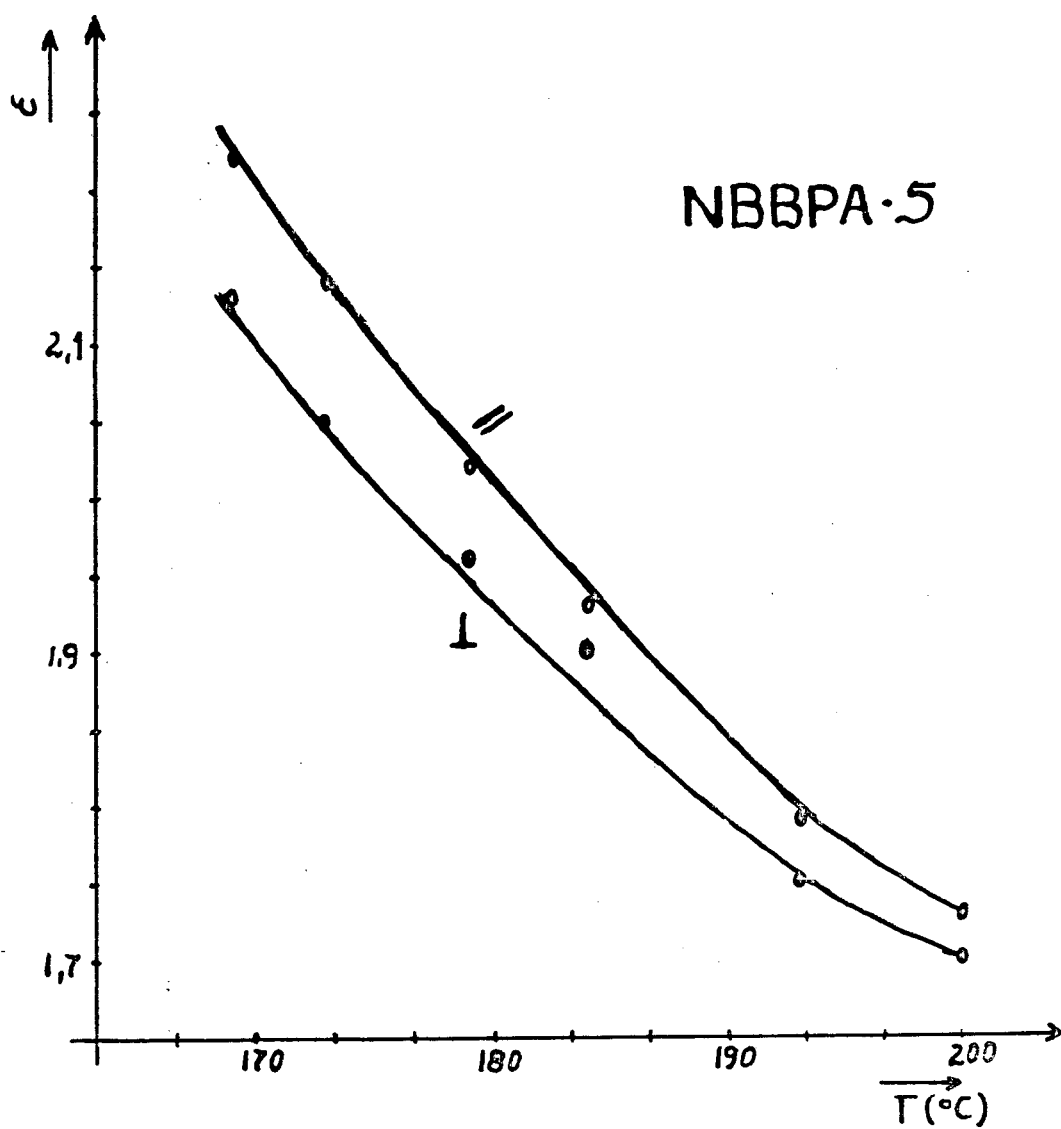


FIG 29

FIGURA 29 - Gráfico das permissividades dielétricas no NBBPA-5.

