

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

CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLÍMERO/CRISTAL LÍQUIDO

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
" MESTRE EM CIÊNCIAS"**

**ALUNO: JOSÉ RICARDO DA SILVA RODRIGUES
ORIENTADOR: ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES**

**FLORIANÓPOLIS - SC
FEVEREIRO DE 1995.**

Caracterização de Blendas Polímero/Cristal Líquido

José Ricardo da Silva Rodrigues

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA SUA FORMA FINAL
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador

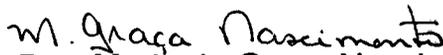


Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador

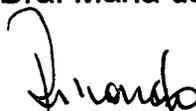
Banca examinadora:



Profa. Dra. Sônia Maria Hickel Probst



Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento



Prof. Dr. Ricardo José Nunes

Filho meu, não te esqueças da minha lei, e o teu coração guarde os meus mandamentos. Porque eles aumentarão os teus dias, e te acrescentarão anos de vida e paz. Não te desamparem a benignidade e a fidelidade; ata-as ao teu pescoço; escreve-as na tábua do teu coração. E acharás graça e bom entendimento aos olhos de Deus e dos homens. Confia no Senhor de todo o teu coração, e não te estribes no teu próprio entendimento. Reconhece-O em todos os teus caminhos e Ele endireitará as tuas as tuas veredas. Não sejas sábio a teus próprios olhos; teme ao Senhor e aparta-te do mal.

Provérbios 3 : 1 - 7.

Ao Seu Zé Ricardo e D. Áurea, meus pais, *in memoriam*.
Pelo exemplo de honestidade e amor com que nos criaram, pela grande saudade que deixaram e pelo incentivo, apesar dele ser analfabeto e homem do campo nordestino. E às novas gerações da nossa família.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Todo Poderoso que tornou possível a conclusão desta dissertação.

A Ele seja dada toda honra e toda glória;

Ao Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio N. Pires pela paciência, amizade e sua valiosa orientação;

Aos meus familiares pelo carinho, estímulo e apoio;

Ao Dr. Akira Kaito do "National Institute of Materials and Chemical Research" - Tsukuba- Japão, pela dedicada ajuda e orientação no que se refere a algumas técnicas experimentais utilizada neste trabalho;

Aos professores, colegas e demais funcionários do curso de Pós-Graduação em Química pela amizade recebida durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao governo de Pernambuco por liberar-me para fazer este curso de pós-graduação;

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
ÍNDICE DE ABREVIATURAS EMPREGADAS	xii
ABSTRACT	xiii
RESUMO	xiv
1 - INTRODUÇÃO	01
1 . 2 - Blendas Poliméricas	02
1 . 3 . Cristais Líquidos	05
1 . 3 . 1. Tipos e estruturas de Cristais Líquidos Termotrópicos	06
1 . 3 . 1 . 1 . Cristais Líquidos Nemáticos	06
1 . 3 . 1 . 2 . Cristais Líquidos Esméticos	07
1 . 3 . 1 . 3 . Cristais Líquidos Colestéricos	07
1 . 3 . 2 . Texturas	10
1 . 4 . Blendas Polímero/Cristal Líquido	13
1 . 5 . Objetivo	13
2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	14
2 . 1 . Materiais e Preparação das Blendas Poliméricas	14

2.2. Análise Térmica	15
2.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	17
2.4. Microscopia Ótica	19
2.5. Microscopia Eletrônica (SEM)	19
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
3.1. Comportamento de Fase	21
3.1.1. Blendas PEO/7CB	21
3.1.2. Blendas PCL/7CB	26
3.1.3. Blendas PEO/pCP	31
3.1.4. Blendas PCL/pCP	36
3.2. Morfologia	44
3.2.1. Blendas PEO/7CB	44
3.2.2. Blendas PCL/7CB	50
3.2.3. Blendas PVDF/7CB	50
3.2.4. Blendas PEO/pCP	51
3.2.5. Blendas PCL/pCP	51
3.3. Variação da Morfologia com a Temperatura	58
3.3.1. Blendas PEO/7CP	58
3.3.2. Blendas PCL/7CP	63

3 . 4 . Orientação Molecular	67
4 - CONCLUSÕES	70
5 - PERSPECTIVAS FUTURAS	71
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1 - Energia livre de misturas binárias	04
Figura 2 - Tipos básicos de cristais líquidos termotrópicos	08
Figura 3 - Termograma de DSC do N-(4-n-octiloxi-2-hidroxibenzal)-4'-n-butilanilina	09
Figura 4 - Exemplos de texturas do bis (heptil oxifenil) 2,5 - tiofeno dicarboxilato e do bis(heptil oxifenil) tereftalato	11
Figura 5 - Esquema do microscópio de infravermelho	18
Figura 6 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PEO nas blendas PEO/7CB, para a primeira corrida	24
Figura 7 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PEO nas blendas PEO/7CB, para a segunda corrida	25
Figura 8 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PCL nas blendas PCL/7CB, para a primeira corrida	29
Figura 9 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PCL nas blendas PCL/7CB, para a segunda corrida	30
Figura 10 - Termogramas de DSC de blendas binárias PEO/pCP, para a primeira corrida	34
Figura 11 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PEO nas blendas PEO/pCP, para a primeira corrida	35
Figura 12 - Termogramas de DSC de blendas binárias PEO/pCP, para a segunda corrida	37

Figura 13 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PEO nas blendas PEO/pCP, para a segunda corrida	38
Figura 14 - Termogramas de DSC de blendas binárias PCL/pCP, para a primeira corrida	40
Figura 15 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PCL nas blendas PCL/pCP, para a primeira corrida	41
Figura 16 - Termogramas de DSC de blendas binárias PCL/pCP, para a primeira corrida	42
Figura 17 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PCL nas blendas PCL/pCP, para a primeira corrida	43
Figura 18 - Micrografias ótica com luz polarizada do 7CB puro	45
Figura 19 - Micrografias óticas com luz polarizada das blendas PEO/7CB ..	46
Figura 20 - Micrografias eletrônica de varredura das blendas PEO/7CB	48
Figura 21 - Micrografias eletrônica de varredura da blenda PEO/7CB com 0,3 de fração em peso de PEO	49
Figura 22 - Micrografias óticas com luz polarizada das blendas PCL/7CB ..	53
Figura 23 - Micrografias eletrônica de varredura das blendas PCL/7CB	54
Figura 24 - Micrografias óticas com luz polarizada da blenda PVDF/7CB com 0,5 de fração em peso de PVDF	55
Figura 25 - Micrografias óticas com luz polarizada das blendas PEO/pCP ..	56
Figura 26 - Micrografias óticas com luz polarizada das blendas PCL/pCP ..	57
Figura 27 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PEO/7CB com 0,7 de fração em peso de de PEO	59
Figura 28 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PEO/7CB com 0,5 de fração em peso de de PEO	60

Figura 29 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PEO/7CB com 0,3 de fração em peso de de PEO	61
Figura 30 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PCL/7CB com 0,7 de fração em peso de de PEO	63
Figura 31 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PCL/7CB com 0,5 de fração em peso de de PEO	64
Figura 32 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PCL/7CB com 0,3 de fração em peso de de PEO	65
Figura 33 - Micrografias da cristalização do PCL na blenda PCL/7CB com 0,3 de fração em peso de PCL, à 30°C	66
Figura 34 - Micrografia blenda de PEO/7CB contendo 0,1 de fração em peso de PEO	68
Figura 35 - Espectros de FTIR da blenda PEO/7CB contendo 0,1 de fração em peso de PEO	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas químicas dos polímeros e cristais líquidos utilizados	14
Tabela 2 - Temperaturas de transição de fases do 7CB e de fusão PEO em função da fração em peso do PEO	23
Tabela 3 - Temperaturas de transição de fases do 7CB e de fusão PCL em função da fração em peso do PCL	26
Tabela 4 - Temperaturas de transição de fases do pCP e de fusão PEO em função da fração em peso do PEO	33
Tabela 5 - Temperaturas de transição de fases do 7CB e de fusão PEO em função da fração em peso do PEO	39

ÍNDICE DE ABREVIATURAS EMPREGADAS

ABS	poli(estireno-butadieno-acrilonitrila)
T _g	temperatura de transição vítrea
PVC	poli(cloreto de vinila)
ΔG_m	variação da energia livre de Gibbs da mistura
ΔH_m	variação da entalpia de mistura
T	temperatura
ΔS_m	variação da entropia de mistura
ϕ_i	fração em volume do componente i
T _m	temperatura de fusão
Cr	cristal
Sc	fase esmética C
N	fase nemática
I	fase isotrópica
PEO	poli(oxietileno)
PCL	poli caprolactona
PVDF	poli(fluoreto de vinilideno)
7CB	4-ciano-4-n'-heptilfenil
pCP	p-pentiloxibenzoato
CL	cristal líquido
THF	tetraidrofurano
DSC	calorimetria diferencial de varredura
FTIR	infravermelho com transformada de Fourier
SEM	microscopia eletrônica de varredura

ABSTRACT

Binary blends of polymer/liquid crystals (LC) have been studied. Polymer such as poly (ethylene oxide) (PEO), polycaprolactone (PCL) and poly (vinylidene fluoride) (PVDF), and each of two liquid crystals, 4-cyano-4-n'-heptylbiphenyl (7CB) or p-cyanophenyl p-penthyloxybenzoate (pCP) were studied as function of temperature and/or blending polymer concentration. A differential scanning calorimetry (DSC) was employed to evaluate the melting behaviour of the blends. The depression in the melting temperature of polymer (PEO or PCL) with increasing of LC content suggested that PEO and PCL were miscible with both liquid crystals used in these experiments in the isotropic phase. Polarized optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) showed that spherulitic structure morphology was observed in all blending PEO/LC and PCL/LC compositions. PVDF/7CB blends were immiscible. The spatial distribution of the structure was analyzed using polarized Fourier transform infrared (FTIR) microspectroscopy. Position dependence and measured area in FTIR microspectra of PEO/7CB blends were analyzed. The spectra did not depend upon the position and the PEO/7CB compositions was constant from the center of spherulite to the boundary of the spherulite. 7CB molecules were uniformly distributed in the spherulitic morphology.

RESUMO

Blendas binárias de polímero cristal/líquido foram estudadas. Polímeros tais como, o poli (oxietileno) (PEO), poli caprolactona (PCL) e o poli (fluoreto de vinilideno) [PVDF] e os cristais líquidos 4-ciano-4-n'-heptilfenil (7CB) e o p - pentiloxibenzoato (pCP) foram estudados em função da temperatura e/ou concentração do polímero na mistura. Análise térmica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para avaliar o comportamento de fusão das blendas. A diminuição da temperatura de fusão do polímero (PEO ou PCL) com o aumento do conteúdo de cristal líquido indicaram que o PEO e o PCL são miscíveis com ambos cristais líquidos usados nestes experimento na fase isotrópica. A microscopia ótica com luz polarizada e a microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostraram que a morfologia da estrutura esferulítica foi observada em todas composições das blendas PEO/CL e PCL/CL. Enquanto as blendas de PVDF/7CB são imiscíveis. A distribuição espacial da estrutura foi analisada usando espectroscopia de infravermelho polarizada com a transformada de Fourier (FTIR) . Espectros de infra-vermelho obtidos em diferentes posições da amostra são idênticos bem como a concentração dos componentes da blenda não que variou do centro do esferulito para as fronteiras do mesmo. As moléculas do 7CB estavam uniformemente distribuídas na morfologia ~~esferulítica~~ do PEO.

1.1 - INTRODUÇÃO

Por várias razões entre as quais podem ser econômicas, tecnológicas, etc., existe um grande interesse em desenvolver novos materiais poliméricos através da mistura física (blendas poliméricas) de dois ou mais polímeros. A importância dessas misturas, devido as inúmeras aplicações práticas bem como os processos utilizados tem aumentado continuamente. As técnicas de misturas de polímeros são os primeiros passos para a preparação desses novos materiais com propriedades desejáveis.¹ Muitos estudos sobre o comportamento de fase em misturas binárias de polímeros,²⁻⁶ bem como misturas polímero/ cristal líquido têm sido relatadas nos últimos anos.⁷⁻¹⁴ Considerando que a miscibilidade, ou seja, a homogeneidade da matéria em domínios microscópicos, ou o comportamento de fase de uma blenda polímero/ cristal líquido influem nas propriedades e/ou morfologia do material, é importante estudar o comportamento de fase da mistura polímero/ cristal líquido.¹⁵ A capacidade para prever a miscibilidade em misturas poliméricas não é ainda uma ciência exata, embora hajam diretrizes que podem fornecer aproximações razoáveis.^{16,17} As blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis, todavia a miscibilidade será favorecida por interações intermoleculares específicas do tipo ponte de hidrogênio, atrações dipolo-dipolo ou forças de van der Waals.¹⁸ Entretanto também existem exemplos de blendas binárias miscíveis, tais como poli(cloreto de vinila)/copolímeros de acetato vinil etileno e poli(cloreto de vinila)/copolímeros de acrilato metil etileno¹⁹ onde um dos componentes é um copolímero no qual as interações não estão obviamente presentes ou as mesmas são muito fracas.^{20,22}

1.2 - BLENDDAS POLIMÉRICAS

Conforme comentado anteriormente, a mistura física de dois ou mais polímeros, formando uma blenda polimérica, vem ganhando importância por fornecer propriedades diferentes dos componentes puros que a constituem.

As blendas poliméricas podem resultar da mistura de homopolímeros (materiais poliméricos constituído de uma única unidade de repetição) ou copolímeros (materiais poliméricos constituído de duas ou mais unidades de repetição) diferentes.²³

A miscibilidade dos componentes poliméricos é um dos parâmetros de grande importância no estudo de blendas. Algumas vezes os termos miscível e compatível são confundidos. Neste trabalho, designaremos o termo miscível para blendas que apresentam uma única fase e blendas imiscíveis duas ou mais fases. Do ponto de vista macroscópico as blendas miscíveis exibem apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g) e a miscibilidade implica na homogeneidade da mistura a um nível de micro-escala cujas dimensões são similares aquelas responsáveis pelo movimento cooperativo em cadeia na temperatura de transição vítrea. Blendas compatíveis são aquelas que apresentam duas ou mais fases e que pela adição de um agente de compatibilização modifica as interações entre as fases, modificando também as propriedades físicas da mistura em relação aos componentes puros. Este compatibilizador geralmente é um copolímero em bloco ou enxertado, ou ainda, um polímero com um valor do parâmetro de solubilidade intermediário aos polímeros que formarão a mistura. Esta compatibilização pode ocorrer por interações químicas ou físicas.²⁴

Faz-se necessário enfatizar que a imiscibilidade de uma mistura de polímeros não impede na sua aplicação. Algumas dessas misturas heterogêneas têm tido considerável avanço no âmbito comercial devido suas utilidades em aplicações que requer força de impacto melhoradas, resistência e outras propriedades. Como por exemplo o poli (estireno-butadieno-acrilonitrila) [ABS] tem sido misturados com outros materiais plásticos para se obter vários novos produtos tais como ABS/ poli(cloreto de vinila) [PVC], ABS/poliuretanos termoplásticos e ABS/policarbonatos.²⁵

A miscibilidade de uma mistura qualquer requer que a energia livre da mistura (ΔG_m), que é definida por

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

onde ΔH_m é a variação da entalpia de mistura, ΔS_m é a variação da entropia de mistura e T é a temperatura em Kelvin, seja negativa e para assegurar a estabilidade de fase satisfaça o requisito adicional

$$\left. \frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_2^2} \right|_{T,p} > 0$$

onde ϕ_2 é a fração em volume do componente 2. Sendo o termo entrópico para polímeros com massa molar elevada muito pequeno, a variação de entalpia de mistura predominará no valor de ΔG_m . Portanto, as interações intermoleculares fracas, do tipo pontes hidrogênio, dipolo-dipolo, favorecerão a miscibilidade da mistura.²⁵⁻²⁸

A Figura 1 mostra três possíveis situações em que a energia livre de mistura pode variar com a composição da mistura de um dos componentes (ϕ_i).²⁵

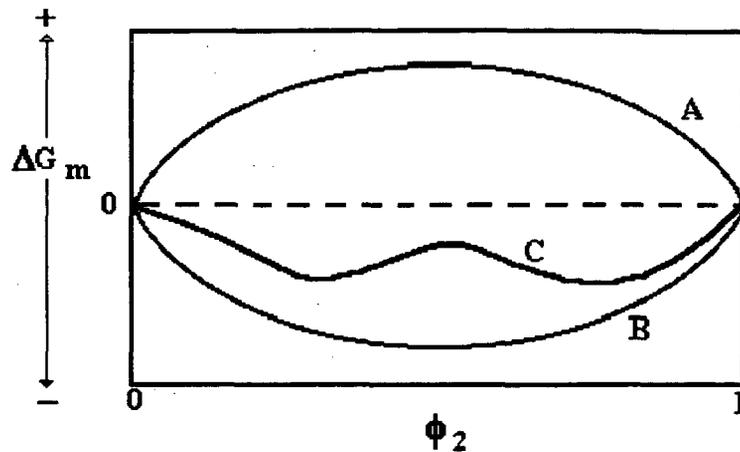


Figura 1 - Energia livre de mistura para misturas binárias que são completamente imiscível (A), completamente miscível (B) e parcialmente miscível (C).

Os polímeros podem existir no estado cristalino, amorfo e semicristalino. Polímero cristalino é aquele arranjado ordenadamente no espaço e que apresenta somente temperatura de fusão (T_m), quando aquecido; polímero amorfo é caracterizado por suas moléculas apresentarem arranjo desordenado e sob aquecimento, uma temperatura de transição vítrea (T_g); e polímero semicristalino que é parcialmente ordenado, apresentando quando aquecido, uma temperatura de transição vítrea (T_g), a partir da qual as regiões amorfas readquirem progressivamente a mobilidade, e uma

temperatura de fusão (T_m) e, ainda, é possível observar uma temperatura de cristalização (T_c) prosseguindo-se o aquecimento.²⁹

Para blendas de polímeros amorfos, a existência de dois valores de T_g indica imiscibilidade, enquanto uma única T_g corresponde a sistemas miscíveis. Este valor da T_g é intermediário aos valores da T_g correspondentes aos polímeros puros, que formam a blenda polimérica. Este mesmo comportamento é observado para blendas incompatíveis e compatíveis, conforme reportado por Quintana, J.R. et al.³⁰ No caso das blendas em que um dos componentes é cristalino, a miscibilidade do sistema envolve um decréscimo na temperatura de fusão em função da composição da blenda. Este decaimento da temperatura de fusão é também considerado como um critério de miscibilidade em muitos estudos sobre blendas poliméricas.³⁰

1.3 - CRISTAIS LÍQUIDOS

O termo cristal líquido, usado inicialmente por O. Lehmann e Reinitzer,³¹ no século passado, designa um estado da matéria que é intermediário entre as fases sólida cristalina e a líquida normal (isotrópica). Portanto, cristal líquido é definido como fases fluidas condensadas com anisotropia espontânea,³² sendo denominada também de mesofases ou fases mesomórficas devido a sua natureza intermediária.^{32,33}

Muitos compostos orgânicos formam cristais líquidos quando o cristal sólido é aquecido acima de seu ponto de fusão. Esta transição de fase é reversível e de primeira ordem, sendo estes cristais líquidos denominados de

termotrópicos. Outro tipo de mesofase ocorre quando um solvente é adicionado acima de uma concentração crítica conduzindo à uma transformação para um líquido isotrópico. As fases mesomórficas deste tipo são denominados liotrópicos.

1.3.1 - TIPOS E ESTRUTURAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Segundo Friedel existem três tipos básicos de cristais líquidos termotrópicos,³⁴ os quais são classificados como nemáticos, esméticos e colestéricos. A Figura 2 mostra um diagrama esquemático do arranjo molecular destes três tipos de mesofases.

Os vários tipos de mesofases diferem na ordem orientacional ao longo dos eixos moleculares. O diretor (n) fornece a direção média das moléculas.

