



**Carlos Manuel Silva Pereira**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Efeito da Reticulação no Desempenho de PDLC's**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor João Carlos da Silva Barbosa Sotomayor  
Professor Auxiliar, DQ-FCT UNL

Júri:

Presidente: Prof.<sup>a</sup> Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Arguente: Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Novembro 2011**



Copyright © Carlos Manuel Silva Pereira, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.











## **Agradecimentos**

Ao meu orientador, o Professor Doutor João Sotomayor, queria expressar o meu agradecimento pelo facto de me ter acompanhado e orientado ao longo da elaboração deste trabalho, pela grande disponibilidade e boa vontade com que sempre me recebeu para esclarecimento de dúvidas e pela amizade e apoio demonstrado.

À Professora Teresa Cidade, pela realização dos ensaios para a determinação das viscosidades.

À Engenheira Isabel Nogueira e ao Professor Rui Silva, pela ajuda prestada na utilização do microscópio electrónico de varrimento (SEM).

Ao Alexandre Maia, agradeço a ajuda nos ensaios experimentais, na utilização do FTIR e na discussão dos resultados.

À Ana Mouquinho, agradeço a ajuda na utilização do microscópio de luz polarizada, nos ensaios electro-ópticos e na discussão dos resultados obtidos.

À Cátia, agradeço a ajuda na preparação dos trabalhos experimentais e na discussão dos resultados. Agradeço ainda a amizade e o apoio que sempre demonstrou ao longo deste trabalho experimental.

Às restantes pessoas presentes no laboratório 415, agradeço a excelente companhia que foram ao longo do trabalho experimental.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento através do Projecto PTDC/CTM/69145/2006.

A todos os meus amigos que tive o prazer de conhecer na FCT, que me acompanharam ao longo do curso em especial ao Murilo, Carolina, Mário, Batata, pelas conversas, pausas, gargalhadas que me proporcionaram. A todos eles, o meu sincero obrigado.

A uma pessoa muito especial, agradeço todo o amor, as palavras de apoio, a paciência e a compreensão que teve comigo em todos os momentos. Obrigado Ana.

Aos meus amigos da praceta, em especial ao Jota, Hugo, Pedro e Filipe quero agradecer a amizade e o apoio que sempre demonstraram.

À minha mãe e irmã queria agradecer todo o apoio e compreensão que tiveram comigo ao longo do curso. Nos bons e maus momentos, tiveram sempre uma palavra de coragem e de incentivo.

Por último quero agradecer à pessoa que sempre me inspirou e a quem dedico esta tese de mestrado, ao meu Pai. Foste, és e serás sempre um exemplo. Obrigado Pai!

## Resumo

O objectivo deste trabalho é estudar o efeito da reticulação de um polímero no desempenho electro-óptico de PDLC's. O PDLC é um filme constituído por pequenas gotas de cristal líquido dispersas numa matriz polimérica. Neste trabalho os filmes foram preparados pelo método de separação de fases induzida por polimerização.

Iniciou-se o trabalho com o estudo da polimerização térmica e fotoquímica de vários monómeros acrilatos (acrilato de polipropilenoglicol, diacrilato de polietilenoglicol e triacrilato de trimetilopropano) e metacrilatos (metacrilato de polipropilenoglicol, dimetacrilato de polietilenoglicol e trimetacrilato de trimetilopropano), com o intuito de determinar as melhores condições experimentais de polimerização. Para a polimerização térmica foi usado como iniciador o AIBN a 74°C e para a polimerização fotoquímica utilizou-se o XDT. Como cristal líquido foi utilizado o E7 da Merck®.

De forma a acompanhar a conversão da polimerização utilizou-se o método de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), usou-se SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento) para estudar a morfologia do PDLC, POM (Microscopia de Luz Polarizada) para se observar a distribuição do cristal líquido na matriz polimérica e detectar a transição nemático-isotrópica do cristal líquido no compósito e analisou-se a resposta electro-óptica dos sistemas característicos de cada exemplo.

**Palavras-Chave:** PDLC, cristal líquido, polimerização, reticulação



## **Abstract**

The purpose of this work was to study the effect of crosslinking in electro-optical performance of PDLC's. The PDLC film is made up of small liquid crystal droplets dispersed in a polymer matrix. In this work the films were prepared by phase separation induced by polymerization.