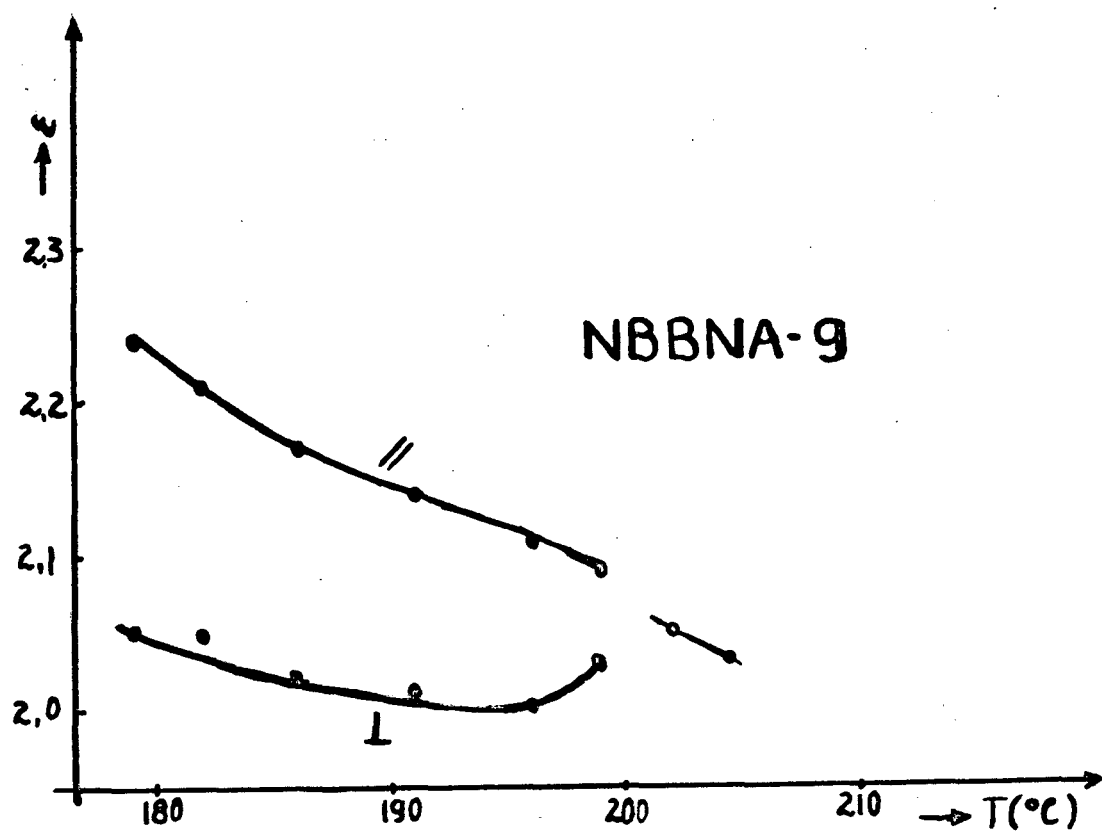


FIG 30

FIGUAR 30 - Gráfico das permissividades dielétricas no NBBNA-9.