1.3.1.1 - Cristais Líquidos Nemáticos

Os cristais líquidos nemáticos diferem dos líquidos comuns por apresentarem ordem orientacional de longo alcance ao longo dos eixos moleculares, alinhados paralelamente à uma direção preferida n . (Figura 2- a). De acordo com a teoria estatística molecular de Maier e Saupe em analogia ao tratamento de fenômeno de ordem em ferromagnéticos ou ferroelétricos que descreve as forças orientacionais intermoleculares por um método de campo médio, concluiu-se que a anisotropia da polarizabilidade é responsável

pela ocorrência da fase cristalina líquida.³⁵⁻³⁷ A fase nemática é a mesofase mais comum.

1.3.1.2 - Cristais Líquidos Esméticos

Os cristais líquidos esméticos possuem alto grau de ordem sendo que as moléculas têm estruturas em camadas com elevada ordem orientacional. A classificação de Friedel teve que ser expandida para explicar o fato de que existe vários tipos de cristais líquidos esméticos denominados A, B, C,... dependendo da orientação do diretor (n) com relação ao plano das moléculas e da ordem no interior das camadas (Figura 2.b e Figura 2.c). De acordo com Demus et al.³⁸ no mínimo sete tipos diferentes foram observados. Os vários tipos de esméticos podem ser distinguidos por suas texturas num microscópio com luz polarizadas.

1.3.1.3 - Cristais Líquidos Colestéricos

Os cristais líquidos colestéricos são, historicamente, derivados do colesterol e dos ésteres. Suas estruturas podem ser descritas do tipo nemática, sendo que as moléculas apresentam certo grau de ordem nas camadas. O diretor (n) varia aos poucos formando uma hélice ao longo do eixo Z, perpendicular as camadas. Considerando um certo plano, as moléculas são alinhadas paralelas à uma direção preferida n como numa fase nemática. Quando atua numa direção normal ao plano, o vetor " n " gira continuamente, resultando uma estrutura helicoidal descrito pelo vetor unitário Z (Figura 2d).

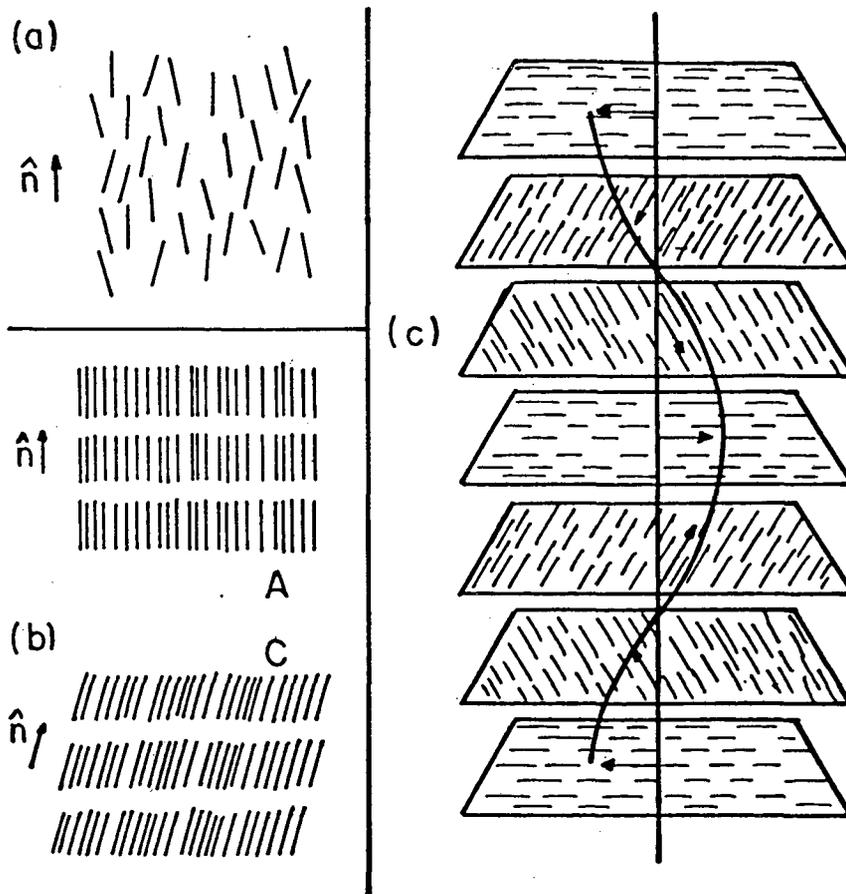
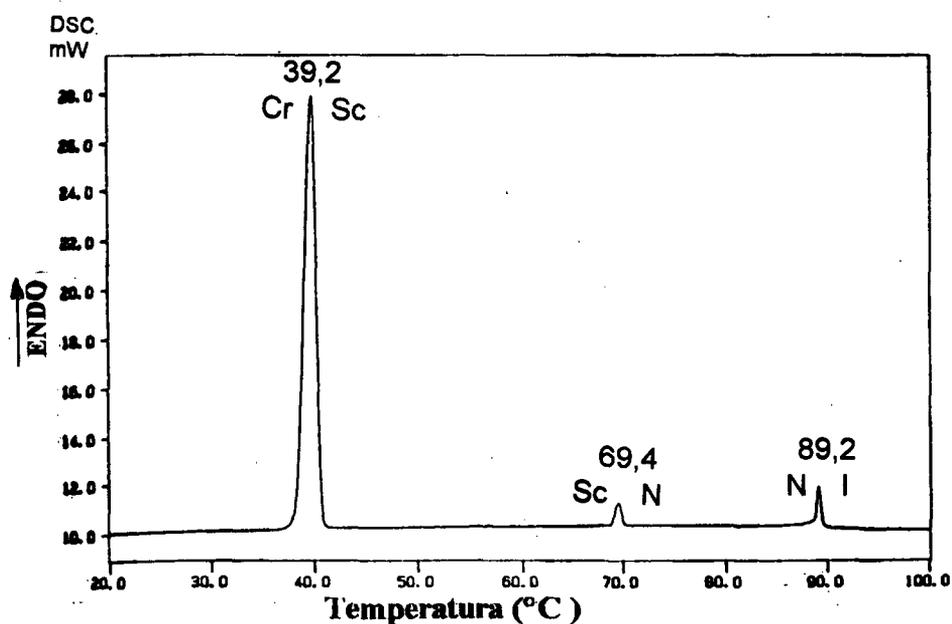


Figura 2 - Tipos básicos de cristais líquidos termotrópicos:

(a) nemático ; (b) esmétricos e (c) colestérico.

Muitos compostos não apresentam apenas um destes tipos de mesofases citados anteriormente, mas exibem acima do ponto de fusão primeiramente um ou mais tipos de esméticos e à temperaturas superiores, também o tipo nemático ou colestérico. A Figura 3 mostra o termograma de DSC para o N-(4-n-octiloxi-2-hidroxibenzal)-4'-n-butilanilina onde se verificam as três transições de fases.³⁹

Figura 3 - Termograma de DSC para o N-(4-n-octiloxi-2-hidroxibenzal)-4'-n-butilanilina



As transições indicadas no interior da figura são de cristal (Cr) para esmética C (Sc), esmética C (Sc) para nemática (N) e nemática (N) para isotrópica (I).

1.3.2 - TEXTURAS

Os vários tipos de organização nas mesofases podem ser identificados pela textura, que é o desenho morfológico brilhante e escuro que apresenta sobreposto ao campo birrefringente (colorido) quando a mesofase é observada com um microscópio de luz polarizada. Esta identificação torna-se possível porque os cristais líquidos são substâncias anisotrópicas que apresentam determinadas propriedades físicas, tais como expansividade térmica, luz visível de refração, dicroísmo (visível, UV e IV) e suscetibilidade dielétrica e magnética, que variam com a direção. Nas substâncias birrefringentes a velocidade da onda transmitida depende da direção de propagação da onda. A Figura 4 mostra alguns exemplos de texturas do bis(heptil oxifenil) 2,5 - tiofeno dicarboxilato (figura 3- a e b) e do bis(heptil oxifenil) tereftalato.⁴⁰



(a)



(b)

Figura 4 - (a) Textura " Schlieren " característica da mesofase nemática do bis(heptil oxifenil) 2,5 - tiofeno dicarboxilato à 135 °C. Polarizadores cruzados, aumento 200X.

(b) Textura cônica focal da fase esméctica C monotrópica do bis(heptil oxifenil) 2,5 - tiofeno dicarboxilato à 128°C. Polarizadores cruzados, aumento 100X. Ref. 40



(c)



(d)

Figura 4 - (c) Textura cônica focal e regiões homeotrópicas (escuras) da fase esméctica A do bis(heptil oxifenil) tereftalato à 179°C. Polarizadores cruzados, aumento 100X.

(d) Textura "fan cônica focal quebrada" da fase esméctica C do bis(heptil oxifenil) tereftalato à 172°C.

Polarizadores cruzados, aumento 100X. Ref. 40

1.4 - BLENDA POLÍMERO/CRISTAL LÍQUIDO

O estudo das propriedades do cristal líquido em misturas com polímeros tem crescido nos últimos anos, devido a importância tecnológica destas blendas para as aplicações comerciais com melhores propriedades.³⁶ Principalmente devido ao uso de cristais líquidos como plasticizante ou agentes reforçantes para polímeros amorfos, e a utilização de polímeros semi-cristalino como suportes não-interativos para cristais líquidos em aparelhos mostradores (displays). As moléculas de cristal líquido, devido sua anisotropia mecânica como resultado do alinhamento molecular, podem auto orientar-se durante o processo de mistura. Sob resfriamento esta orientação concederá, a blenda, algumas melhorias nas propriedades mecânicas encontradas com reforçantes fibrosos, mas com a vantagem que o aditivo atua como um plasticizador durante o processo.⁷

1.5 - OBJETIVO

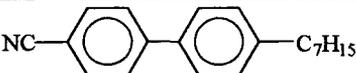
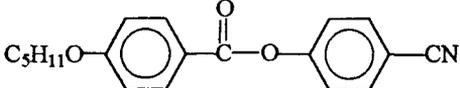
O objetivo deste trabalho é obter misturas físicas de polímero, como o poli(oxietileno) (PEO), policaprolactona (PCL) e o poli (fluoreto de vinilideno) [PVDF], com cristal líquido, como o 4-ciano-4-n'-heptilfenil (7CB) e o p-pentiloxibenzoato (pCP) e avaliar as possíveis interações intermoleculares existentes entre os pares polímero/cristal líquido (CL), bem como a morfologia e o comportamento de fase das misturas.

2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1- MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS

Os polímeros poli (oxietileno) (PEO) e poli caprolactona (PCL) e o cristal líquido 4-ciano-4-n'-heptilbifenil (7CB) foram adquiridos da Aldrich, o poli(fluoreto de vinilideno) [PVDF] da Kuhera Chemical e p-pentiloxibenzoato (pCP) da Eastman Kodak Co. . Todos os polímeros e cristais líquidos foram utilizados sem purificação adicional. As estruturas químicas dos polímeros e cristais líquidos estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Estruturas químicas dos polímeros e cristais líquidos utilizados.

Material	Estrutura
Polímero	
PEO	$(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$
PCL	$(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO})_n$
PVDF	$(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$
Cristal líquido	
7CB	
pCP	

As diferentes composições das blendas PEO/LC, PCL/LC e PVDF/7CB foram preparadas a partir de soluções 1% dos componentes puros dissolvido em solventes comum a ambos, isto é, clorofórmio para as blendas de PEO/LC e PCL/LC e tetraidrofurano (THF) para blendas de PVDF/7CB. A partir das soluções puras dos componentes foram preparadas misturas nas percentagens volume/volume para cada sistema polímero/cristal líquido com as composições 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 e dos componentes puros. O solvente foi evaporado lentamente e após obtenção dos filmes estes foram analisados por diferentes métodos.

2.2 - ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica, particularmente a calorimetria diferencial de varredura (DSC), é um método adequado e útil de caracterização no campo da pesquisa macromolecular. Para sistemas de polímeros semicristalinos, a análise térmica é um método eficaz para determinar as temperaturas de fusão, cristalização e para construir diagramas de fase de blendas polímero/polímero, como também de blendas polímero/cristal líquido.

Cerca de 2mL de solução de cada blenda polímero/cristal líquido foi colocado em recipientes limpos e secos e deixados numa capela por aproximadamente 24 horas e em seguida, colocados numa estufa a vácuo por mais 2 dias, à temperatura ambiente, para completa evaporação do solvente. Cerca de 2,0mg de amostra da blenda foi colocada numa panela de alumínio apropriada para obtenção do termograma.

Para cada amostra da blenda, numa composição definida, foi realizado um experimento de DSC sob fluxo de nitrogênio gasoso, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, que passaremos a denotar de corrida. Foram utilizadas as faixas de variação da temperatura entre os valores de 30°C-80°C e -60°C-80°C para as blends de PEO/7CB; 30°C-80°C e -15°C-80°C para as blends de PCL/7CB e 30°C-200°C e -15°C-200°C para as blends de PVDF/7CB. Para as blends PEO/pCP e PCL/pCP os termogramas foram obtidos com os aquecimentos variando de 20°C-120°C e 0°C-120°C. Após a primeira corrida a amostra foi submetida a um resfriamento brusco, em nitrogênio líquido, passando-se a analisar o comportamento das transições de fase dos componentes em uma segunda corrida de DSC, na faixa de temperatura mencionada acima. O resfriamento da amostra se torna necessário porque algumas vezes a mesofase do cristal líquido só aparece após este processo, devido a sua natureza anisotrópica o mesmo pode auto reorientar-se, tornando-se possível observá-la em um segundo aquecimento.

As análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura das blends de PEO/7CB, PCL/7CB e PVDF/7CB foram efetuadas num DSC-7 Serie 1020 produzido pela Perkin-Elmer, enquanto as das blends PEO/pCP e PCL/pCP foram efetuadas num DSC-50 fabricada pela Shimadzu.

2.3 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infra-vermelho tem sido utilizada para identificar a presença de interações dipolares, pontes de hidrogênio, em sistemas poliméricos.⁴¹ Informações como deslocamentos nas bandas de absorção dos grupos –OH na região entre 3000 e 3600 cm^{-1} , e de grupos –CN, entre 2100 e 2400 cm^{-1} e nas dos grupos carbonílicos na faixa de 1720 a 1780 cm^{-1} entre outras,⁴² são fornecidas por esta técnica devido as interações entre grupos funcionais dos componentes.

A microespectroscopia de infravermelho polarizada com transformada de Fourier tem sido uma técnica aplicada para avaliar a orientação molecular em domínios microscópicos de materiais poliméricos. É uma combinação da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com a microscopia ótica, na qual o espectro de infravermelho com alta razão sinal-ruído pode ser obtido em uma área microscópica.^{10,43-45} Um esquema do microscópio de infravermelho usado neste trabalho é mostrado na figura 5. A área microscópica para obtenção do espectro foi definido por duas aberturas, uma antes e outra depois da amostra. A radiação de infra-vermelho foi focalizada sobre a amostra através de uma lente objetiva Cassegrainian com ampliação de 15X, após passar através de uma abertura superior. O feixe de infra-vermelho transmitido passou através de um condensador de 10X e pela abertura inferior para evitar radiações espalhadas.

A fenda superior de 0,6 por 3mm, permitiu formar uma imagem da amostra com área de $8000\mu\text{m}^2$ ($40 \times 200\mu\text{m}$).

As amostras das blendas de PEO/7CB foram colocadas sobre celas de BaF₂. Os microespectros do FTIR foram registrados à uma resolução de 4,00 cm⁻¹ usando um espectrômetro FTIR modelo FT S-60A/896 da Perkin Elmer.

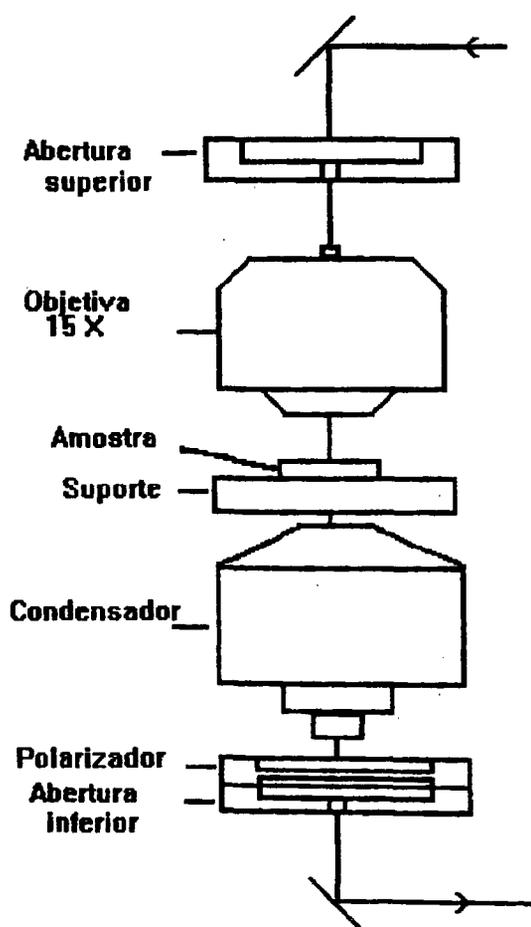


Figura 5 - Esquema do microscópio de infravermelho

2.4 - MICROSCOPIA ÓTICA

As análises de microscopia ótica foram realizadas em um microscópio ótico Olympus com polarizadores cruzados, nos sistemas PEO/7CB, PCL/7CB e PVDF/7CB. Nos sistemas PEO/pCp e PCL/pCP foi usado um microscópio ótico Jenaval com polarizadores cruzados. Um pequeno volume da amostra foi depositado sobre uma placa de vidro, devidamente limpa e seca, deixando o solvente evaporar e em seguida, sobrepondo uma lamínula à mesma, levando-a ao microscópio para ser observada a morfologia desta amostra.

O termo morfologia é usado para descrever os vários tipos de estrutura exibida pelos polímeros e pode ser aplicado tanto na organização a nível molecular quanto a nível microscópico.

2.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras das blendas de PEO/7CB e PCL/7CB foram colocadas sobre uma lamínula de vidro, deixando-se evaporar o solvente, e em seguida foi imersa numa solução de éter de petróleo para extração do cristal líquido pois apenas a estrutura do polímero é analisada. A seguir as mesmas foram fixadas em suportes apropriados e deixados em estufas a vácuo por cerca de 48 horas para total evaporação do solvente. Após esta etapa a superfície das amostras foi revestida com uma fina camada de ouro, vaporizando-o numa campânula contendo as amostras, sob vácuo, usando

equipamento "Ion Coater IB.3". A estrutura morfológica foi observada através de microscópio eletrônico Akashi modelo DS-130 .