Thermal and photochemical polymerization of various acrylate monomers (poly(propylene glycol) acrylate, poly(ethylene glycol) diacrylate and trimethylolpropane triacrylate) and methacrylate monomers (poly(propylene glycol) methacrylate, poly(ethylene glycol) dimethacrylate and trimethylolpropane trimethacrylate), were performed with the aim of identify the best experimental conditions of polymerization. For thermal polymerization AIBN initiator at 74°C, for photochemical polymerization XDT initiator were used. E7 from Merck® was selected as liquid crystal.

In order to follow the polymerization conversion, FTIR (Fourier Transform Infrared) was chosen. To study the morphology of PDLC, SEM (Scanning Electron Microscope) was used, to observe the distribution of the liquid crystal in the polymer matrix and to detect the liquid crystal nematic-isotropic transition in the composite, POM (Polarized Optical Microscopy) was used and each system was analysed by electro-optical response.

**Keywords:** Liquid Crystal, PDLC, polymerization, crosslinking



## Abreviaturas

5CB – 4'-4'-n-pentil-cianobifenilo

5CT – 4-pentil-4''-p-cianotrifenilo

7CB – 4-4'-n-heptil-cianobifenilo

8OCB – 4-n-octiloxi-4'-cianobifenilo

AIBN – 2,2-azobisisobutironitrilo

DA – Diacrilato de Polietilenoglicol

DM – Dimetacrilato de Polietilenoglicol

E<sub>90</sub> – Campo Eléctrico necessário para atingir 90% da Transmitância máxima

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

ITO – Óxido de índio e estanho

MA – Acrilato de Polipropilenoglicol

MM – Metacrilato de Polipropilenoglicol

PDLC – Cristais Líquidos dispersos numa matriz polimérica

PIPS – Separação de fases induzida por polimerização

POM – Microscopia de luz polarizada

SEM – Microscopia electrónica de varrimento

SIPS – Separação de fases induzida pelo solvente

T<sub>c</sub> – Temperatura de clarificação

$T_f$  – Temperatura de fusão

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$T_{N-I}$  – Temperatura de transição nemático-isotrópica

TA – Triacrilato de Trimetilolpropano

TIPS – Separação de fases induzida termicamente

TM – Trimetacrilato de Trimetilolpropano

XDT - bis (N,N-dietilditiocarbamato) de p-xileno

# Índice

Resumo .....	xi
Abstract .....	xiii
Abreviaturas .....	xv
1. Introdução.....	1
1.1 Os Cristais Líquidos .....	1
1.2 Cristais Líquidos Dispersos numa Matriz Polimérica .....	9
1.3 Aplicações de PDLC's.....	17
1.4 Efeito da Reticulação no Desempenho de PDLC's.....	19
2. Parte Experimental .....	23
2.1 Materiais .....	23
2.1.1 Monómeros .....	23
2.1.2 Cristal Líquido (E7) .....	26
2.1.3 Iniciadores .....	27
2.1.4 Células .....	29
2.2 Técnicas Utilizadas.....	30
2.2.1 Preparação de Dispositivos de PDLC .....	30
2.2.2 Polimerização .....	30
2.3 Métodos de Análise .....	33
2.3.1 Espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared).....	33
2.3.2 Estudo Electro-Óptico.....	35
2.3.3 Microscopia de Luz Polarizada (POM) .....	38
2.3.4 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) .....	40
3. Resultados Experimentais e Discussão.....	41
3.1 Temperatura de Transição Nemático-Isotrópica .....	41
3.2 Polimerização .....	44
3.2.1 Polimerização Térmica.....	44
3.2.2. Polimerização Fotoquímica .....	48
3.3 Estudo dos PDLC's formados.....	53

3.3.1 Filmes de PDLC a partir de um único monómero.....	53
3.3.2 Filmes de PDLC a partir de uma mistura de monómeros.....	68
4. Conclusão.....	77
5. Bibliografia.....	79
6. Anexos.....	83
Anexo I.....	83
Anexo II.....	86
Anexo III.....	94