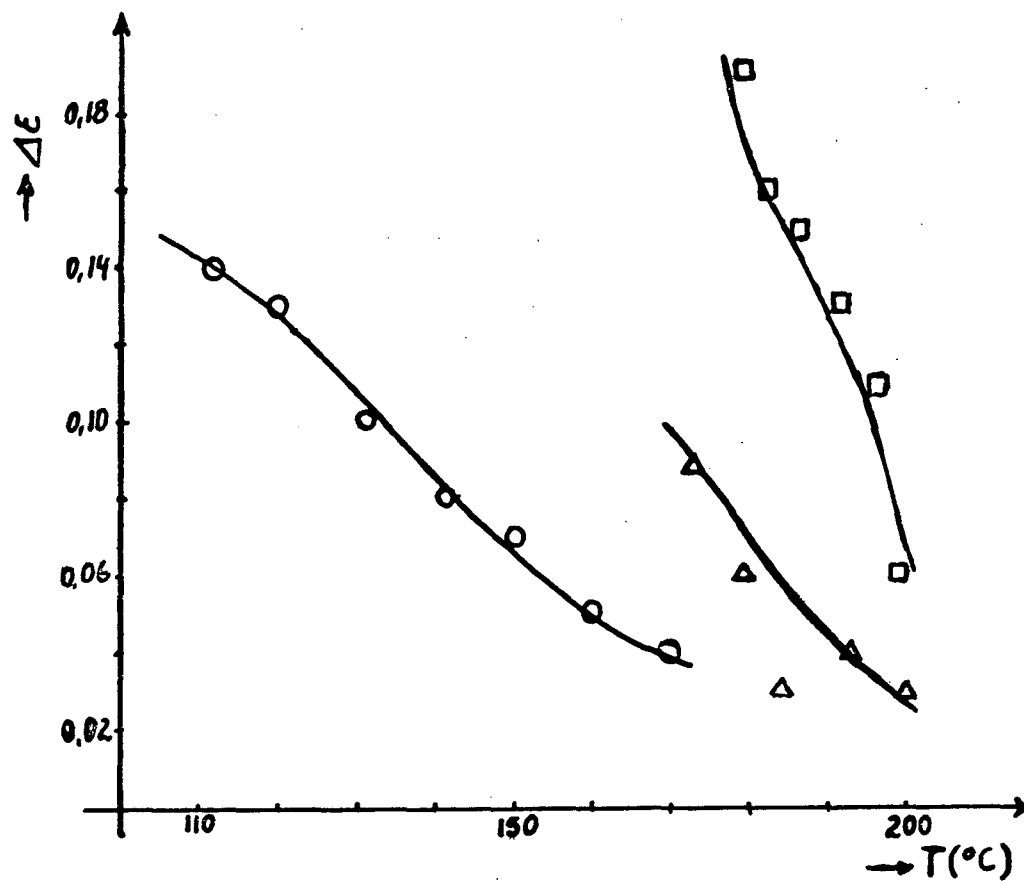


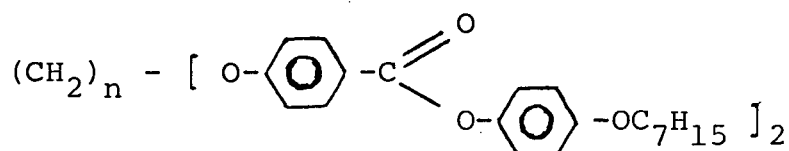
FIG 31

FIGURA 31 - Gráfico das anisotropias dielétricas: no NBBEA-2 (O); no NBBPA-5 (△); no NBBNA-9 (□).

4.4 - SÉRIE DOS POLIMETILENOS

A série homóloga n-metilen-bis(4-oxi-fenilen- carboxi 4-fenilenoxi heptila) foi sintetizada pelo grupo de cristais líquidos da Faculdade de Ciências da Universidade de Concepcion, no Chile.

A estrutura molecular destes compostos é

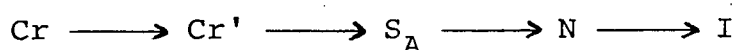


Os membros da série são formados pelo aumento do grupo metileno. A série dos compostos analisados tem n variando de 3 até 10.

A molécula apresenta o grupo ponte $\text{-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-O-} \end{array}$ que é polar e contribui para o aumento da permissividade dielétrica perpendicular (ϵ_{\perp}) originando uma anisotropia dielétrica negativa.⁸

A tabela V mostra as temperaturas de transição de fase, juntamente com as respectivas entalpias, para os sete membros que foram analisados nesta série. Os compostos desta série apresentam as faixas de temperaturas de ocorrência das mesofases bem mais baixas que as faixas de temperatura da série anterior.

Através de raio-x foram determinadas as fases como sendo:



Todos os compostos da série apresentam uma transição de cristal para cristal.

Os compostos com $n=3, 4, 5$ e 6 não apresentam a fase nemática.

Os compostos com $n=9$ e 10 não apresentam a fase esmética A.

Para medir a anisotropia de alguns compostos desta série, escolheu-se o composto com $n=8$ por apresentar mesofases com baixa temperatura e as fases S_A e N, pretendendo-se fazer medidas também na fase esmética. O composto de $n=10$ foi escolhido por apresentar apenas a fase nemática e a baixa temperatura. Com a fase nemática destes dois compostos tem estreita faixa de temperatura, escolheu-se as equações (3.1), (3.3) e (3.5) para correção nas medidas de capacitância // e \perp , bem como para o cálculo das permissividades.