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - COMPORTAMENTO DE FASE

O comportamento de fase das diversas blendas foram analisados através dos termogramas de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

3.1.1 - Blendas PEO/7CB

Em trabalho anteriormente realizado por Ahn et al.¹⁵ foi determinado através das análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC), a temperatura de transição cristal-nemática (T_{CN}) e a temperatura de transição nemática-isotrópica (T_{NI}) para o 4-ciano-4-n'-heptilbifenil (7CB) igual a 19,5°C e 43°C, respectivamente. A Tabela 2 apresenta os valores das temperaturas de fusão das amostras de PEO puro, de transição de fase do 7CB puro e das blendas de PEO/7CB com diferentes composições obtidas através dos termogramas de DSC nas duas corridas. As temperaturas de fusão e de transição das amostras das blendas PEO/7CB e dos componentes puros são apresentadas na Figura 6. A temperatura de fusão do PEO diminuiu gradativamente de 61,0°C para 49,9°C a medida que foi aumentada a concentração de cristal líquido na blenda. A temperatura de transição nemática-isotrópica para o 7CB foi observada apenas na faixa de fração em peso de PEO inferior a 0,7. Na outra faixa as moléculas de cristal líquido não formam estruturas líquida cristalina, porém parecem estar uniformemente dispersas na matriz de PEO. Através dos resultados nos termogramas de DSC

verifica-se que há uma separação de fase entre o PEO e as fases ricas em 7CB nas blendas com elevado conteúdo do cristal líquido. Os termogramas deste sistema, após resfriamento à -60°C , indicaram também um decréscimo gradativo da temperatura de fusão do PEO à medida que foi adicionado 7CB (Figura 7). A transição cristal-nemática foi observada na faixa de fração em peso de PEO 0.0 a 0,6. Na faixa de 0.4 a 0,6 verificou-se dois picos. Os valores de T_{CN} mostraram quase nenhuma variação em relação ao valor da temperatura, indicando que os domínios ricos em cristal líquido abaixo de T_{CN} não é afetado pela presença de PEO. O pico do termograma relacionado com temperatura mais baixa é intensificado com o aumento da fração de PEO. A transição nemática-isotrópica é observada na faixa de 0.0 à 0.4 em peso de PEO. A transição de fase do 7CB não é verificada na faixa de fração em peso de 0,7 a 1,0. Nas regiões ricas em 7CB as temperaturas de transição cristal-nemática e nemática-isotrópica mostraram pequena variação indicando que nessas regiões as moléculas de PEO estão misturadas no cristal líquido, porém sendo empurrados para a fronteira dos grupos do 7CB, enquanto que na fase rica em PEO as moléculas de 7CB estão homogeneamente misturados na fração em peso acima de 0,7.

Tabela 2 - Temperaturas de transição de fases do 7CB e de fusão PEO em função da fração em peso do PEO.

% em Peso de PEO	Temperatura (°C)					
	1ª Corrida		2ª Corrida			
	0	-	37,61	-	39,63	13,39
0,1	49,95	38,71	45,87	40,05	15,76	-
0,2	47,55	37,26	45,64	39,25	14,15	-
0,3	45,92	38,35	47,45	39,88	15,20	-
0,4	46,27	38,38	46,66	39,28	14,92	10,54
0,5	45,95	36,90	50,05	-	15,77	13,64
0,6	52,78	37,83	50,46	-	14,77	11,31
0,7	52,61	-	52,09	-	-	-
0,8	52,83	-	53,22	-	-	-
0,9	53,19	-	56,35	--	-	-
1	61,05	-	57,84	-	-	-

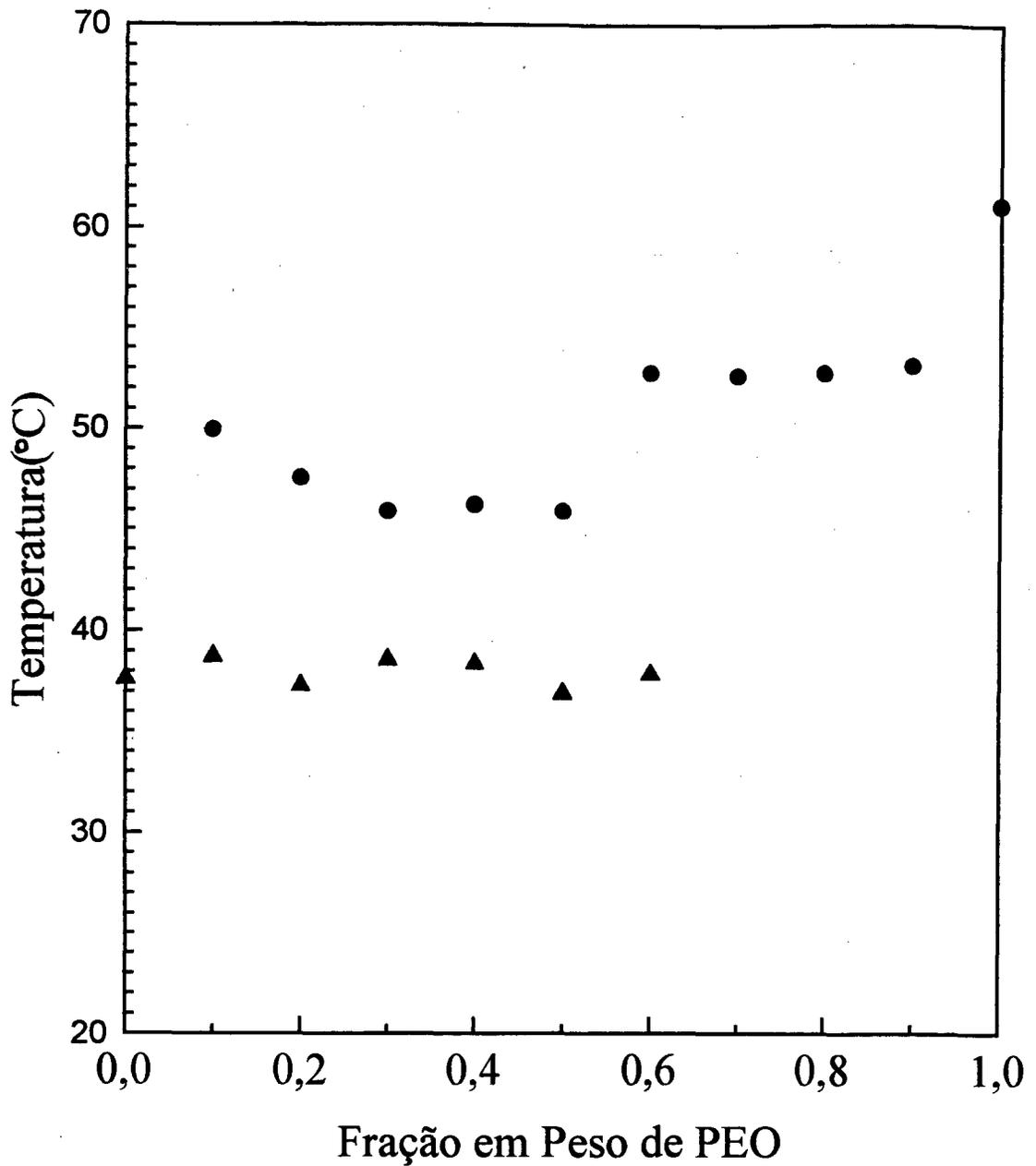


Figura 6 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PEO nas blendas PEO/7CB, para a primeira corrida.

(●) temperatura de fusão do PEO

(▲) temperatura de transição nemática-isotrópica do 7CB

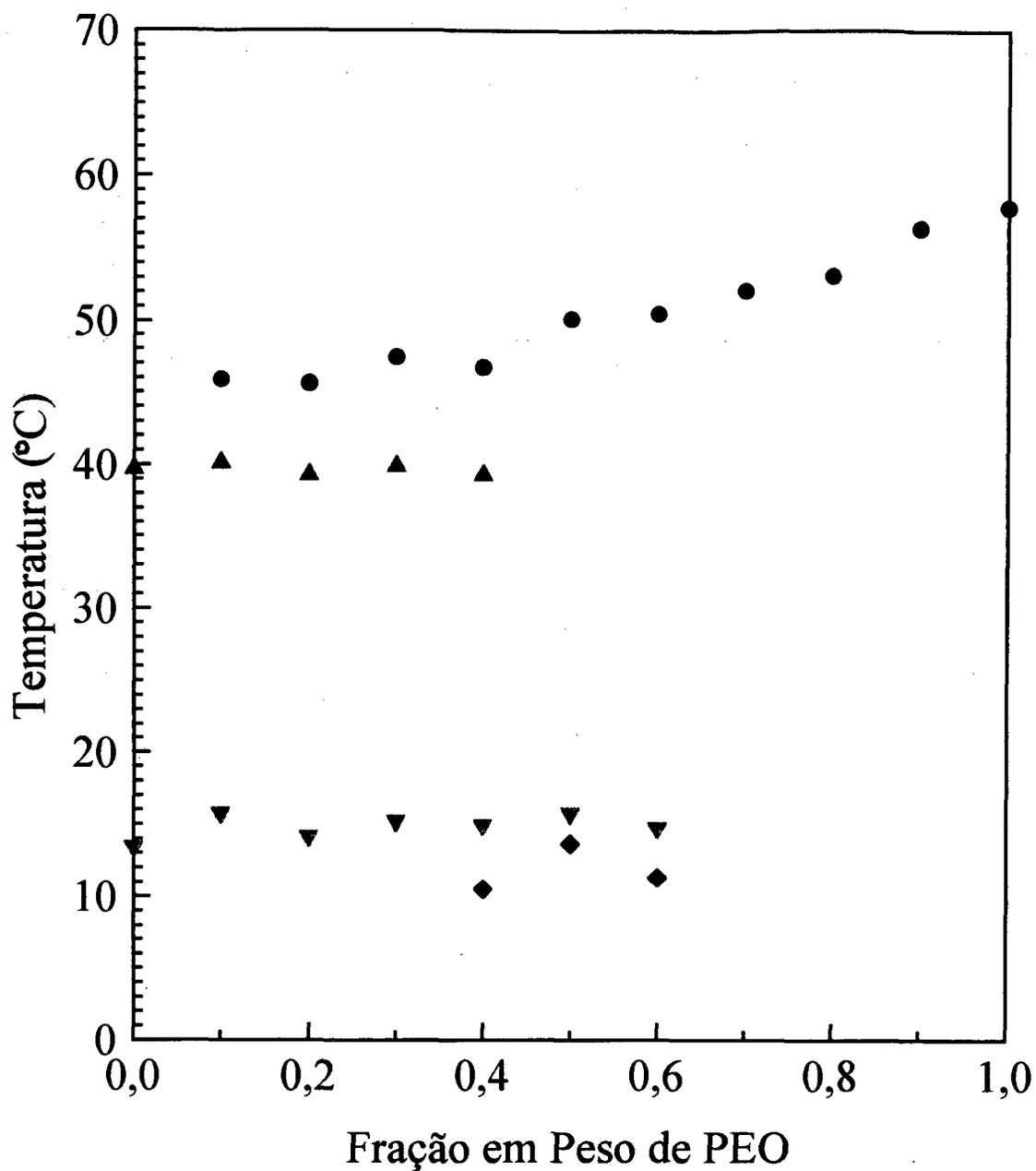


Figura 7 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PEO nas blendas PEO/7CB, na segunda corrida.

- (●) temperatura de fusão do PEO
- (▲) temperatura de transição nemática-isotrópica do 7CB
- (▼) temperatura de transição cristal-nemática do 7CB
- (◆) temperatura de transição cristal-nemática do 7CB

3.1.2 - Blendas PCL/7CB

Na tabela 3 são apresentados os valores das temperaturas de fusão do PCL puro e de transição de fase do 7CB, também puro, bem como para as suas misturas nas várias composições analisadas. A Figura 8 apresenta o gráfico da temperatura (fusão do PCL e/ou transição de fase do 7CB) versus fração em peso de PCL, construído a partir dos dados obtidos na primeira corrida de DSC. A temperatura de fusão do PCL diminuiu de 58,1°C a 47,4°C, com o aumento do conteúdo de 7CB, na faixa de fração em peso de PCL de 0,6 a 1,0. Abaixo desta faixa verifica-se uma descontinuidade do comportamento da variação da temperatura, começando em torno de 43,0°C, que é o valor da temperatura de transição nemática-isotrópica do 7CB, e está incluída na região rica em cristal líquido.

Através da microscopia com luz polarizada não foi observado a formação de esferulitos nesta região, conforme será discutido posteriormente. Os resultados de DSC indicam uma separação de fase entre o PCL e as fases ricas em 7CB na blenda com alto conteúdo de cristal líquido e que na região rica em 7CB as moléculas de PCL estão misturadas nas fronteiras do cristal líquido. A fase rica em polímero deve estar misturada homogeneamente com as moléculas de 7CB acima de 0,5 em peso de PCL.

A Figura 9 mostra o gráfico da temperatura de fusão do PCL e de transição de fase do 7CB versus a fração em peso de PCL, correspondentes a segunda corrida. As amostras foram inicialmente resfriadas a -15°C e cada termograma mostrou dois picos correspondentes a possíveis formas diferentes de cristalização do PCL. A temperatura de fusão diminuiu com o aumento do

conteúdo de 7CB indicando miscibilidade com o cristal líquido, principalmente na região rica em polímero. Na região rica em PCL, superior a 0,5 em fração em peso de PCL, a existência de dois picos deve estar relacionado a diferentes formas de cristalização do PCL e na região rica em 7CB podendo ser devido a transições de fase do cristal líquido. Estas transições de fase das moléculas de cristal líquido não são claramente observadas podendo estarem mascaradas nos intensos picos de PCL.

Tabela 3 - Temperaturas de transição de fases do 7CB e de fusão PCL em função da fração em peso do PCL.

% em Peso de PCL	Temperatura (°C)			
	1ª Corrida		2ª Corrida	
0	37,61	-	38,42	-
0,1	40,33	-	29,39	23,77
0,2	41,04	-	28,71	23,65
0,3	40,04	-	31,36	23,46
0,4	42,08	-	31,38	23,26
0,5	43,00	-	35,35	23,03
0,6	47,39	-	38,38	23,50
0,7	50,08	-	40,43	26,03
0,8	52,80	-	42,87	30,96
0,9	55,37	-	45,41	33,73
1	58,14	-	47,41	-

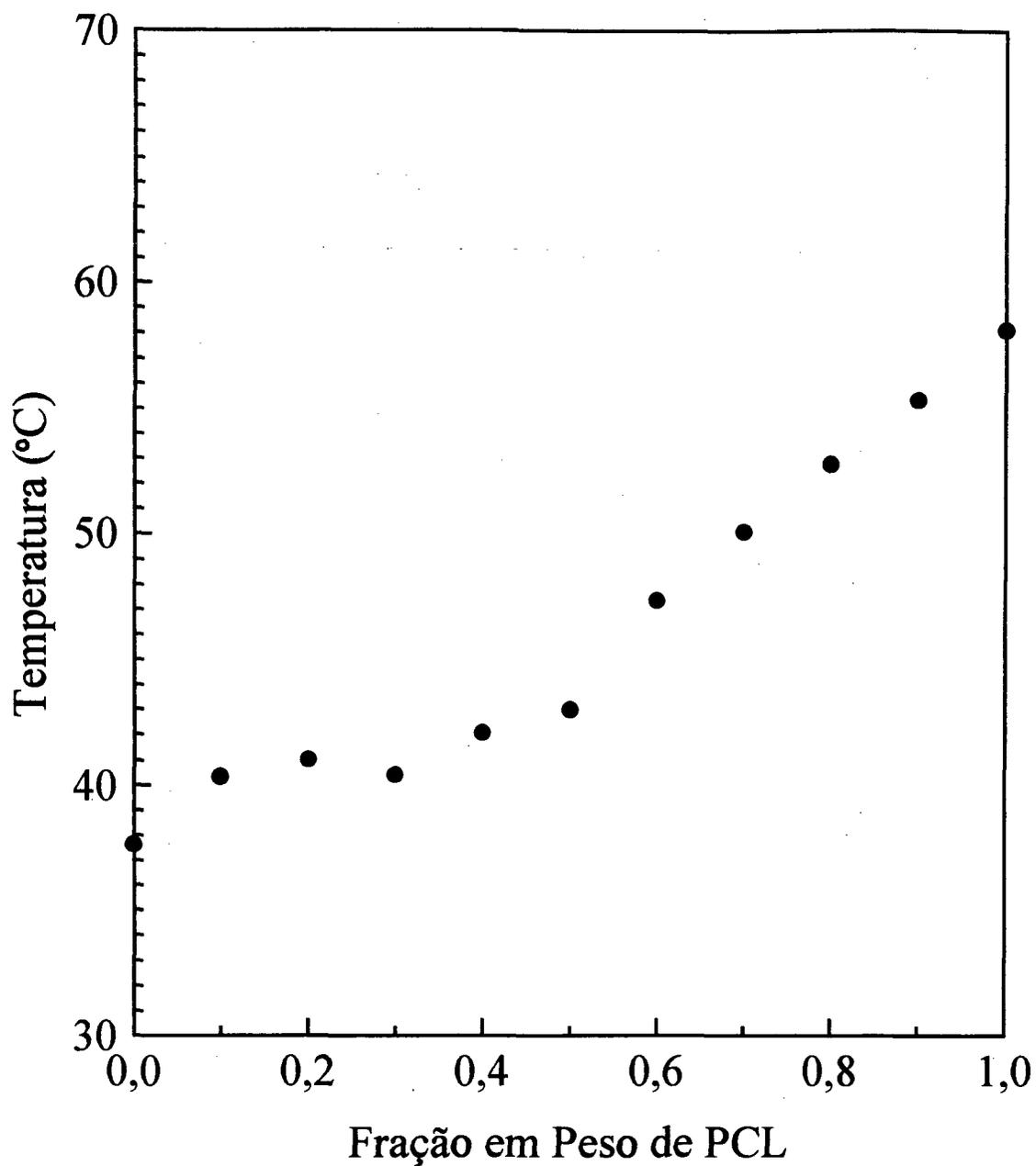


Figura 8 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PCL nas blendas PCL/7CB, na primeira corrida.

(●) temperatura de fusão do PCL

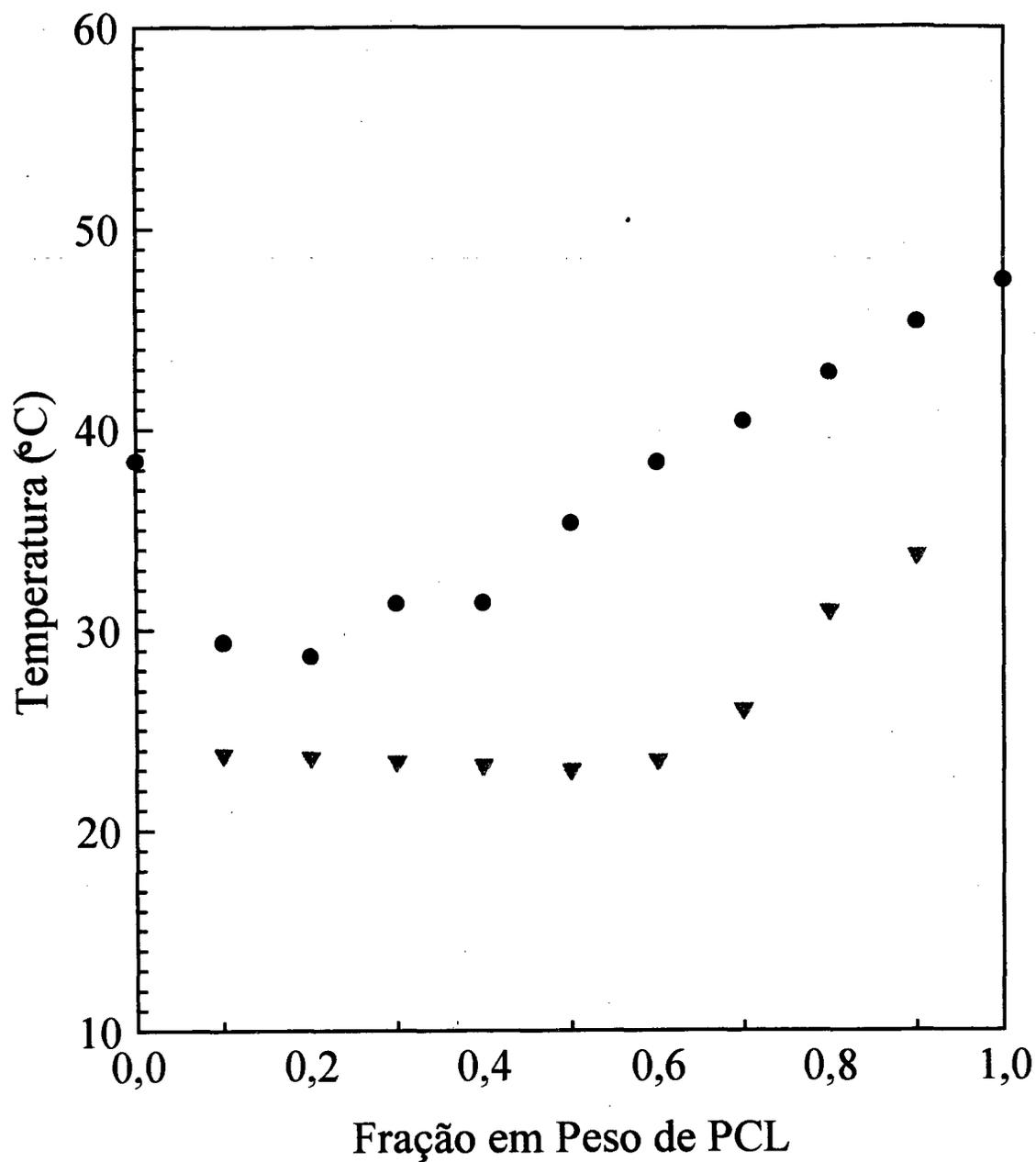


Figura 9 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PCL nas blendas PCL/7CB, na segunda corrida.