## Índice de Figuras

<b>Figura 1-1</b> - Refracção de luz na superfície de um material anisotrópico .....	2
<b>Figura 1-2</b> - Molécula de cristal líquido antes e depois de aplicar o campo eléctrico (adaptado Senyuk s.d.) .....	3
<b>Figura 1-3</b> - Estrutura das fases da matéria (adaptado Alcantara) .....	4
<b>Figura 1-4</b> - Exemplo de um cristal líquido calamítico e de um cristal líquido discótico....	5
<b>Figura 1-5</b> - Estrutura dos componentes do cristal líquido nemático E7 (Brás et al 2005)	6
<b>Figura 1-6</b> - Representação esquemática da fase nemática .....	7
<b>Figura 1-7</b> - Representação da fase colestérica.....	8
<b>Figura 1-8</b> - Representação da fase esmética .....	8
<b>Figura 1-9</b> - Configurações possíveis da molécula de cristal líquido no micro-domínio (Introduction to PDLC's s.d.) .....	12
<b>Figura 1-10</b> - Imagem SEM da morfologia <i>Swiss Cheese</i> onde o compósito foi lavado para se retirar o cristal líquido (Han 2006) .....	12
<b>Figura 1-11</b> - Imagem SEM da morfologia <i>Polymer Ball</i> onde o compósito foi lavado para se retirar o cristal líquido (Han 2006).....	12
<b>Figura 1-12</b> - Características da transmissão de luz num filme de PDLC (Coates 1995)	13
<b>Figura 1-13</b> - Exemplo de ancoragem das moléculas de cristal líquido na matriz polimérica quando $E=0$ (adaptado Brás et al 2008) .....	14
<b>Figura 1-14</b> - Exemplo da alteração de ancoragem das moléculas de cristal líquido que adoptam a direcção do campo eléctrico aplicado (adaptado Brás et al 2008).....	14
<b>Figura 1-15</b> - Propriedade Electro-óptica sem efeito de histerese (adaptado Drzaic 1995) .....	15
<b>Figura 1-16</b> - Propriedade Electro-óptica com efeito de histerese.....	16
<b>Figura 1-17</b> - Efeito de Memória Permanente (adaptado Drzaic 1995) .....	17
<b>Figura 1-18</b> – Exemplo de uma <i>Smart Window</i> .....	18
<b>Figura 1-19</b> – Esquema representativo da escrita digital .....	19
<b>Figura 1-20</b> – Esquema das estruturas possíveis após a polimerização.....	21
<b>Figura 2-1</b> - Estrutura Molecular do Acrilato de Polipropilenoglicol (Sigma Aldrich®) .....	23
<b>Figura 2-2</b> – Estrutura Molecular do Diacrilato de Polietilenoglicol (Sigma Aldrich®).....	24
<b>Figura 2-3</b> – Estrutura Molecular do Triacrilato de Trimetilopropano (Sigma Aldrich®) ..	24
<b>Figura 2-4</b> – Estrutura Molecular do Metacrilato de Polipropilenoglicol (Sigma Aldrich®)	25
<b>Figura 2-5</b> – Estrutura Molecular do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (Sigma Aldrich®)	25
<b>Figura 2-6</b> - Estrutura Molecular do Trimetacrilato de Trimetilopropano (Sigma Aldrich®) .....	26