Os resultados das permissividades paralela e perpendicular estão mostrados na tabela VI para as medidas da capacitância com os dielétricos $n=8$ e $n=10$.

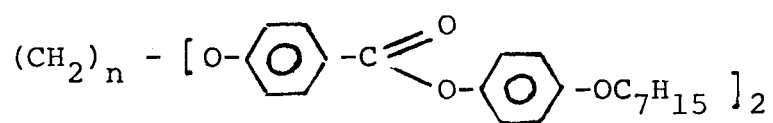
O gráfico da figura 32 mostra a variação das permissividades em função da variação da temperatura para o composto de $n=8$, na sua fase S_A e na fase N. A anisotropia dielétrica deste composto é negativa. O gráfico mostra que esta anisotropia cresce quando o dielétrico passa da fase S_A para a fase N. Na fase nemática a anisotropia decresce.

Na figura 33 está sendo mostrado o gráfico das permissividades com a variação da temperatura para o composto com $n=10$. A sua faixa de temperatura nemática é bem maior do que a

faixa nemática do $n=8$. A anisotropia dielétrica que é negativa, decresce em módulo a medida que a temperatura aumenta.

Os comportamentos anisotrópicos destes compostos analisados, têm semelhança com o comportamento anisotrópico dos compostos que são vistos em literatura.²⁶

TABELA V - Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$) e as correspondentes entalpias (cal/g) da série



n	C	C'	S _A	N
3	91,3	137,2 $\Delta H = 12,11$	147,8 2,89	
4	91,2	135,2 $\Delta H = 14,94$	201,0 4,47	
5	79,5	131,7 $\Delta H = 14,81$	147,4 3,75	
6	94,7	130,2 $\Delta H = 14,01$	175,2 3,58	
7	194,0	124,5 $\Delta H = 17,63$	134,0 0,44	137,0 0,73
8	89,0	121,0 $\Delta H = 13,27$	149,2 0,28	154,2 1,98
9	70,8	115,8 $\Delta H = 17,50$		129,5 0,96
10	93,0	116,0 $\Delta H = 18,19$		145,3 2,16

TABELA VI - Medidas das permissividades dielétricas.

COMPOSTO COM $n = 8$

T(°C)	$\epsilon_{//}$	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$
124,1	5,84	5,99	-0,15
129,4	5,76	5,93	-0,17
134,2	5,62	5,85	-0,23
139,7	5,45	5,75	-0,30
143,8	5,33	5,67	-0,34
146,4	5,29	5,65	-0,36
148,0	5,27	5,64	-0,37

150,0	5,16	5,69	-0,53
152,7	5,15	5,67	-0,51
154,3	5,17	5,68	-0,51

156,2	5,64		
158,4	5,62		

COMPOSTO COM $n = 10$

T(°C)	$\epsilon_{//}$	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$
116,8	2,68	2,92	-0,24
118,5	2,61	2,92	-0,31
121,0	2,55	2,87	-0,32
123,0	2,51	2,80	-0,29
127,8	2,43	2,69	-0,26
133,2	2,39	2,61	-0,22
137,4	2,36	2,53	-0,17