(●) temperatura de fusão do PCL

(▼) temperatura de transição nemática-isotrópica do 7CB

3.1.3 - Blendas PEO/pCP

Na Tabela 4 são apresentados os valores das temperaturas de fusão do PEO puro e de transição de fase pCP puro, e ainda das misturas destes componentes, nas várias composições analisadas no DSC. Os termogramas de DSC para o PEO puro e das blendas PEO/pCP na primeira corrida (20°C-120°C) são mostrados na Figura 10. As temperaturas de fusão do PEO e de transição de fase do pCP nas blendas PEO/pCP, nesta primeira corrida, obtidas dos termogramas do DSC são caracterizadas pela presença, na maioria das análises, por dois picos endotérmicos distintos, as quais podem ser observadas na Figura 11. Os valores de temperaturas mais altas são atribuídos a temperatura de transição de fases do pCP enquanto que os de temperatura mais baixa são atribuídos a fusão do PEO. A medida que aumenta a fração em peso de PEO a temperatura de transição nemática-isotrópica do cristal líquido variou de 63,8°C para 61,2°C. A temperatura de fusão do PEO também diminui gradativamente com o aumento do conteúdo do pCP. Na faixa de fração em peso de PEO de 0,7 a 1,0 a transição nemática-isotrópica do pCP não é observada. Pelos resultados verifica-se que há separação de fases nas misturas, todavia as moléculas dos componentes mostram-se miscíveis o que pode ser comprovado tanto pela diminuição da temperatura de fusão do PEO e de transição de fase do pCP, como também pela mudança de morfologia quando analisadas no microscópio com luz polarizada.

Na Figura 12 são mostrados os termogramas de DSC para as blendas PEO/pCP e dos componentes puros, de uma segunda corrida após resfriamento das amostras a 0°C. No gráfico da Figura 13, construído com os

resultados obtidos dos termogramas de DSC, pode ser visualizado o comportamento da temperatura versus a fração em peso de PEO. Verificou-se um comportamento semelhante ao da variação de temperatura de fusão do PCL com o aumento da fração em peso de pCP na primeira corrida, porém de maneira mais acentuada. A temperatura de transição nemática-isotrópica do cristal líquido variou de 87,5°C a 69,7°C, com o aumento da fração em peso de PEO. Na faixa de fração em peso de PEO de 0,8 à 1,0 não é observada a transição nemática-isotrópica do cristal líquido. Estes resultados são coerentes com aqueles da primeira corrida indicando miscibilidade das blendas PEO/pCP.

Tabela 4 - Temperaturas de transição de fases do pCP e de fusão PEO em função da fração em peso do PEO.

% em Peso de PEO	Temperatura (°C)			
	1ª Corrida		2ª Corrida	
0	-	87,65	-	87,57
0,1	61,27	87,55	57,59	87,53
0,2	61,09	87,41	58,11	86,78
0,3	60,80	85,94	57,65	85,77
0,4	61,21	85,49	58,22	84,14
0,5	60,89	82,10	57,97	81,88
0,6	61,39	78,91	58,58	78,59
0,7	60,43	-	59,06	69,78
0,8	61,65	-	59,31	-
0,9	62,64	-	60,83	-
1	63,89	-	63,19	-

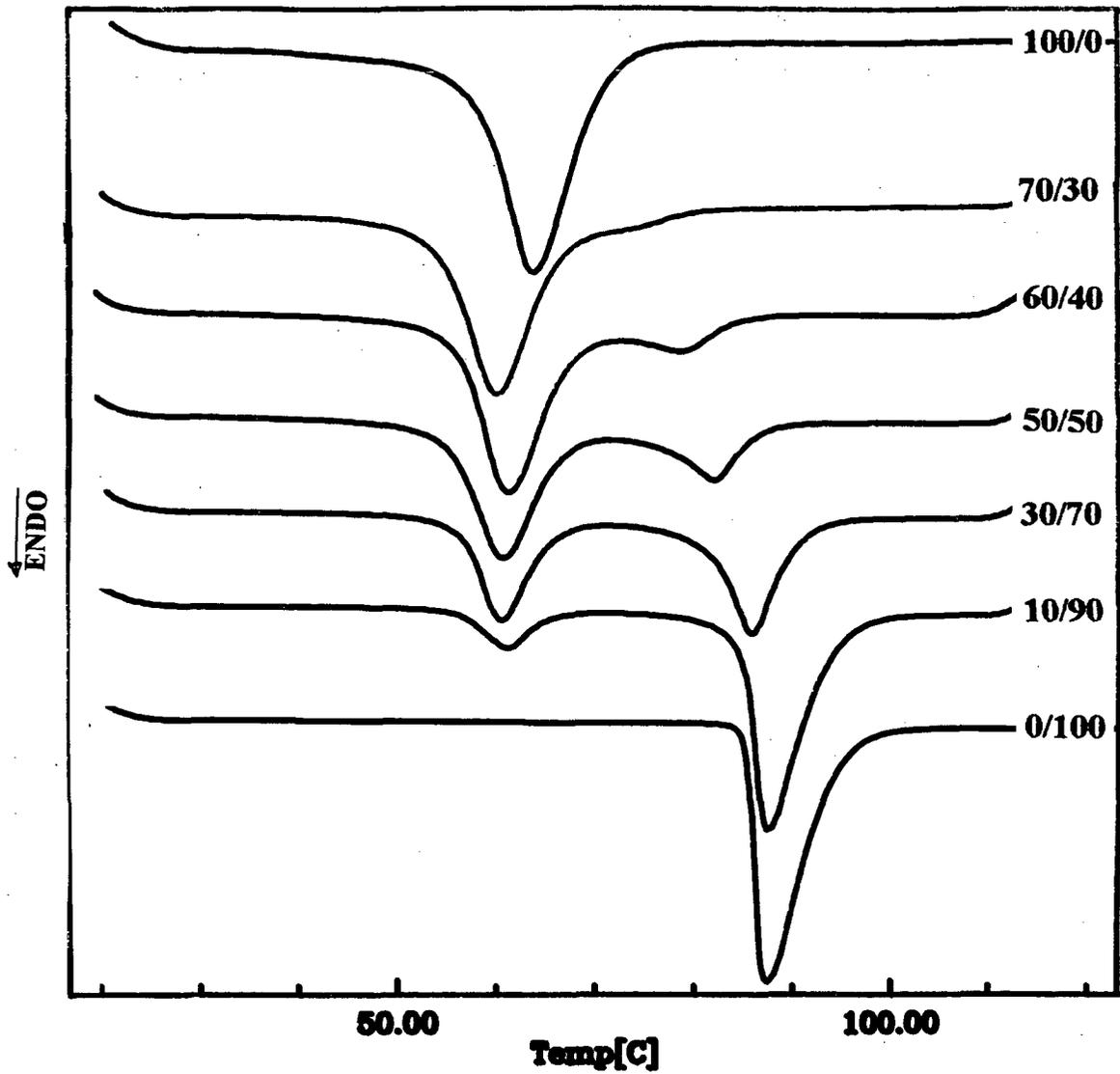


Figura 10 - Termogramas de DSC de blendas binárias PEO/pCP, para a primeira corrida (aquecimento de 20 a 120°C).

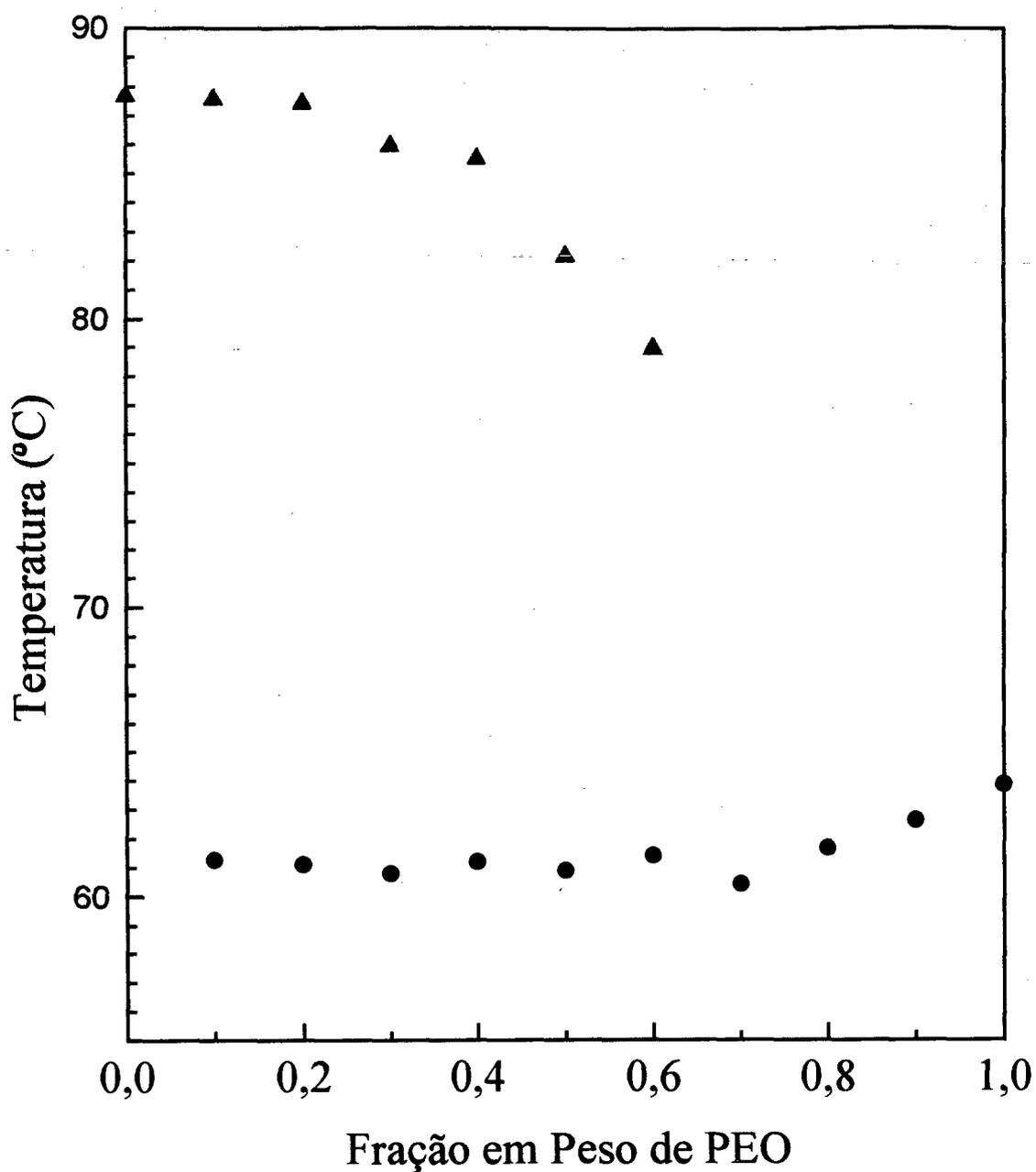


Figura 11 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PEO n blendas PEO/pCP, na primeira corrida.

(▲) temperatura de transição nemática-isotrópica do pCP

(●) temperatura de fusão do PEO.

3.1.4 - Blendas PCL/pCP

Os valores das temperaturas de fusão do PCL puro e de transição de fase do pCP, também puro, e ainda das misturas PCL/pCP, nas várias composições analisadas no DSC são apresentados na Tabela 5. Os termogramas de DSC para o PCL puro e de blendas PCL/pCP na primeira corrida (20°C-120°C) podem ser visualizados na Figura 14 e os valores das temperaturas versus a fração em peso de PCL, no gráfico da Figura 15. Foi observado comportamento similares ao do sistema anteriormente analisado. A medida que a fração em peso de PCL aumenta observa-se uma diminuição na temperatura de transição nemática-isotrópica do cristal líquido de 87,6°C até 68,1°C, enquanto que a temperatura de fusão do polímero variou de 55,7°C até 59,5°C, com o aumento do conteúdo do mesmo. A transição nemática-isotrópica do cristal líquido foi verificada na faixa de fração em peso de PCL de 0,0 à 0,7. Na outra região, rica em polímero, as moléculas do cristal líquido estão misturados com as moléculas do polímero, o mesmo ocorrendo com o polímero na região rica em cristal líquido. A partir de uma temperatura superior a de fusão do polímero as blendas foram resfriadas até 0°C, e em seguida reaquecidas. Os termogramas de DSC desta segunda corrida podem ser vistos na Figura 16 e os valores das temperaturas de fusão do PCL e/ou de transição de fase do pCP versus a fração em peso de PCL são mostrados no gráfico da Figura 17. Os resultados da primeira e segunda corrida são análogos. A transição nemática-isotrópica do cristal líquido não foi observada na faixa de fração em peso de PCL de 0,8 à 1,0 variando 16,5°C, enquanto que a temperatura de fusão do polímero variou de 3,4°C.

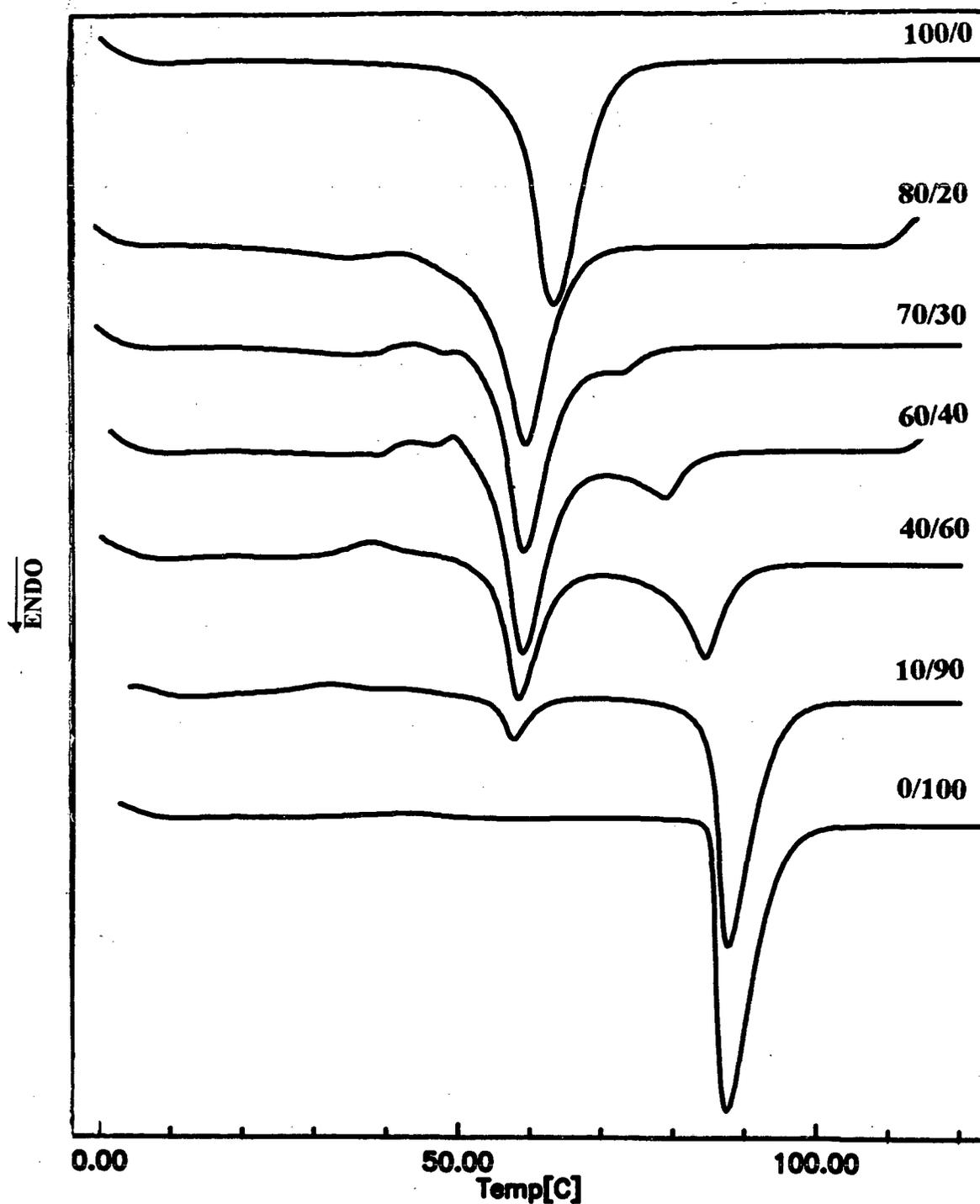


Figura 12 - Termogramas de DSC de blends binárias PEO/pCP, para a segunda corrida (aquecimento 0 a 120°C).

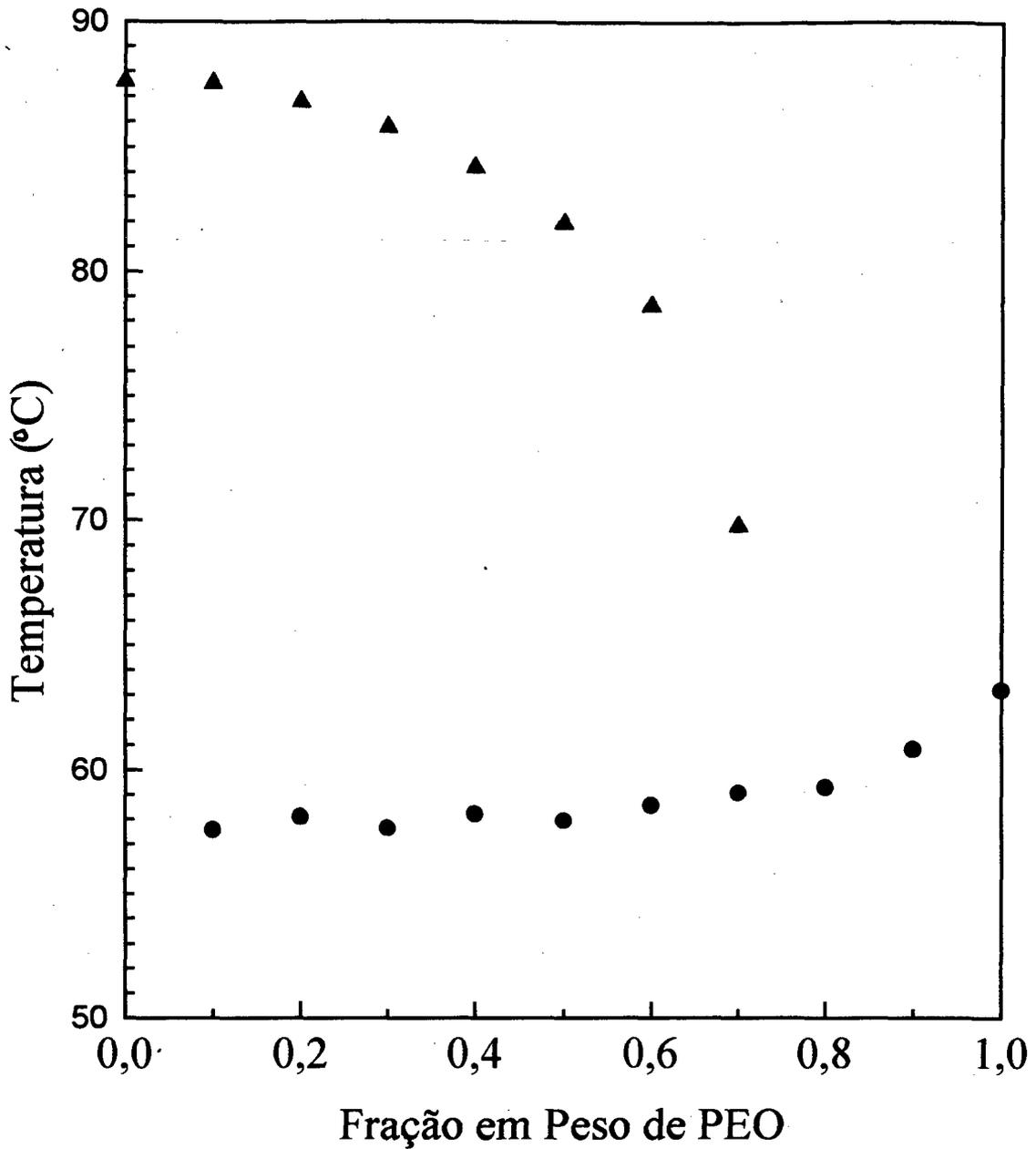


Figura 13 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PEO nas blendas PEO/pCP, na segunda corrida.