<b>Figura 2-7</b> - Estrutura do cristal líquido E7, da Merck (Brás et al 2005) .....	26
<b>Figura 2-8</b> - Estrutura inicial do AIBN e a respectiva decomposição.....	27
<b>Figura 2-9</b> - Estrutura molecular do XDT e a respectiva decomposição .....	28
<b>Figura 2-10</b> - Esquema de uma célula de ITO .....	29
<b>Figura 2-11</b> – Estufa utilizada na polimerização térmica.....	31
<b>Figura 2-12</b> – Montagem utilizada para a polimerização fotoquímica .....	32
<b>Figura 2-13</b> – Esquema do FTIR .....	34
<b>Figura 2-14</b> – Espectroscopia de FTIR .....	35
<b>Figura 2-15</b> – Montagem para o Estudo Electro-Óptico.....	36
<b>Figura 2-16</b> – Pulso eléctrico aplicado à amostra (adaptado Maiau 2009) .....	37
<b>Figura 2-17</b> – Esquema do dispositivo de medida de propriedades electro-ópticas .....	38
<b>Figura 2-18</b> – Microscopia de Luz Polarizada .....	39
<b>Figura 3-1</b> – Espectro de FTIR do MA (1% AIBN).....	45
<b>Figura 3-2</b> – Conversão do MA (1% AIBN).....	45
<b>Figura 3-3</b> – Espectro FTIR do MM (1% AIBN) .....	47
<b>Figura 3-4</b> – Conversão do MM (1% AIBN) .....	47
<b>Figura 3-5</b> – Espectro FTIR do MA (1% XDT).....	49
<b>Figura 3-6</b> – Conversão do MA (1% XDT).....	49
<b>Figura 3-7</b> – Espectro FTIR do MM (1% XDT) .....	51
<b>Figura 3-8</b> – Conversão do MM (1% XDT) .....	51
<b>Figura 3-9</b> – Estudo electro-óptico do PDLC composto por MM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) .....	54
<b>Figura 3-10</b> - PDLC composto por MM (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico .....	54
<b>Figura 3-11</b> – Imagem SEM – MM (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p); Ampliação 2000x	55
<b>Figura 3-12</b> - Resposta electro-óptica do PDLC composto por DM(1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) .....	56
<b>Figura 3-13</b> - PDLC composto por DM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico .....	56
<b>Figura 3-14</b> – Imagem SEM - DM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x .	57
<b>Figura 3-15</b> - Resposta electro-óptica do PDLC composto por TM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) .....	58
<b>Figura 3-16</b> - PDLC composto por TM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico .....	58
<b>Figura 3-17</b> - Imagem SEM - TM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x ..	59
<b>Figura 3-18</b> - Resposta electro-óptica do PDLC composto por MM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) .....	60

<b>Figura 3-19</b> - PDLC composto por MM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico .....	60
<b>Figura 3-20</b> - Imagem SEM - MM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x ...	61
<b>Figura 3-21</b> - Resposta electro-óptica do PDLC composto por DM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) .....	62
<b>Figura 3-22</b> - PDLC composto por DM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico .....	62
<b>Figura 3-23</b> - Imagem SEM - DM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x ...	63
<b>Figura 3-24</b> - Resposta electro-óptica do PDLC composto por TM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) .....	64
<b>Figura 3-25</b> - PDLC composto por TM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico .....	64
<b>Figura 3-26</b> - Imagem SEM - TM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x....	65
<b>Figura 3-27</b> – Influência da reticulação no efeito de memória e $E_{90}$ para os filmes formados a partir da mistura de acrilatos .....	72
<b>Figura 3-28</b> - Influência da reticulação no efeito de memória e $E_{90}$ para os filmes formados a partir da mistura de metacrilatos .....	75
<b>Figura 6-1</b> – Gráfico da absorvância em função do tempo para o cálculo da intensidade da irradiação.....	85
<b>Figura 6-2</b> - Espectro de FTIR do Diacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN) .....	86
<b>Figura 6-3</b> – Conversão do Diacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN) .....	86
<b>Figura 6-4</b> – Espectro de FTIR do Triacrilato de Trimetilopropano (1% AIBN) .....	87
<b>Figura 6-5</b> – Conversão do Triacrilato de Trimetilopropano (1% AIBN) .....	87
<b>Figura 6-6</b> – Espectro FTIR do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN) .....	88
<b>Figura 6-7</b> – Conversão do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN) .....	88
<b>Figura 6-8</b> – Espectro FTIR do Trimetacrilato de Trimetilopropano (1% AIBN) .....	89
<b>Figura 6-9</b> – Conversão do Trimetacrilato de Trimetilopropano (1% AIBN) .....	89
<b>Figura 6-10</b> – Espectro FTIR do Diacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT).....	90
<b>Figura 6-11</b> – Conversão do Diacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT).....	90
<b>Figura 6-12</b> – Espectro FTIR do Triacrilato de Trimetilopropano (1% XDT).....	91
<b>Figura 6-13</b> – Conversão do Triacrilato de Trimetilopropano (1% XDT).....	91
<b>Figura 6-14</b> – Espectro FTIR do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT).....	92
<b>Figura 6-15</b> – Conversão do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT) .....	92
<b>Figura 6-16</b> – Espectro FTIR do Trimetacrilato de Trimetilopropano (1% XDT).....	93
<b>Figura 6-17</b> – Conversão do Trimetacrilato de Trimetilopropano (1% XDT).....	93