141,8	2,36	2,50	-0,14
144,1	2,38	2,52	-0,14
145,6	2,46	2,52	-0,06

147,6	2,50		
148,6	2,49		

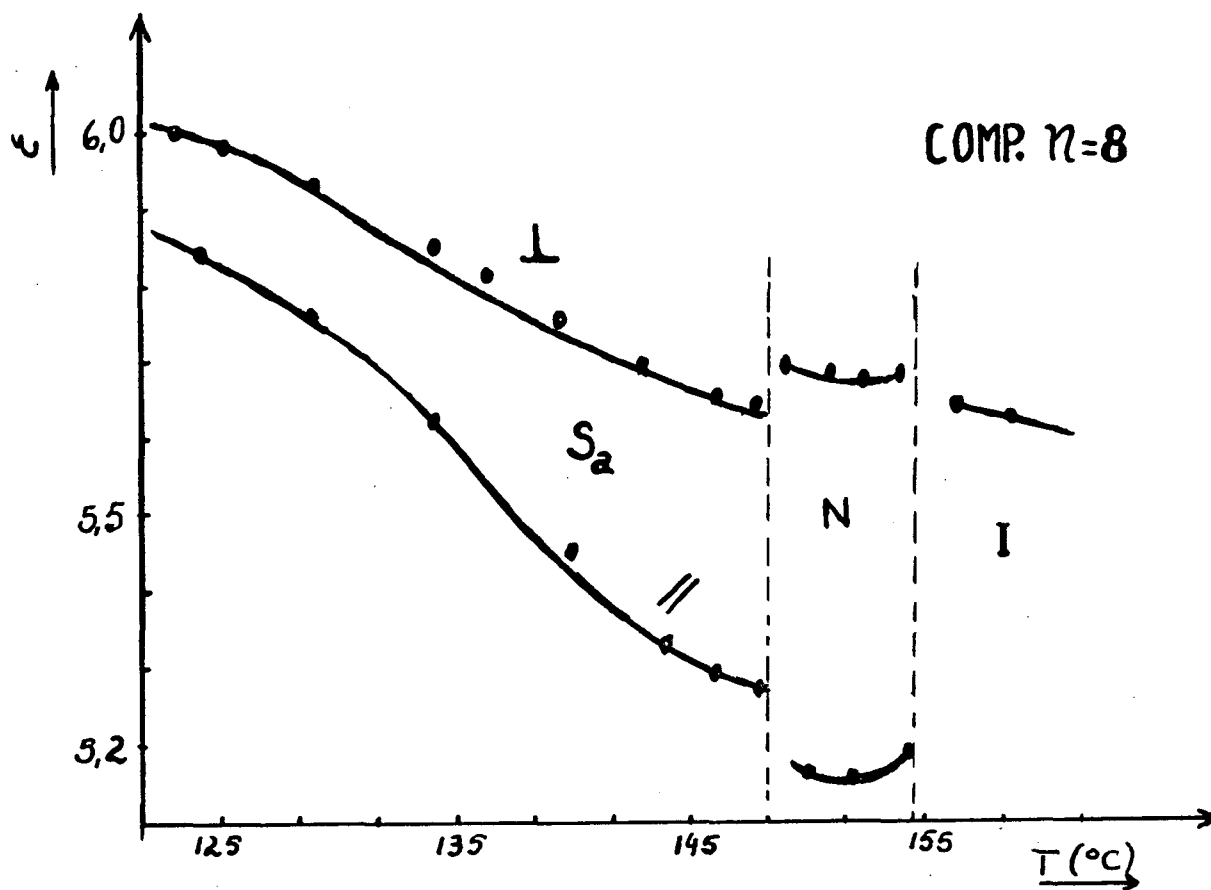


FIG 32

FIGURA 32 - Gráfico das permissividades dielétricas no composto com $n = 8$.