(▲) temperatura de transição nemática-isotrópica do pCP

(●) temperatura de fusão do PEO

Tabela 5 - Temperaturas de transição de fases do 7CB e de fusão PEO em função da fração em peso do PEO.

% em Peso de PCL	Temperatura (°C)			
	1ª Corrida		2ª Corrida	
	0	-	87,65	-
0,1	55,74	86,88	51,64	86,79
0,2	55,80	85,89	52,19	86,14
0,3	54,94	84,69	53,23	84,60
0,4	55,25	83,47	53,56	83,17
0,5	56,29	81,03	49,75	80,74
0,6	56,65	78,31	51,02	77,31
0,7	56,93	68,16	50,62	71,01
0,8	56,68	-	52,76	-
0,9	58,54	-	52,34	-
1	59,55	-	55,06	-

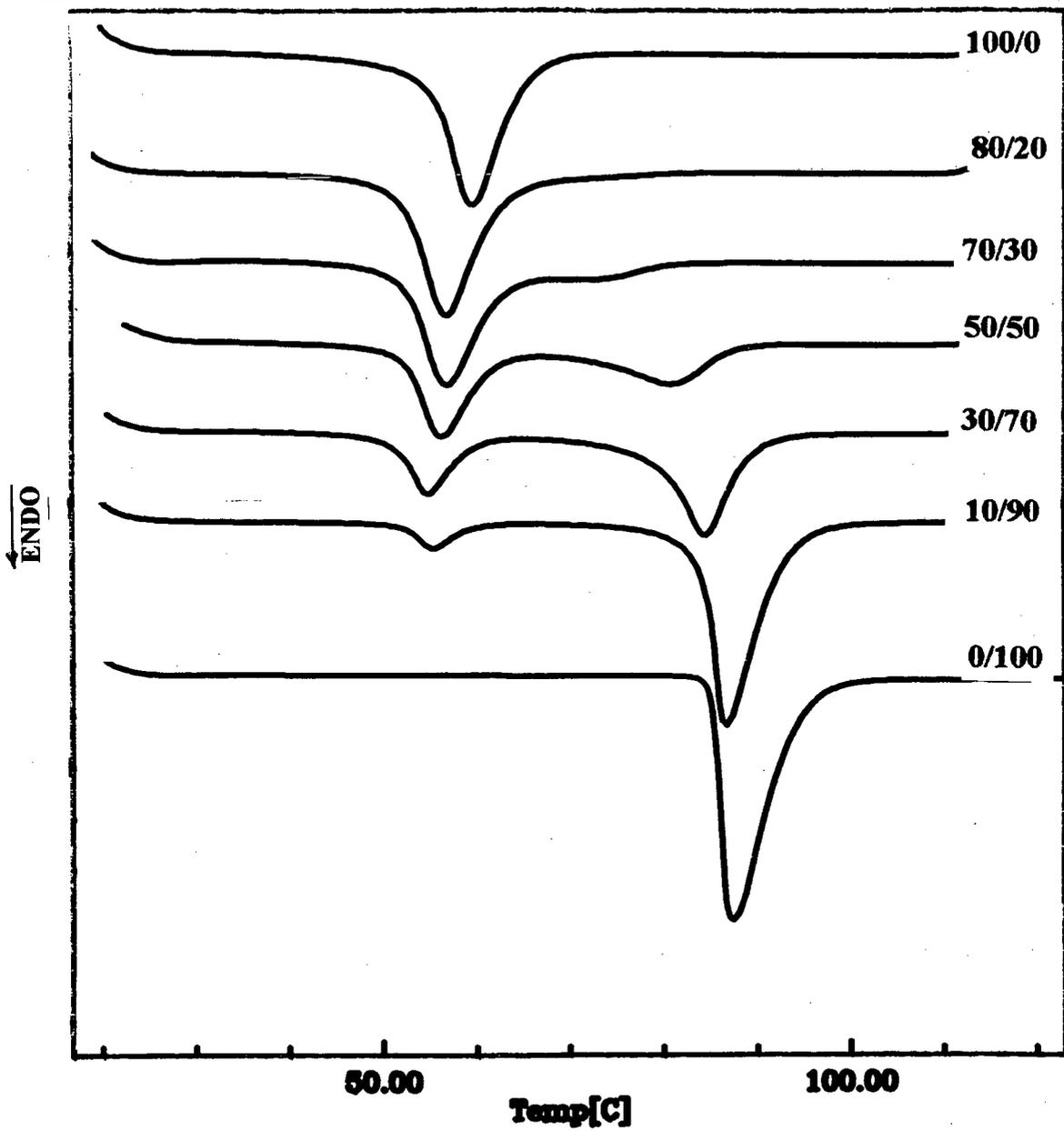


Figura 14 - Termogramas de DSC de blendas binárias PCL/pCP, para a primeira corrida (aquecimento 20 a 120°C).

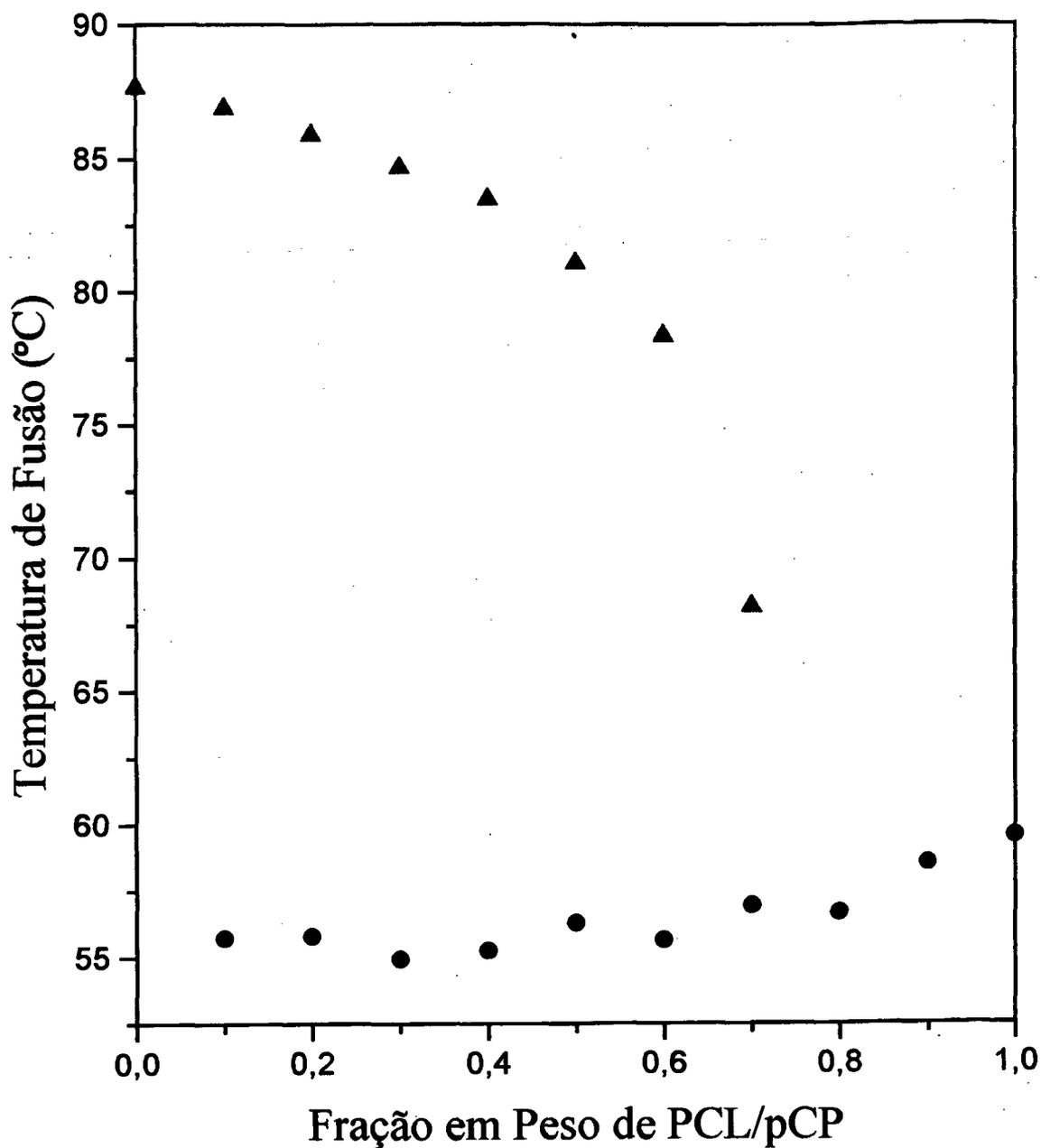


Figura 15 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PCL nas blendas PCL/pCP, na primeira corrida.

(▲) temperatura de transição nemática-isotrópica do pCP

(●) temperatura de fusão do PCL

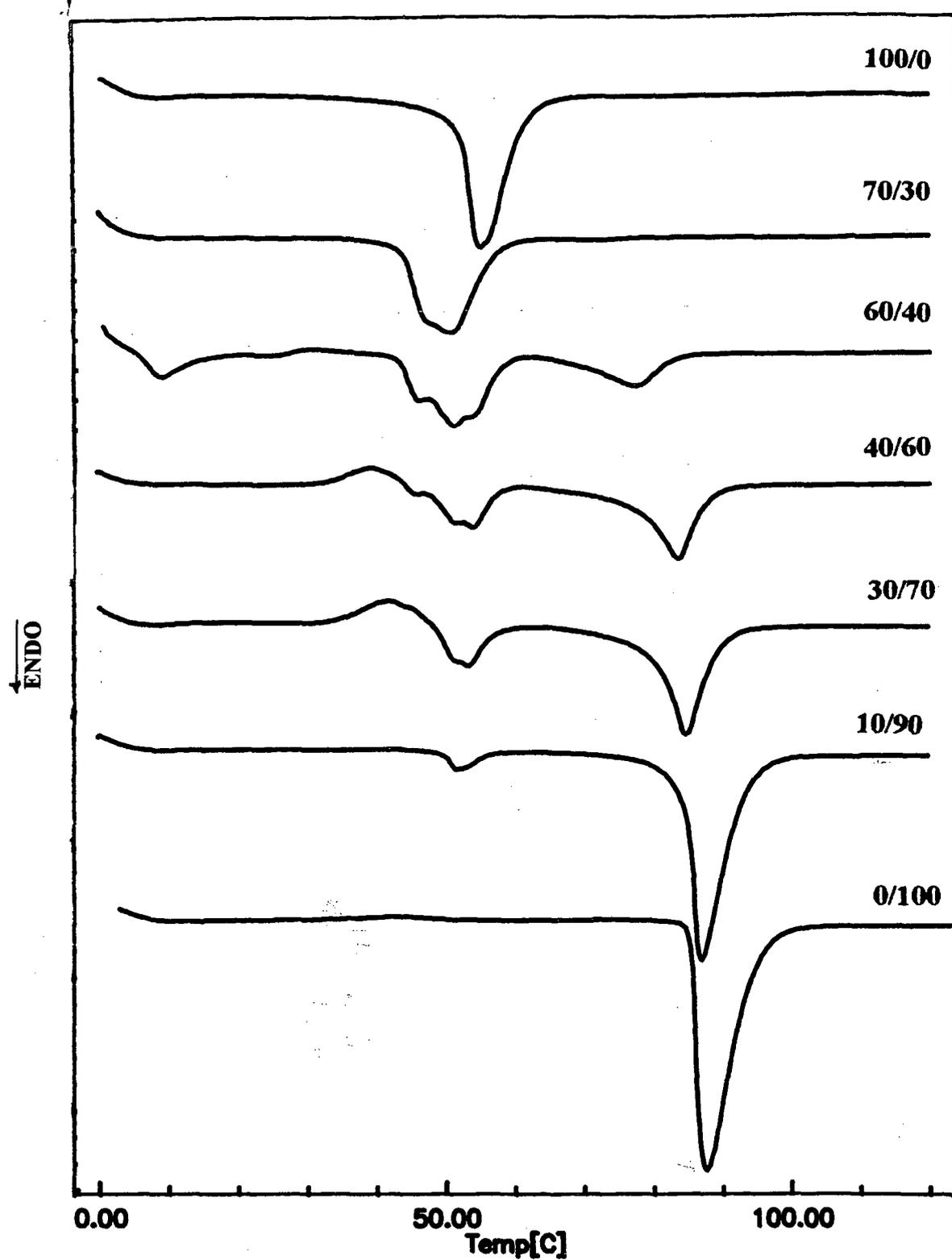


Figura 16 - Termogramas de DSC de blends binárias PCL/pCP, para a segunda corrida (aquecimento 0 a 120°C).

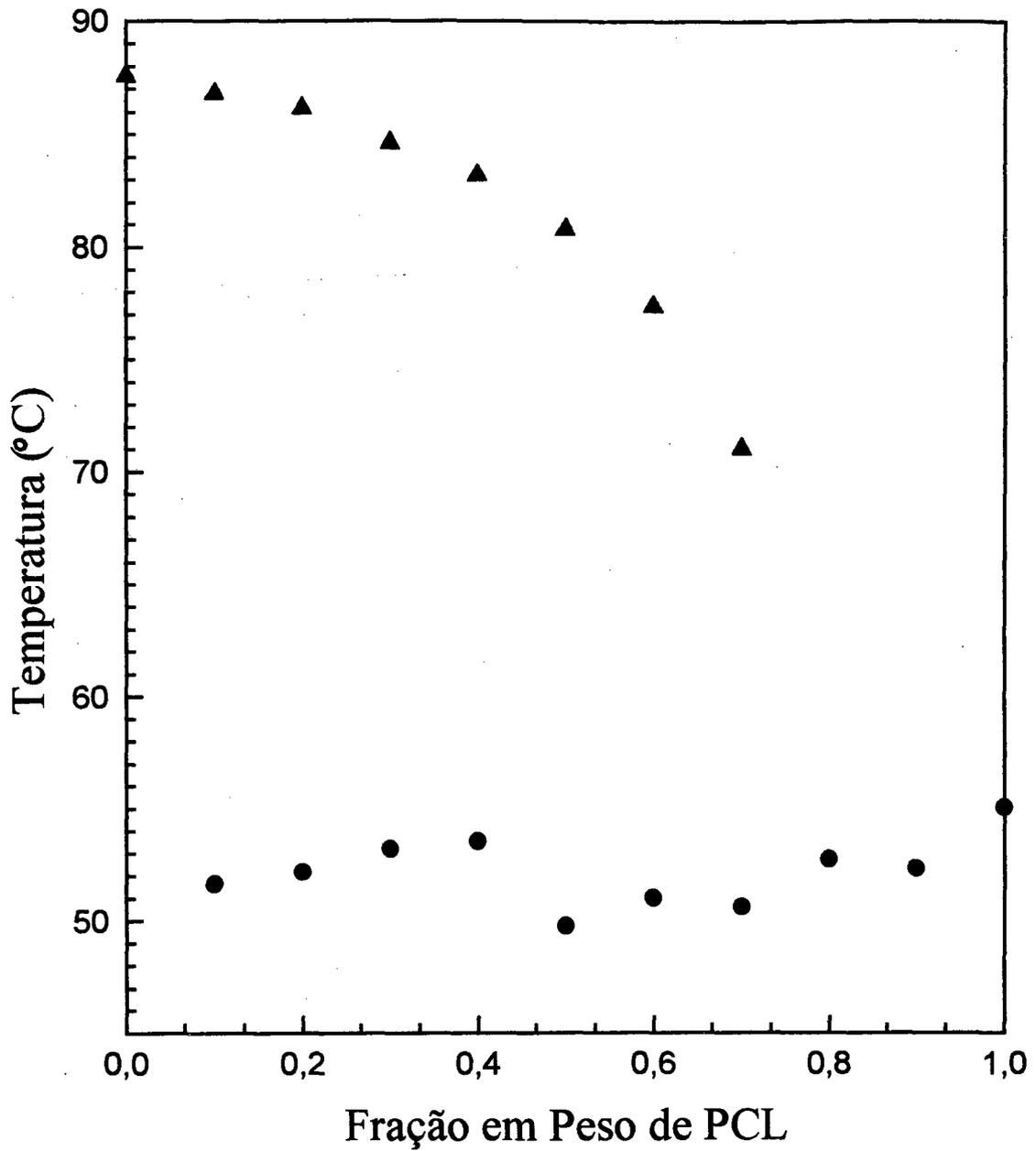


Figura 17 - Gráfico da Temperatura em função da fração em peso de PCL nas blends PCL/pCP, na segunda corrida.

(▲) temperatura de transição nemática-isotrópica do pCP

(●) temperatura de fusão do PCL

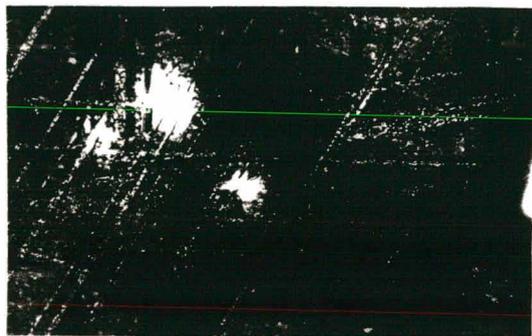
3.2 - MORFOLOGIA

As morfologias das blendas de PEO/7CB, PCL/7CB, PVDF/7CB, PEO/pCP e PCL/pCP foram estudadas com base nos resultados da microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1 -Blendas PEO/7CB

Na Figura 18 são mostrados micrografias ótica com luz polarizada do cristal líquido puro. A parte central é escura, indicando orientação homeotrópica, ou seja, orientada perpendicular ao plano substrato (sendo este uma lâmina de vidro onde é colocada a amostra a ser analisada). Nas outras partes da amostra é observada uma textura Schlieren característica da mesofase nemática.

Micrografias das blendas de PEO/7CB são mostrados na Figura 19. Para todas as amostras é verificada a morfologia esferulítica. Na faixa de 0,1 a 0,3 de fração em peso de PEO verifica-se que a região central é escura (rica em 7CB) ao passo que a a estrutura esferulítica do PEO é formada na região periférica da amostra. A concentração de PEO é esperada ser maior nos pontos brancos, os quais aumentam com o aumento da fração de PEO. De 0,4 a 0,6 de fração em peso de PEO, a região rica em 7CB está dispersa na estrutura esferulítica, diminuindo com o aumento do conteúdo de PEO. O domínio de PEO desaparece e o espaço é preenchido pelos esferulitos na faixa de 0,7 a 1,0 de fração em peso de PEO. O tamanho dos esferulitos aumenta com o aumento do conteúdo de 7CB.