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1-1</b> – Composição do cristal líquido E7 da Merck® .....	6
<b>Tabela 1-2</b> – As diferentes estruturas dos monómeros utilizados no trabalho experimental .....	20
<b>Tabela 2-1</b> - Características das células de ITO (Inc s.d.) .....	29
<b>Tabela 3-1</b> – Temperatura de Transição Nemático-Isotrópica .....	42
<b>Tabela 3-2</b> – Temperaturas de Transição Nemático-Isotrópica dos componentes do E7 .....	44
<b>Tabela 3-3</b> – Conversão e tempos de polimerização dos acrilatos (polimerização térmica).....	46
<b>Tabela 3-4</b> - Conversão e tempos de polimerização dos metacrilatos (polimerização térmica).....	48
<b>Tabela 3-5</b> - Conversão e tempos de polimerização dos acrilatos (polimerização fotoquímica).....	50
<b>Tabela 3-6</b> - Conversão e tempos de polimerização dos metacrilatos (polimerização fotoquímica).....	52
<b>Tabela 3-7</b> – Viscosidades dos monoómeros utilizados no trabalho experimental .....	53
<b>Tabela 3-8</b> – Tabela com morfologia, valores de efeito de memória, $E_{90}$ para os PDLC's formados por polimerização térmica.....	66
<b>Tabela 3-9</b> - Tabela com morfologia, valores de efeito de memória, $E_{90}$ para os PDLC's formados por polimerização fotoquímica.....	67
<b>Tabela 3-10</b> – Tabela com o estudo electro-óptico, POM e SEM dos PDLC's formados a partir de uma mistura de acrilatos .....	69
<b>Tabela 3-11</b> – Valores de $E_{90}$ , efeito de memória permanente e morfologia dos PDLC's formados a partir de uma mistura de acrilatos .....	70
<b>Tabela 3-12</b> - Tabela com o estudo electro-óptico, POM e SEM dos PDLC's formados a partir de uma mistura de metacrilatos .....	73
<b>Tabela 3-13</b> - Valores de $E_{90}$ , efeito de memória permanente e morfologia dos PDLC's formados a partir de uma mistura de metacrilatos .....	74
<b>Tabela 6-1</b> – Absorvância medida para o cálculo da intensidade da irradiação .....	84
<b>Tabela 6-2</b> - Tabela com o estudo electro-óptico, POM e SEM dos PDLC's formados a partir de um único monómero .....	95



## 1. Introdução

A maior parte das substâncias são susceptíveis de se encontrarem no estado sólido, líquido ou gasoso, consoante a temperatura a que estiverem sujeitas. A passagem do estado sólido para o estado líquido dá-se por aquecimento, a uma temperatura determinada, que é denominada por temperatura de fusão,  $T_f$ , que varia de substância para substância.

Existem substâncias orgânicas, ou organometálicas, que fundem a uma determinada temperatura para um estado líquido intermediário, de aparência turva, e depois transitam a uma temperatura mais elevada ( $T_c$ ), para um estado líquido de aparência clara ou transparente (Martins 1991). Para substâncias que apresentem uma morfologia intermédia ou mesomórfica, Lehmann usou o termo *Cristal Líquido*.

### 1.1 Os Cristais Líquidos

O primeiro cristal líquido foi descoberto há mais de um século, mas as suas extraordinárias potencialidades só começaram a ser investigadas há cerca de 30 anos.

Uma das propriedades dos cristais líquidos é serem anisótropos. A anisotropia é uma propriedade que diferencia os cristais líquidos dos líquidos isotrópicos e caracteriza-se pelo facto de determinadas propriedades físicas dependerem da direcção ao longo da qual são medidas. Consideremos dois tipos de anisotropia destes materiais, a óptica e a dieléctrica. A anisotropia óptica está relacionada com os índices de refacção do composto, que são dois, o índice de refacção ordinário ( $n_o$ ) e o índice de refacção extraordinário ( $n_e$ ). A anisotropia dieléctrica define-se como a orientação do cristal líquido na presença de um campo eléctrico, caracterizada através de duas constantes dieléctricas, uma perpendicular ( $\epsilon_{\perp}$ ) e uma paralela ( $\epsilon_{\parallel}$ ) aos eixos principais da molécula.