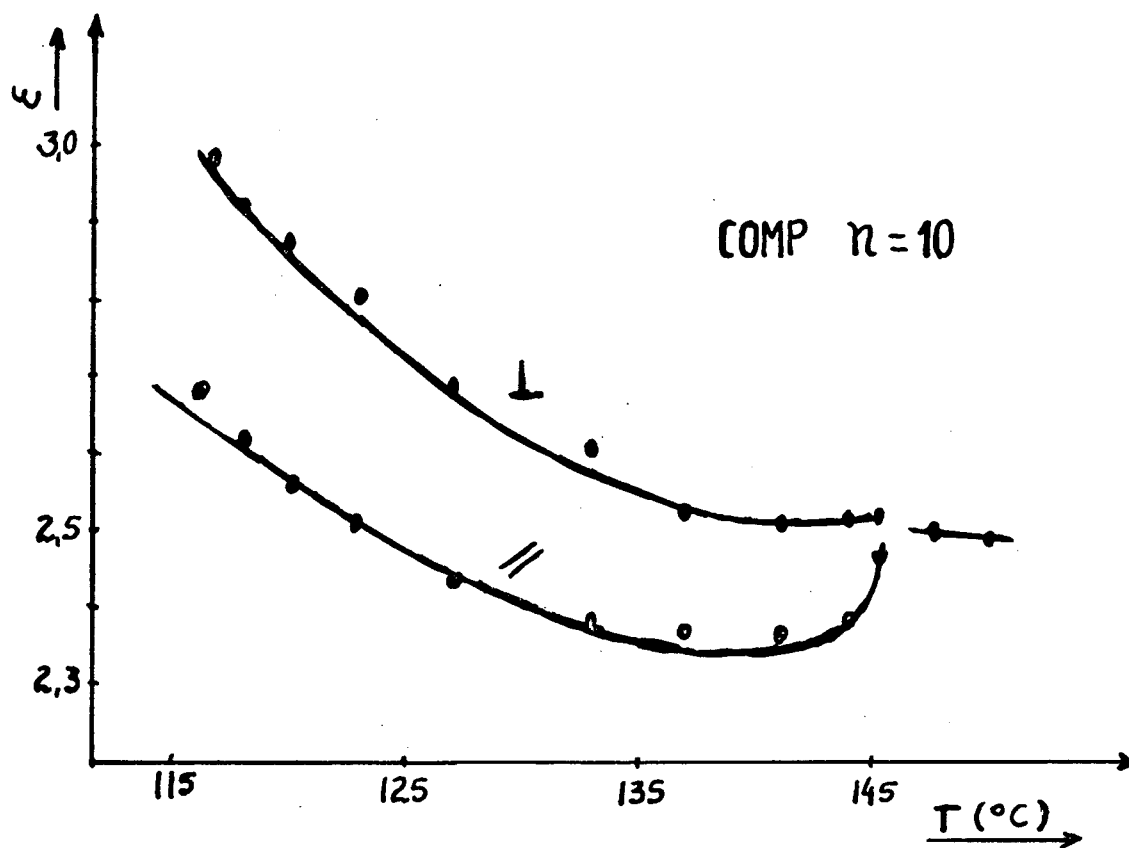


FIG 33

FIGURA 33 - Gráfico das permissividades dielétricas em função da temperatura no composto com $n = 10$.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Na série homóloga do NBBA estudada, foram realizadas medidas para determinar propriedades termodinâmicas e elétricas. Através dos resultados das medidas termodinâmicas pode-se concluir que a série apresenta:

- mesofases a partir de $71,0^{\circ}\text{C}$ até $236,0^{\circ}\text{C}$;
- os membros da série com $n=1$ e $n = 2$ só apresentam mesofase nemática;
- os demais membros da série apresentam um dimorfismo esmético e nemático;
- a partir do segundo membro da série todos apresentam uma ou duas fases monotrópicas.

Os gráficos das temperaturas de transição permitem observar que:

- apresenta o efeito de alternância par-ímpar na série para as medidas das temperaturas de transição nemática-isotrópica, onde a temperatura para os membros com número par de átomos de carbonos na cadeia alquílica tende a ser mais elevada em relação a temperatura dos membros da série com número ímpar de átomos de carbonos na cadeia alquílica;
- as temperaturas de transição nemática-isotrópica decrescem com o aumento no número de átomos de carbonos da cadeia alquílica;
- as temperaturas de transição esmético-nemática crescem com o aumento no número de átomos de carbonos da cadeia alquílica;
- estes dois últimos efeitos produzem um estreitamento na região

nemática a medida que aumenta o número de átomos de carbonos na cadeia alquílica;

- as temperaturas de transição medidas em uma amostra virgem não se reproduzem na segunda medida realizada na mesma amostra.

Mas as medidas subsequentes reproduzem os valores da segunda medida.

Através das medidas elétricas pode-se concluir que:

- os membros da série NBBAA analisados, apresentaram anisotropia dielétrica positiva;
- os membros da série de polimetilenos analisados apresentaram a nisotropia dielétrica negativa;
- para amostras com larga faixa de temperatura nemática, os valores da capacitância medida são corrigidos mais adequadamente se for usado o método da interpolação ponderada;
- para uma faixa de temperatura estreita, entre 20-30°C, na fase analisada, o método da interpolação ponderada ou a aplicação das equações de correção (3.1), (3.3) e (3.5) apresenta resultados que poderão diferir apenas por um valor constante.