(a)



(b)

Figura 18 - Micrografia Ótica com luz polarizada do 7CB puro.

(a) centro da amostra, (b) fronteira da amostra.

Aumento 40 X.

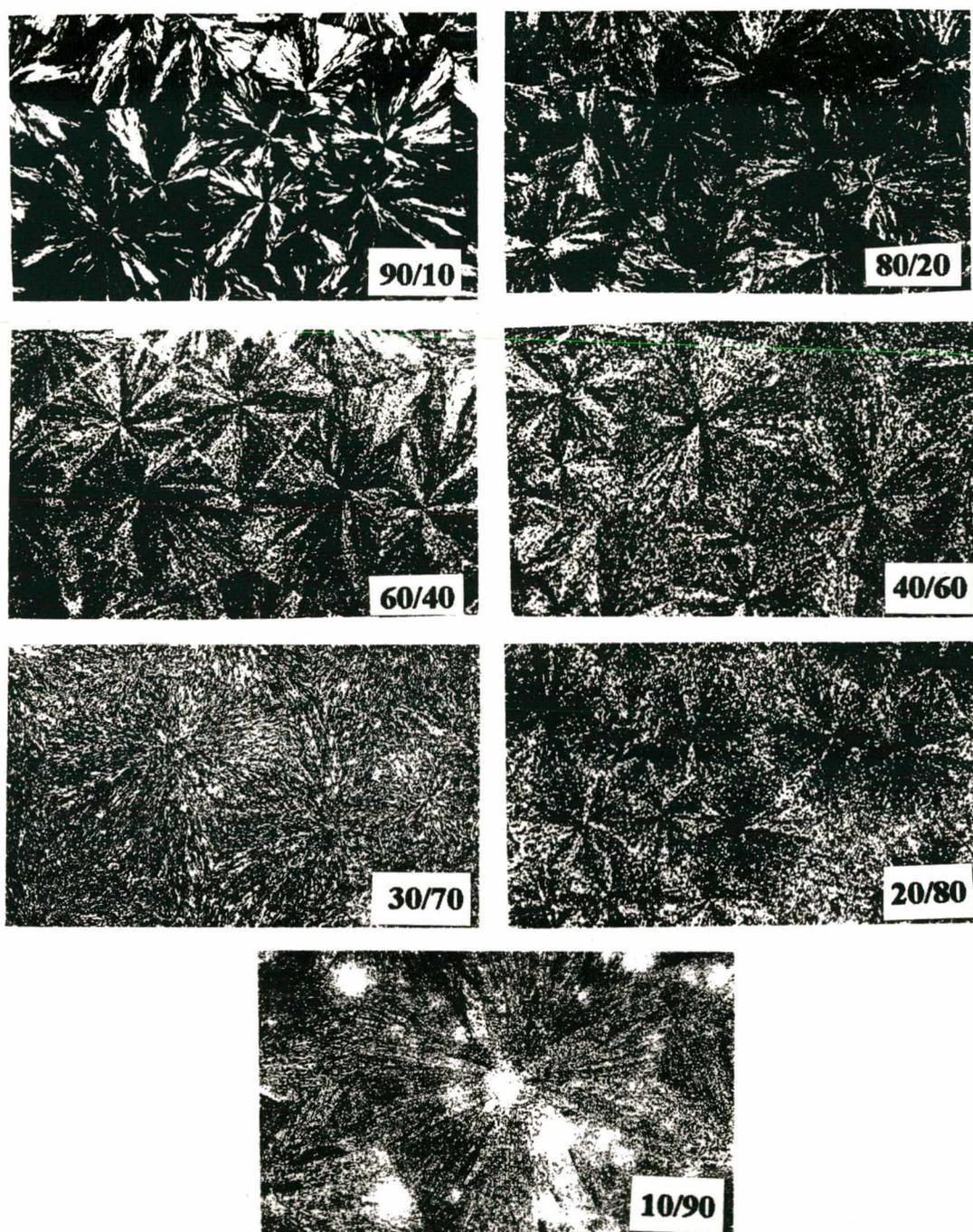


Figura 19 - Micrografias óticas com luz polarizada das blendas PEO/7CB.
Aumento 40X.

Para a blenda com 0,1 de fração em peso de PEO é observado que a morfologia esferulítica existe uniformemente, sendo que a estrutura é muito diferente daquela apresentada pelo 7CB puro.

Através da microscopia eletrônica de varredura (SEM), para as blendas de PEO/7CB, também foram observados morfologia esferulítica e que o tamanho das mesmas aumenta com o aumento do conteúdo do cristal líquido (Figura 20).

Nas micrografias observadas para as blendas de PEO/7CB à temperatura ambiente, tanto as obtidas através da microscopia ótica com luz polarizada como aquelas obtidas pela microscopia eletrônica de varredura, verifica-se a morfologia esferulítica do polímero presente em todas as blendas aumentando de tamanho com o aumento do conteúdo de cristal líquido na amostra. Isto indica que os componentes da blenda estão uniformemente misturados, possivelmente devido a interações químicas entre os grupos constituintes do PEO e do 7CB. Estes resultados concordam com aqueles obtidos através das análises da calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Micrografias ampliadas do SEM para a blenda contendo 0,3 de fração em peso de PEO são mostrados na Figura 21. São observados microvoides no centro do esferulito e nas fronteiras dos mesmos.

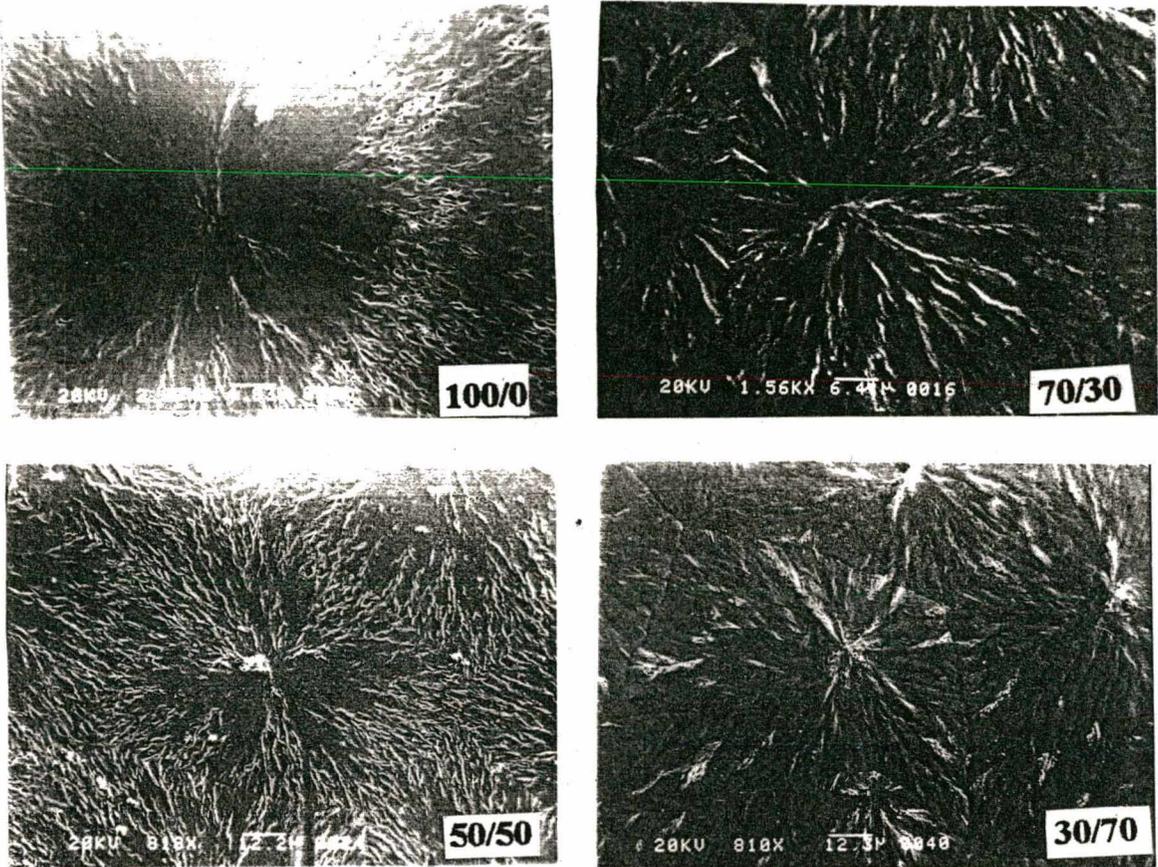


Figura 20 - Micrografias eletrônica de varredura para as blendas de PEO/7CB. Aumento 40X.

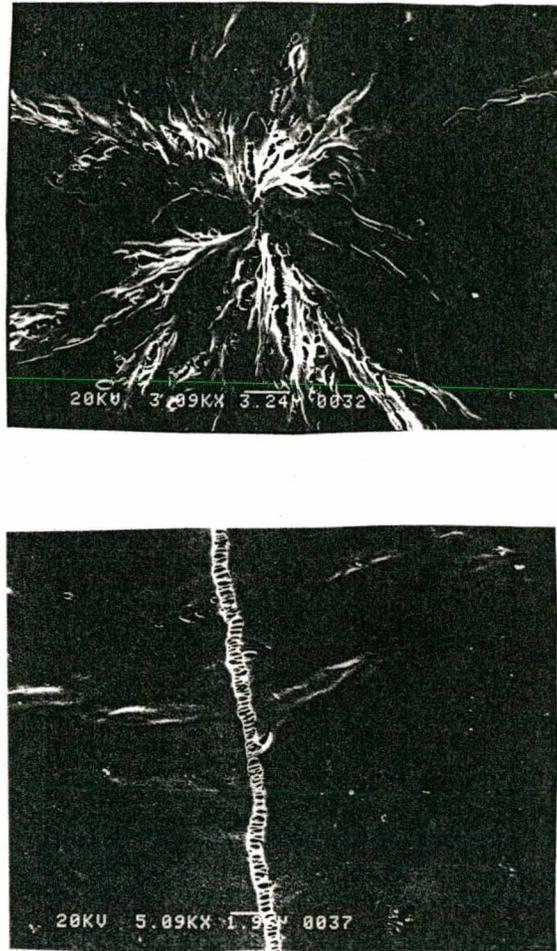


Figura 21 - Micrografias eletrônica de varredura da blenda PEO/7CB com 0,3 de fração em peso de PEO.

3.2.2 - Blendas PCL/7CB

As micrografias óticas com luz polarizada das blendas PCL/7CB são apresentadas na Figura 22. A morfologia esferulítica é observada para as blendas com 0,6 a 1,0 de fração em peso de PCL. A estrutura de domínio rico em PCL é observada para as blendas com 0,6 a 1,0 de fração em peso de PCL. A estrutura de PCL cristalizado é observado na região de 0,1 a 0,5 de fração em peso de PCL, sendo que esta estrutura é diferente da estrutura esferulítica. Quando as amostras são analisadas com o SEM (Figura 23) a morfologia esferulítica é confirmada para as amostras das blendas na faixa de fração em peso de PCL de 0,5 a 0,1. Todavia a morfologia das amostras é diferente da estrutura esferulítica, porém caracterizada pelo domínio de PCL cristalizado. Os domínios de PCL cristalizado mostram-se ser porosos. Estas mudanças verificadas na morfologia das blendas acima citadas indicam miscibilidade entre os componentes das mesmas.

3.2.3 - Blendas PVDF/7CB

Para as blendas PVDF/7CB, apesar da grande tendência a ocorrer interações intermoleculares específicas entre o fluor, do poli(fluoreto de vinilideno), com o radical cianeto ou hidrogênios, do 4-ciano-4-n'-heptil bifenil, a qual pode favorecer a miscibilidade entre os componenetes da blenda, a microscopia ótica com luz polarizada mostrou que ambos componentes estão distribuídos separadamente no espaço e as partículas do polímero estão rodeadas pelo cristal líquido, o que pode ser verificados através da

microscopia da blenda PVDF/7CB contendo 0,5 de fração em peso de PVDF (Figura 24).

3.2.4 - Blendas PEO/pCP

A microscopia ótica com luz polarizada para as blendas PEO/pCP são apresentadas na Figura 25. A medida que é aumentado o conteúdo de PEO na blenda a morfologia característica do cristal líquido puro varia e verifica-se a formação de estrutura esferulítica, característica de alguns polímeros cristalinos ou semicristalinos. Isto pode ser verificado na faixa de 0,7 a 1,0 de fração em peso de PEO, região em que existe um predomínio desta morfologia. Através destas micrografias verificamos comportamento idênticos aos resultados das análises de DSC. Variando-se as concentrações de polímero e cristal líquido as mudanças observadas indicam possíveis interações existentes entre ambos os componentes da blenda favorecendo a miscibilidade entre os mesmos.

3.2.5 - Blendas PCL/pCP

Na Figura 26 são mostradas micrografias óticas com luz polarizada para as amostras das blendas PCL/pCP. A morfologia esferulítica é observada na faixa das blendas PCL/pCP contendo 0,5 a 1,0 de fração em peso de PCL. A partir desta faixa uma estrutura morfológica diferente apresenta alto grau de birrefringência quando visto na microscopia com luz polarizada. Similarmente ao verificado para as micrografias das blendas

PEO/pCP a análise das micrografias das blendas PCL/pCP também indicam miscibilidade.

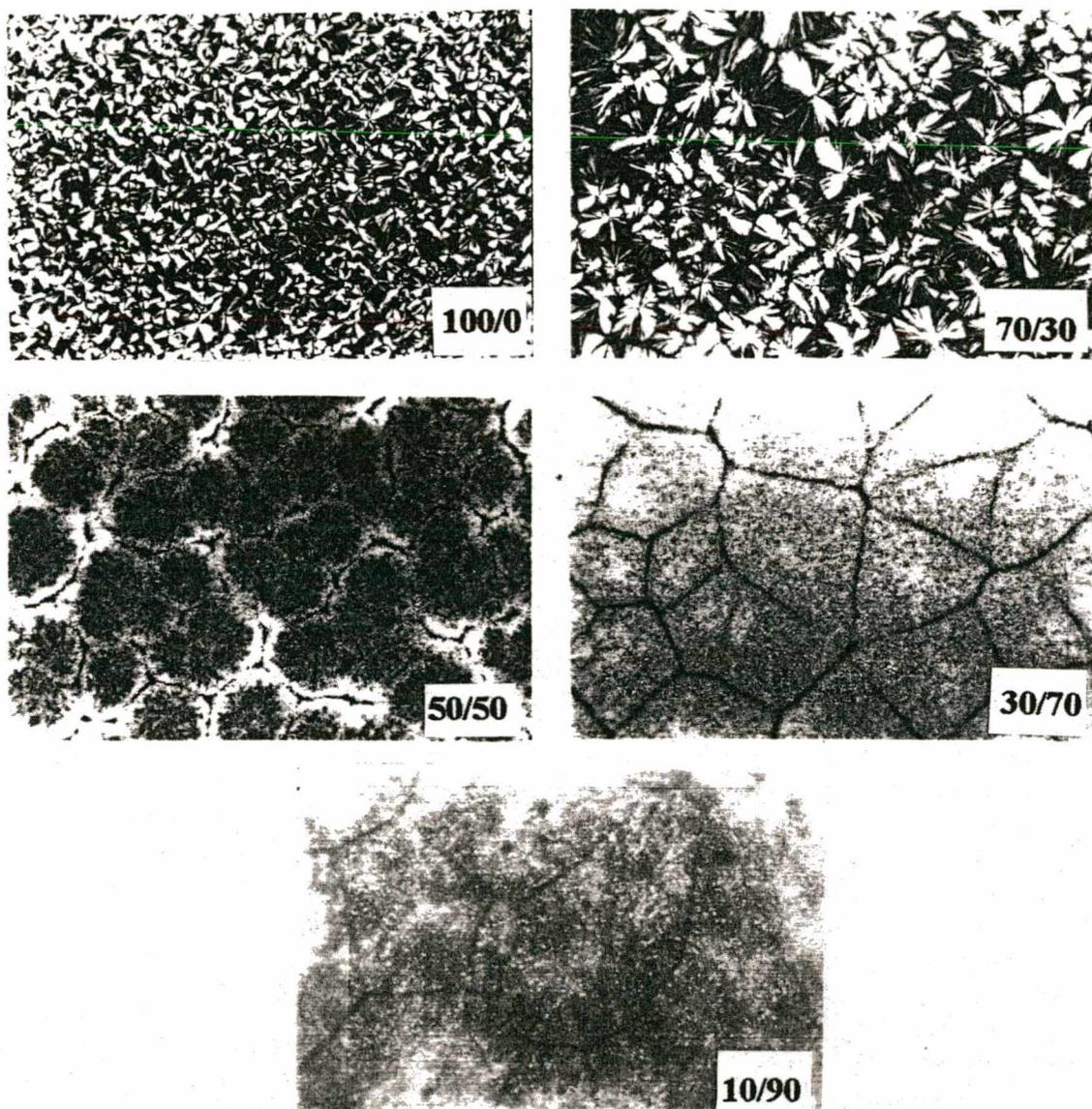


Figura 22 - Micrografias óticas com luz polarizada das blendas PCL/7CB. Aumento 40X.

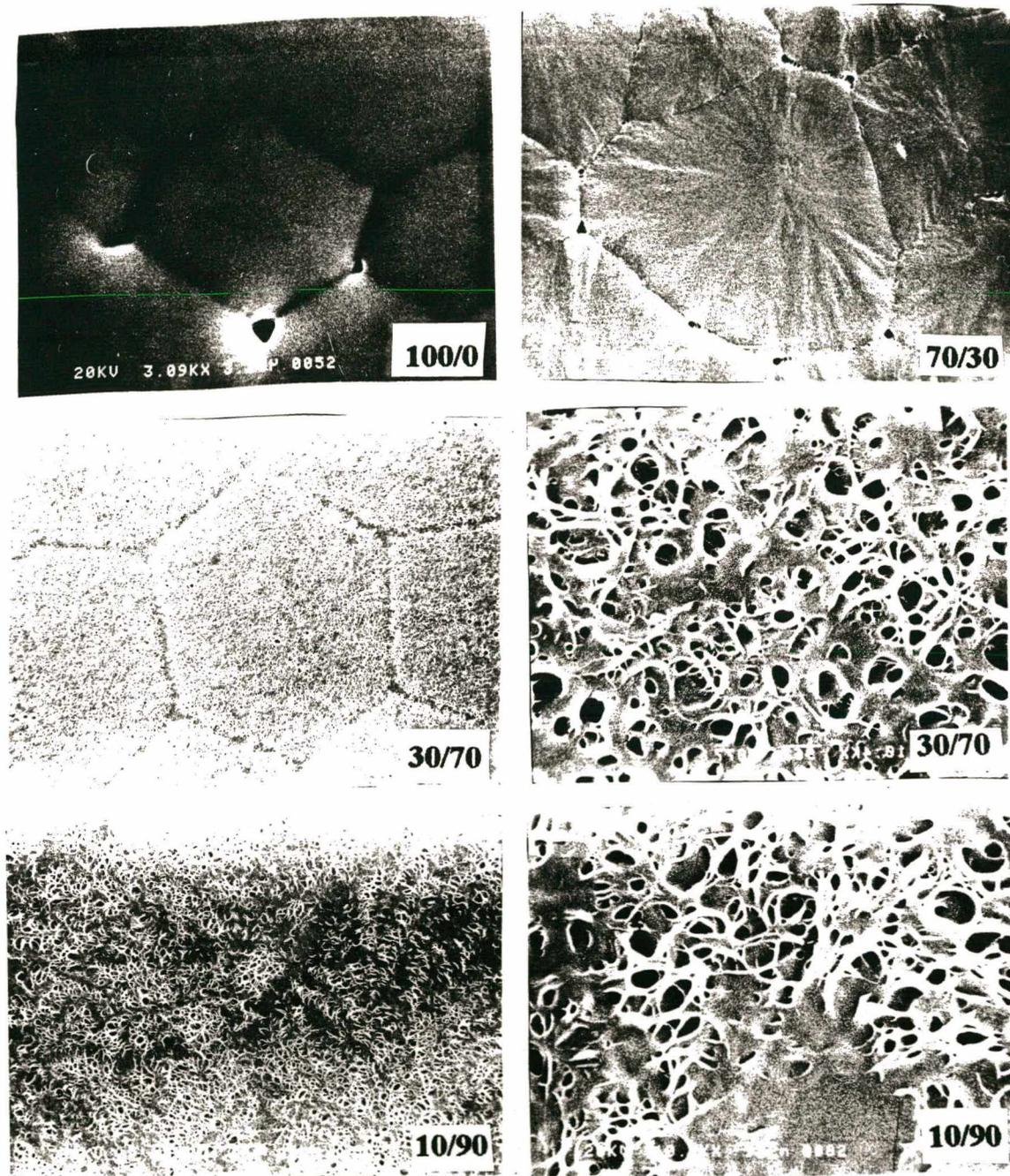
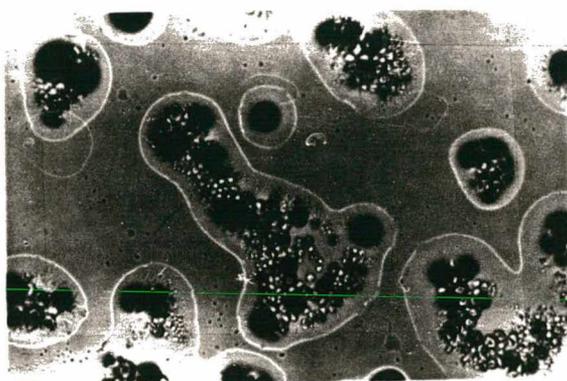
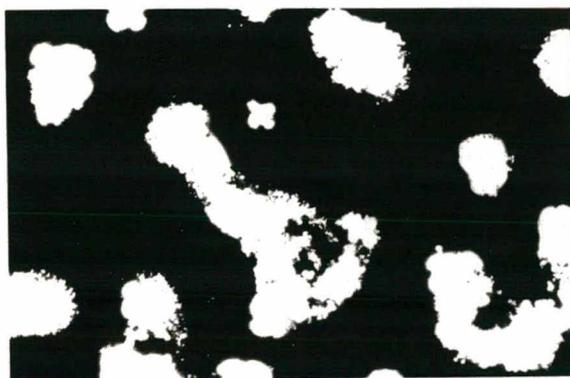


Figura 23 - Micrografias eletrônica de varredura para blendas de PCL/7CB.



(a)



(b)

Figura 24 - Micrografias óticas com luz polarizada da blenda PVDF/7CB com 0,5 de fração em peso de PVDF. Aument 40X.

(a) polarizadores cruzados, (b) polarizadores paralelos.

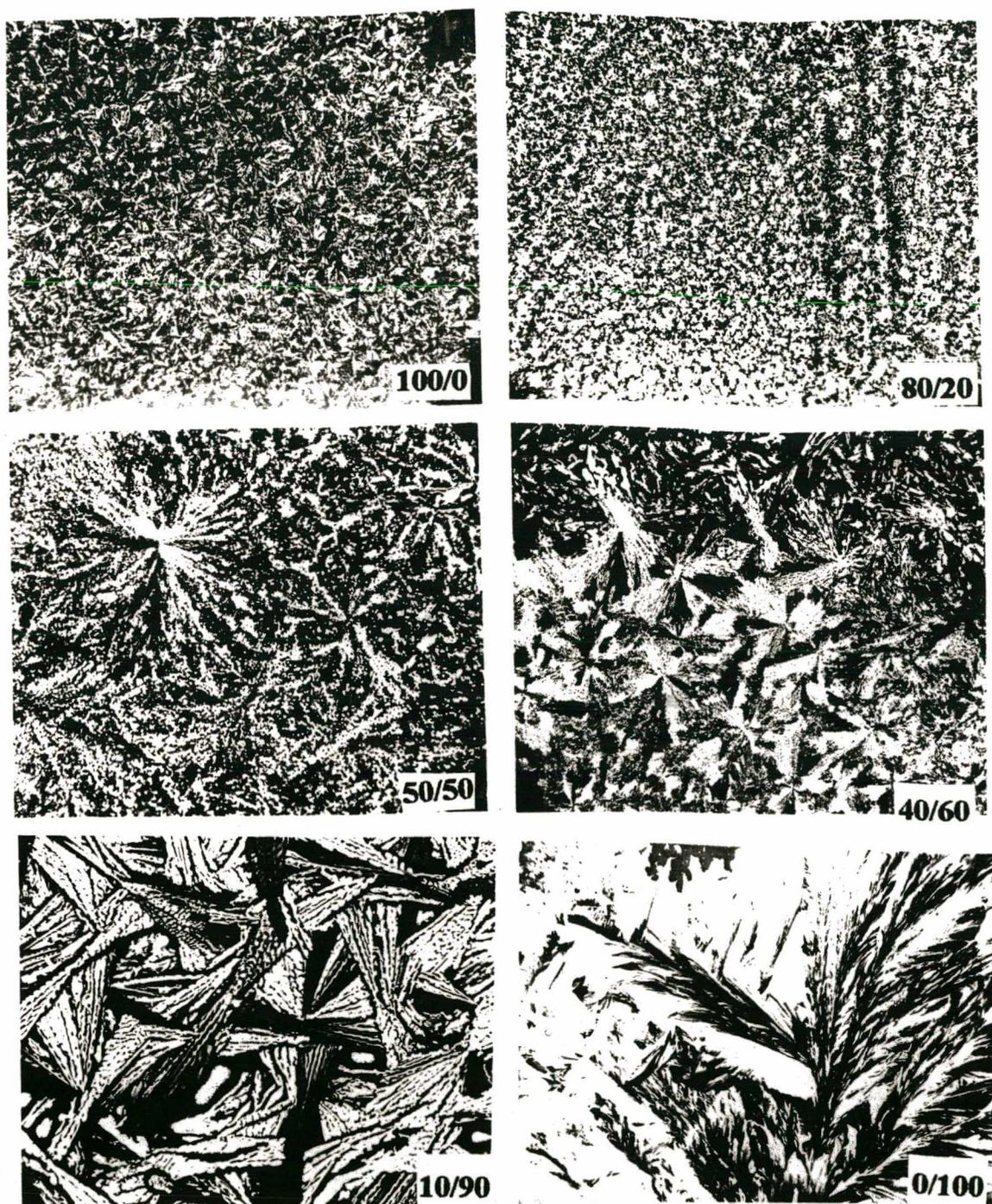


Figura 25 - Micrografias óticas com luz polarizada das blendas PEO/pCP. Aumento 12,5X.

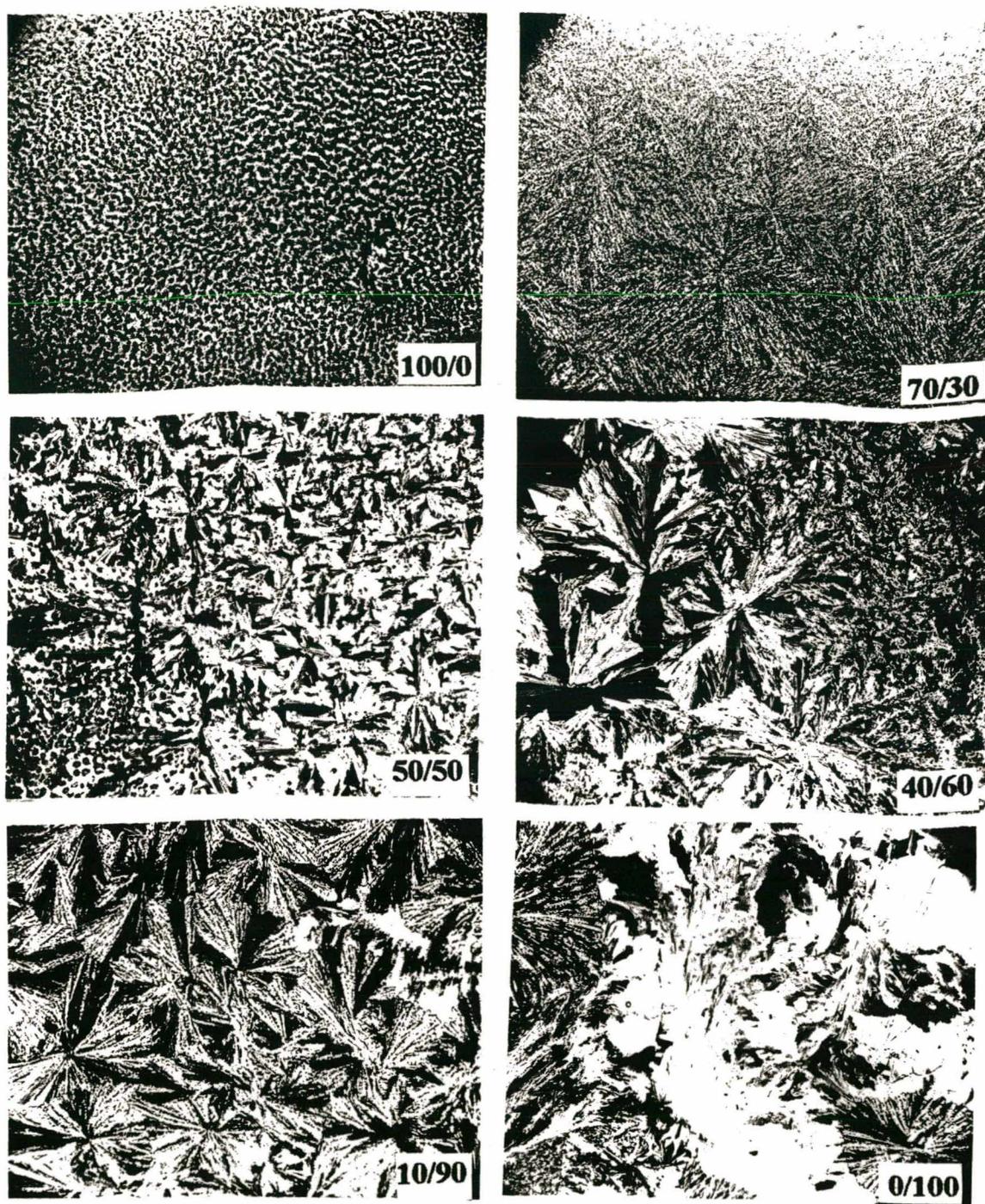


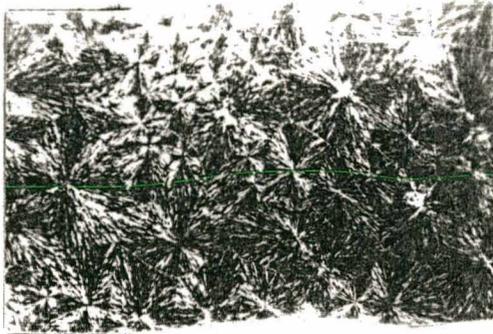
Figura 26 - Micrografias óticas com luz polarizada das blendas PCL/pCP. Aumento 12,5X.

3.3 - VARIAÇÃO DA MORFOLOGIA COM A TEMPERATURA

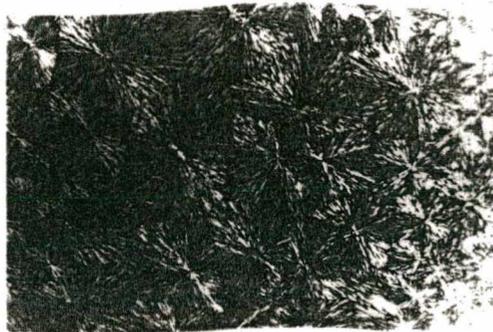
3.3.1 - Sistema PEO/7CB

O comportamento da morfologia da blenda PEO/7CB contendo 0,7 de fração em peso de PEO, variando-se a temperatura, é analisada através da microscopia ótica com luz polarizada é mostrada na Figura 27. A estrutura esferulítica não varia quando a temperatura é aumentada de 30°C para 49,8°C. À temperaturas superiores a 49,8°C verifica-se uma mudança total de fase da amostra, o que pode ser observada na micrografia desta blenda à 55,3°C. A estrutura morfológica é estável abaixo da temperatura de fusão do PEO. Para as blendas PEO/7CB com 0,5 de fração em peso de PEO (Figura 28) variam com o aumento da temperatura de 35,7°C para 41,1°C. A partir daí começa ocorrer uma mudança rápida na morfologia, devido a transição nemática-isotrópica de fase do cristal líquido. O mesmo ocorre com as blendas contendo 0,3 de fração em peso de PEO (Figura 29) variando de 36,2°C para 41,0°C. Em ambos os casos uma fase isotrópica uniforme é formada acima da temperatura de fusão do PEO, devido a micrografia ótica tornar-se escura.

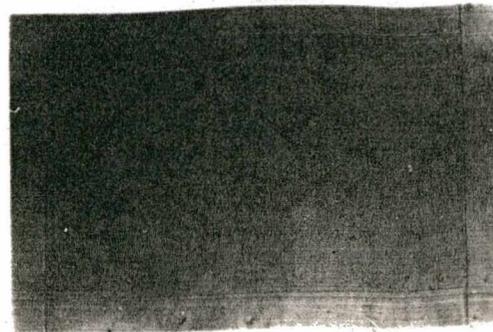
Após o aquecimento a blenda polímero/cristal líquido transforma-se de um estado bifásico (nemático-isotrópico) para um estado monofásico, como pode ser verificado para as blendas mostradas nas Figuras acima citadas.



T = 30 °C

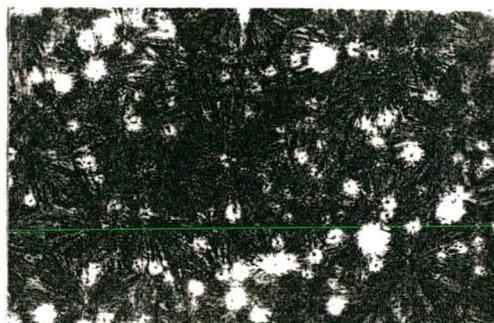


T = 49,8 °C



T = 55,3 °C

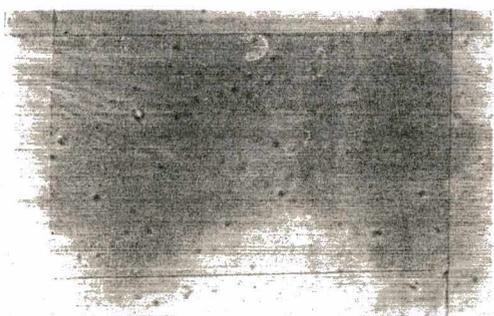
Figura 27 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PEO/7CB com 0,7 de fração em peso de de PEO. Aumento 20 X



T = 35,7°C



T = 41,1 °C



T = 55°C

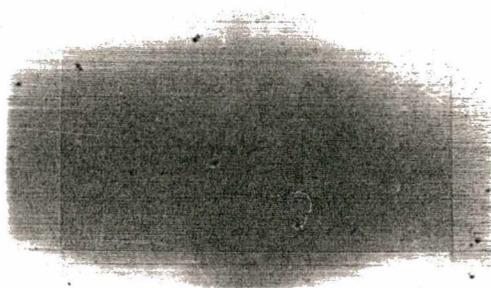
Figura 28 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PEO/7CB com 0,5 de fração em peso de de PEO. Aumento 20 X.



T = 36,2°C



T = 41 °C



T = 49,5°C

Figura 29 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PEO/7CB com 0,3 de fração em peso de PEO. Aumento 20 X.

3.3.2 - Blendas PCL/7CB

Nas Figuras 30 a 32 são apresentadas micrografias óticas obtidas dependente da variação da temperatura das blendas PCL/7CB com composições de 0,7 ; 0,5 e 0,3 de fração em peso de PCL, respectivamente. A estrutura esferulítica é estável abaixo da temperatura de fusão do PCL ($\sim 53^{\circ}\text{C}$) para a blenda PCL/7C B com 0,7 de fração em peso do polímero. Para as blendas contendo 0,5 e 0,3 de fração em peso de PCL, verifica-se que a região de inter-domínio torna-se escura com o aumento na temperatura de 30°C para $36,2$ e $34,9^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Esta mudança na micrografia ótica é atribuído à transição nemática-isotrópica do cristal líquido. Uma fase isotrópica uniforme forma-se acima da temperatura de fusão do polímero.

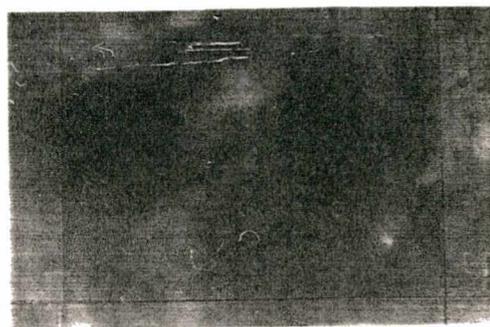
O processo de cristalização isotérmica, à 30°C , na blenda PCL/7CB com 0,3 de fração em peso de PCL é mostrado na Figura 33. No primeiro estágio, a estrutura do cristal líquido nemático é observada. Espera-se que o polímero esteja dissolvido na fase do cristal líquido. Os domínios cristalinos do PCL são formadas na fase do cristal líquido e o tamanho destes domínios aumentam com o passar do tempo.



T = 30 °C

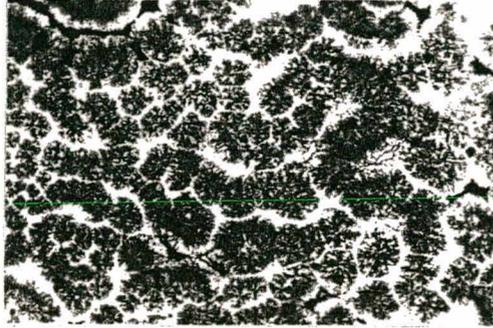


T = 37,2 °C

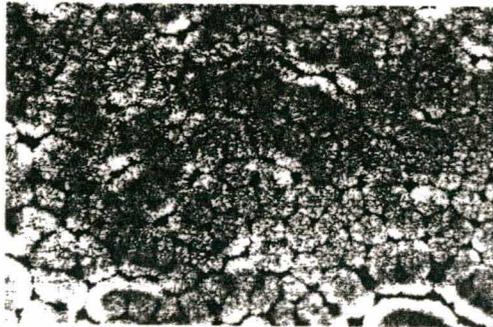


T = 53,2 °C

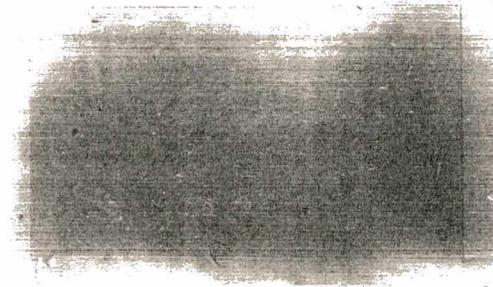
Figura 30 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PCL/7CB com 0,7 de fração em peso de PEO. Aumento 20 X.