Do trabalho experimental para coleta de dados de capacitância, algumas conclusões podem ser observadas, ficando como sugestão para futuros trabalhos que venham a ser realizados na mesma linha:

- o forno utilizado, tendo um melhor isolamento térmico permitirá atingir temperaturas mais elevadas e manter a temperatura mais estável;
- para amostras que exijam temperaturas muito elevadas é conveniente usar resistências de maior potência;

- o espaçador de teflon, hostaflan ou outro poliéster não é aconselhavel porque ele sofre deformações causadas pela variação de temperatura e pela pressão das roscas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G.R. LUCKHURST and G.W. GRAY, The Mol. Phys. of Liquid Cryst.,
Academica Press, 1979.
2. P.G. GENNES, The Phys. of Liquid Cryst., Oxford University
Press, 1974.
3. A.V. PINTO, Prop. Ópticas e Mag. em Liomes. Nem. T.I. e T.
II, Universidade de Campinas, 1984.
4. G.H. BROWN and P.P. CROOKER, Liqui Cryst. a Colorful State
of Matter, Sepc. Rep. in C&EN, 1983.
5. M.J. STEPHEN and J.P. STRALEY, Phys. of Liquid Cryst., 1979.
6. I.A. SHANKS, The Phys. and Display Applic. of Liquid Cryst.,
Cont. Phys., 1982.
7. W.H. JEU and T.W. LATHOUWERS, Diel. Const. and Molec. Struc.;
Var. and Brig. Group, 1982.
8. W.H. JEU, The Dielectric Permit. of Liquid Cryst., 1980.
9. M.J.S. DEWAR and A.C. GRIFFIN, J. Amer. Chem. Soc., 97; 1975.
10. D.L. FISHEL and Y.Y. HSU, Chem. Communs., 1557; 1971.
11. M.A. OSMAN, Liq. Cryst. with Large Neg. Diel. Anis., Helveti
ca Chimica Acta vol. 68, 1985.
12. MODEL DSC-2, Dif. Scan. Calor., Norwalk, Perkin-Elmer Connec
ticut ; 1978.
13. M.E. BARRAL and J.F. JOHNSON, Thermal Prop. of Liq. Crist. ,
Ed. G. W. Gray, 1974.
14. U. WOLF and W. GREUBEL and H. KRUGER, The Homog. Alig. of Liq.
Crys. Layers Mol. Crys. and Liq. Crys. 1973 Vol 23 pp 187-
196.
15. W.D. BERREMAN, Alig. of Liq. Crys. by Grooved Surf., Mol. Crys.
and Liq. Crys. 1973, Vol 23, pp 215-231.

16. J.A. CASTELLANO, *Alig. of Liq. Crys- Mol. on Carious Surf.: Miths, Theory, Facts.*
17. Y.G. DORFMAN, *Diamag. and the Chem. Bond*, 1965.
18. P. DRUDE, *Z. Phys. Chem.* 23, 267 - 1978.
19. W. MAIER and G. MEIER, *A Sim. Theory of Diel. Charac. of Ho mog. Or. Liq. Crys. Phases of the Nem. Type*, 1961.
20. R. DABROWSKI and J. DZIDUSZEK and T. SZCZUCINSKI, *The Effect of Ter. and Lat. Subs. on the Mes., Therm. and Diel. Prop.; Mol. Crys. and Liq. Crys.* 1984, Vol 107 pp 411-443.
21. H. GALLARDO and H.J. MÜLLER and M. PORATH, *The Synt., Therm. and Opt. Prop. of the ABBDA series, Mol. Crys. and Liq. Crys. Letters*, vol 3, 1986.
22. L.A. GERONIMO, *Med. da Anis. Diel. de Cris. Liq. Nem., Univ. Federal de S.C.,* 1985.
23. J.O. KESSLER, *Magn. Alig. of Nem. Liq. Crys.*
24. D. MARZOTKO and D. DEMUS, *Calor. Invest. of Liq. Crys., Pa ramna, Suplem 1, pp 189-213*, 1975.
25. D. DEMUS, K. MARZOTKO and WIEGELEBEN, *Calor. Inv. of APAB, Liq. Crys.* 1979.
26. B.R. RATNA, *Mol. Crys. and Liq. crys.,* 1986, Vol 138 pp 245-257.