T = 30 °C

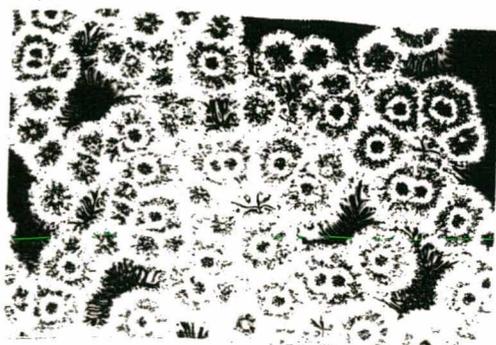


T = 36,2°C

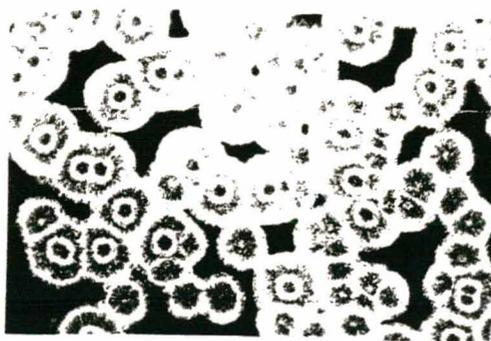


T = 48,2°C

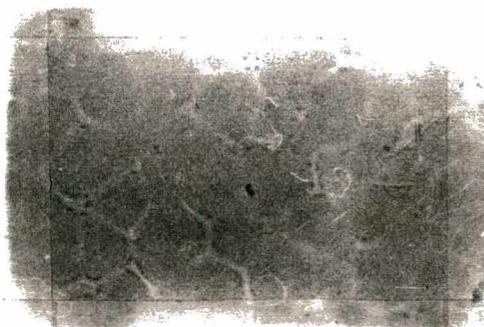
Figura 31 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PCL/7CB com 0,5 de fração em peso de PCL. Aumento 20X.



$T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 34,9\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 37,6\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 32 - Micrografias óticas - dependência da temperatura, para a blenda PCL/7CB com 0,3 de fração em peso de PCL. Aumento 20 X.

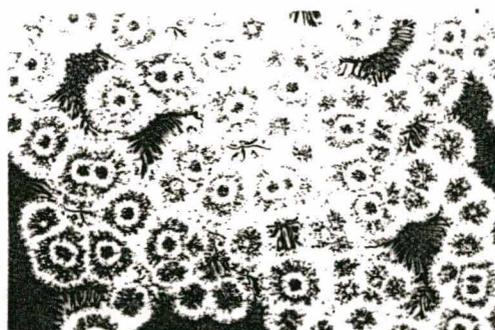
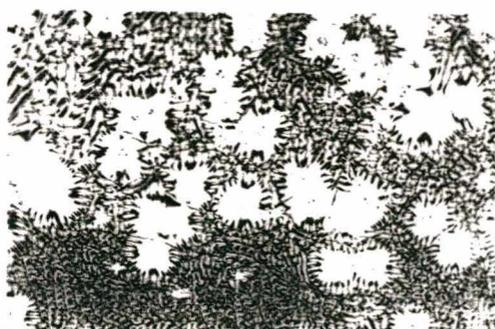
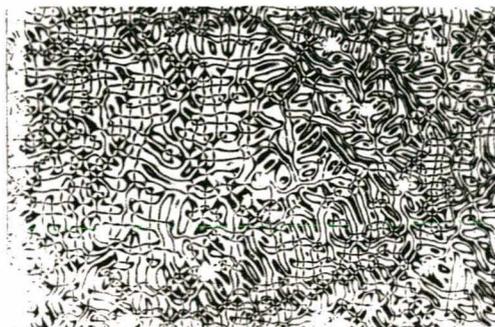


Figura 33- Micrografias da cristalização do PCL na blenda PCL/7CB com 0,3 de fração em peso de PCL, à 30°C. Aumento 20 X.

3.4- ORIENTAÇÃO MOLECULAR

A distribuição espacial da estrutura é analisada pelo uso da microespectroscopia de infra-vermelho polarizada com a transformada de Fourier (FTIR).

Na Figura 34 é apresentada uma micrografia obtida através do sistema ótico acoplado ao equipamento de infravermelho para a blenda de PEO/7CB contendo 0,1 de fração em peso de PEO, onde os quadrados internos representados pelos algarismos 1, 2, 3, 4 e 5, indicam as diferentes posições as quais foram tomados os espectros de infravermelho. Estes espectros para as diferentes posições na amostra podem ser vistos na Figura 35. Pode ser observado que os espectros são idênticos no que se refere a intensidade e o número de onda das diferentes bandas, mostrando que a concentração dos componentes não varia do centro do esferulito para as fronteiras da mesma. As moléculas de cristal líquido estão uniformemente distribuídas na morfologia esferulítica do PEO. Resultados análogos, ou seja, os microespectros de infra-vermelho também não variaram para as diferentes posições na amostra para a blenda PEO/7CB na composição de 0,3 de fração em peso de PEO.

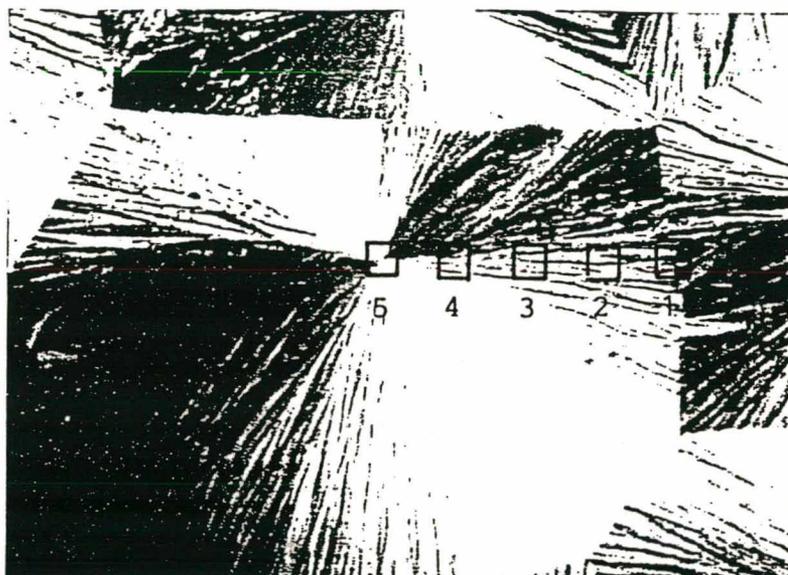


Figura 34 - Micrografia blenda de PEO/7CB contendo 0,1 de fração em peso de PEO. Aumento 360 X

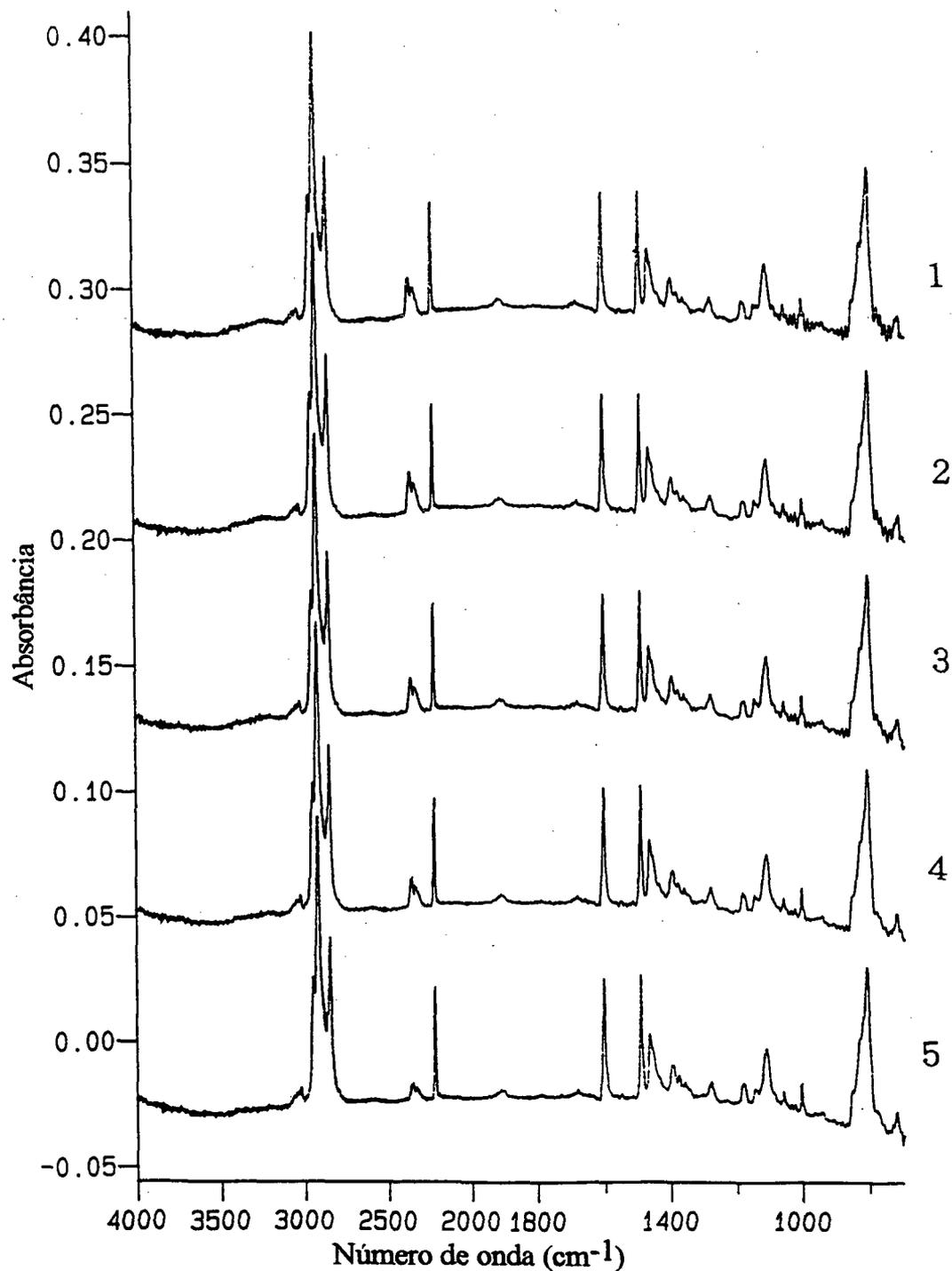


Figura 35 - Espectro de FTIR da blenda PEO/7CB contendo 0,1 de fração em pesode PEO para diferentes posições na amostra. Os números de 1 a 5 correspondem as posições indicadas na figura 34.

3.6 - CONCLUSÕES

A morfologia e o comportamento de fase de blendas polímero/cristal líquido foram estudados através de microscopia ótica com luz polarizada, microscopia eletrônica de varredura (SEM), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de infravermelho com a transformada de Fourier (FTIR).

Para as blendas PEO/7CB, PCL/7CB, PEO/pCP, PCL/pCP, a diminuição da temperatura de fusão do polímero semi-cristalino ou cristalino, com o aumento do conteúdo do cristal líquido, mostraram miscibilidade do par polímero/cristal líquido. As blendas PVDF/7CB mostraram ser imiscíveis.

Através da microscopia foi possível avaliar a contribuição do componente cristal líquido na estrutura morfológica do polímero, nas diversas blendas miscíveis. A cristalização de PEO nas blendas PEO/7CB forma uma estrutura esferulítica uniforme para a blenda com alto conteúdo de cristal líquido. As blendas PCL/7CB também formam uma estrutura esferulítica na faixa de fração em peso de PCL de 0,6 a 1,0. Na faixa de 0,1 a 0,5 observa-se domínio cristalizado de PCL a qual é diferente da estrutura esferulítica. A mudança na morfologia e no tamanho dos esferulitos do polímero com o aumento do conteúdo do cristal líquido nas diversas blendas de PEO/CL e PCL/CL indicaram a miscibilidade para os sistemas polímero/cristal líquido.

3.7 - PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação algumas propostas para dar continuidade a este trabalho são sugeridos. Entre outras estão estudos para a determinação da orientação das moléculas dos componentes na mistura serão realizados utilizando-se espectroscopia (infravermelho, NMR e outras), bem como, a avaliação da estabilidade térmica e da ação de agentes externos sobre estas blendas, para aplicações práticas.

3. 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. MANSON, J.A.; SPERLING, L.H. ***Polymer blends and composites***. New York : Plenum, 1976.
02. NOJIMA, S.; TSUTSUMI, K.; NOSE, T. Phase separation process in polymer systems. ***Polym. J.***, v.14, p. 269-275, 1982.
03. NAKATANI, A.I.; KIM, H.; TAKAHASHI, Y.; et al. Shear stabilization on the critical fluctuations in bulk polymer blends studied by small angle neutron scattering. ***J. Chem. Phys.***, v. 93, n. 1, p. 795-810, 1990.
04. QIN, C.; PIRES, A. T. N.; BELFIORE, L. A. Morphological and physico-chemical interactions in semicrystalline polymer-polymer blends. ***Polym. Commun.***, v. 31, p. 177-182, 1990.
05. BELFIORE, L. A.; QIN, C.; PIRES, A. T. N.; et al. Macromolecular phase behavior via carbon-13 solid state NMR. ***Polym. Preprints***, v. 31, n. 1, p. 170-172, 1990.
06. AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; GRECO, P. Crystallization behaviour of poly(ethylene oxide) from poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase structuring, morphology and thermal behaviour. ***Polymer***, v. 32, p. 1647-1653, 1991.

07. PATHWARDHAN, A. A.; BELFIORE, L. A. Thermodynamic miscibility of polymer-liquid crystal blends. *Polym. Eng. Sci.*, v. 28, p. 916-925, 1988.
08. HUH, W.; WEISS, R.A.; NICOLAIS, L. Thermal and rheology properties of blends of polystyrene and thermotropic liquid crystals. *Polym. Eng. Sci.*, v. 23, n. 14, p. 779 -783, 1983.
09. KRONBERG, B., BASSIGNANA, I., PATTERSON, D. Phase diagrams of liquid crystal + polymer systems. *J. Phy. Chem.*, v. 82, n. 15, p. 1714-1719, 1978.
10. KAITO, A., KYOTANI, M., NAKAYAMA, K. Applications of Fourier transform infrared microspectroscopy to the analysis of microscopic orientation in liquid crystalline polymer sheets. *Polymer*, v. 33, p. 2672-2678, 1992.
11. KAITO, A., KYOTANI, M., NAKAYAMA, K. Orientation distribution and layerlike morphology in extrusion-molded sheets of a liquid crystalline copolyester amide. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 48, p. 2147-2159, 1993.
12. DUTTA, D., FRUITWALA, H., KOHLI, A., et al. Polymer blends containing liquid crystals: a review. *Polym. Eng. Sci.*, v. 30, n.17, p. 1005-1018, 1990.

13. LEE, S.; GERTLI, A. G.; GANNON, M. A.; et al. Phase behavior of liquid crystalline polymer/molded compound mixtures: theory and experiment. **Macromolecules**, v. 27, n. 14, p. 3955-3962, 1994.
14. WEST, J.L. Phase separation of liquid crystals in polymers. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 157, p. 427-441, 1988.
15. AHN, W.; KIM, C.Y.; KIM, H.; et al. Phase behavior of polymer/liquid crystal blends. **Macromolecules**, v. 25, p. 5002-5007, 1992.
16. KRAUSE, S. Polymer-polymer compatibility. In: PAUL, D. R.; NEWMAN, S. In: **Polymer blends**. New York, Academic Press: 1978. v. 1, Chapter 2, p. 2-14.
17. COLEMAN, M. M.; GRAF, J. F.; PAINTER, P. C. **Specific interactions and the miscibility of polymer blends**. Lancaster, Technomic Publishing, 1992.
18. COWIE, J. M.G.; MIACHION, S. Miscibility in binary blends of poly(α -methylstyrene) and poly(methyl methacrylate). **Macromolecules**, v. 25, p. 3295-3297, 1992.
19. BRAUN, D.; EIDAM.; LEIß, D. FTIR studies of polar interactions in polymer blends. **Makromol. Chem., Macromol. Symp.**, v. 52, p. 105-111, 1991.

20. PAUL, D. R.; BARLOW, J. W. A binary interactions model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer*, v. 25, p. 1927-1946, 1984.
21. COWIE, J. M. G.; MCEWEN, I. J.; REID V. M. C.; Predictions of the miscibility behavior of copolymer blends involving the monomers N-phenylitaconimide, methyl methacrylate, styrene and acrylonitrile. *Polymer*, v. 31, p. 905-908, 1990.
22. BOSMA, M.; VOREKAMP, E.J.; CHALLA, G. Influence of the degree of hydrolysis of poly(styrene - alt - maleic anhydride) on miscibility with poly(vinyl acetate) *Polymer*, v. 29, p. 1694-1698, 1988.
23. UTRACK, L. A. *Polymer alloys and blends* - thermodynamics and rheology. MuniCh: Hanser Publishers, 1989.
24. MISRA, A.; SAWHNEY, G.; KUMAR, R. A. Structure and properties of compatibilized blends of polyamide 6 and ABS. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 50, p. 1179-1186, 1993.
25. PAUL, D. R. e BARLOW, J. W. Polymer blends (or alloys). *J. Macromol. Sci-Rev. Macromol. Chem.*, v. 18, n.1, p. 109-168, 1980.
26. PAUL, D. R. e NEWMAM, S. *Polymer blends*. New York: Academic Press, Inc., v.1, 1978.

27. PAUL, D. R. e NEWMAM, S. **Polymer blends**. New York: Academic Press, Inc., v. 2, 1978.
28. OLABISE, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. **Polymer-polymer miscibility**. New York: Academic Press, Inc. 1979.
29. MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1985.
30. QUINTANA, J. R.; CESTEROS, L. C. ; PELETEIRO, M. C; et al. Study of the melting and crystallization behaviour of poly(ethylene oxide)-poly poly(vinyl alcohol) blends. **Polymer**, v. 32, n. 15, p. 2793 - 2798, 1991.
31. CHANDRASEKHAR, S. **Liquid crystals**. London: Cambridge University Press, 1977.
32. MEIER, G. **Applications of liquid crystals**. Berlin: Springer-Verlag, 1975.
33. SAMULSKI, E. T. The mesomorphic state. MARK, J. E.; EISENBERG, A.; GRAESSLEY, W. W.; et al. In: **Physical properties of polymer**. 2 ed. Washington: ACS, 1993.
34. FRIEDEL, G. Msomorphic states of matter. **Ann. Phys.**, v. 18, p. 273-474, 1922.

35. MAIER, W.; SAUPE, A. A simple molecular theory of the nematic crystalline-liquid state. *Z. Naturforsch. A*, v.13, p. 564-566, 1958.
36. MAIER, W.; SAUPE, A. A simple molecular-statistical theory of the nematic crystalline-liquid phase. I. *Z. Naturforsch. A*, v.14, p. 882-889, 1959.
37. MAIER, W.; SAUPE, A. A simple molecular-statistical theory of the nematic crystalline-liquid phase. II. *Z. Naturforsch. A*, v.15, p. 287-292, 1960.
38. DEMUS, D.; KLAPPERSTUCK, M.; LINK, V.; et al. Smetic tetramorphous substance. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.15, n. 2, p. 161-174, 1971.
39. MENSZEC, J. D.; LESLIE, T. M. Temperature calibration of an electrical compensation DSC on cooling using thermally stable high purity liquid crystals. *J. Thermal Anal.*, v. 40, p. 957-970, 1993.
40. HOH, K. P.; PERRY, B.; ROTTER, G.; et al. Analysis of composite processing using magnetic resonance imaging. *J. Adhes.*, v. 27, p. 245-249, 1989.
41. COLEMAN, M.M.; PAINTER, P.C. Fourier transform infrared spectroscopy: probing the structure of multicomponent polymer blends. *Appl. Spectrosc. Rev.*, v. 20, p. 255-346, 1984.

42. GODDU, R. F.; DELKER, D. A. Spectra-structure correlations for the near-infrared region. *Anal. Chem.*, v.32, p. 140-141, 1960.
43. KAITO, A.; KYOTANI, M.; NAKAYAMA, K. Orientation distribution of liquid-crystalline polyester sheets studied by polarized infrared spectroscopy. *J. Polym. Sc.*, v. 31, p. 1099-1108, 1992.
44. MOSKALA, E, J; HOWE, S. E.; PAINTER, P. C.; et al. On the role of intermolecular hydrogen bonding in miscible polymer blends. *Macromolecules*, v. 17, p. 1671-1678, 1984
45. KIM, H.; PEARCE, E. M.; KWEI, T. K. Miscibility control by hydrogen bonding in polymer blends and interpenetrating networks. *Macromolecules*, v. 22, p. 3374-3380, 1984.