Outra propriedade dos cristais líquidos é a birrefringência, que é a capacidade de alguns cristais originarem raios refractados a partir de um único raio incidente no material, isto só é possível se esse material for anisótropo. Um cristal líquido uniaxial possui dois índices de refacção, ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ), onde o índice de refacção ordinário pode ser medido com luz polarizada numa direcção perpendicular ao eixo óptico, enquanto o índice de refacção extraordinário pode ser medido com luz polarizada numa direcção paralela ao eixo óptico. O valor máximo para a birrefringência de um material é dado pela seguinte expressão:

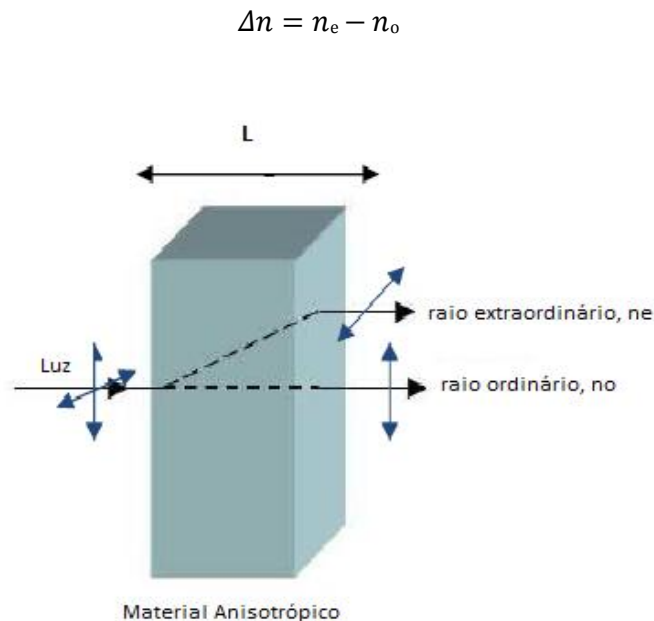


Figura 1-1 - Refracção de luz na superfície de um material anisotrópico

A aplicação de um campo eléctrico a um cristal líquido faz com que as moléculas do cristal líquido tenham um comportamento anisotrópico. Devido à existência de diferenças de electronegatividade entre diferentes átomos, existe um deslocamento da densidade electrónica e observa-se um momento dipolar, consequentemente existe uma separação parcial de carga das moléculas. Por isso, produz-se um dipolo permanente na molécula ( $\vec{\mu}$ ), cuja magnitude ( $\mu$ ) é igual ao produto entre a carga eléctrica ( $q$ ) e a distância entre as cargas ( $d$ ), onde este último é um vector de magnitude igual ao comprimento da ligação e sentido da carga negativa para a carga positiva. Na ausência de campo eléctrico, o dipolo permanente não está alinhado e as moléculas orientam-se aleatoriamente no espaço, mas na presença de campo eléctrico, as partes carregadas das moléculas estão sujeitas a forças opostas. As duas forças presentes na molécula vão originar uma rotação para que as cargas negativas e positivas se orientem de acordo com o campo eléctrico. É de salientar que a molécula orienta-se paralela ou perpendicularmente ao campo eléctrico, dependendo de como se encontram separadas as cargas na molécula.

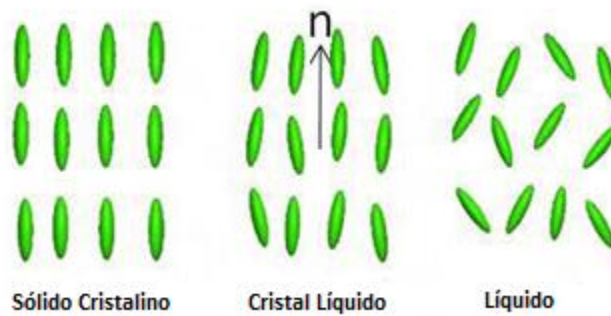
Como o campo eléctrico actua em todas as cargas presentes na molécula, é possível que a aplicação do campo consiga movimentar cargas positivas e negativas em diferentes direcções, desta forma, produz-se um dipolo que apenas se encontra quando o campo

eléctrico está aplicado, denominado dipolo induzido (Collings 2002). As moléculas de cristal líquido podem possuir momentos dipolares induzido ou permanente ao longo do eixo molecular ( $\hat{n}$ ). Se o momento dipolar é paralelo ao longo do eixo molecular, então  $\Delta\epsilon > 0$ , onde  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ , neste caso as moléculas tendem a orientar-se na direcção do campo eléctrico (ver Figura 1-2).



**Figura 1-2** - Molécula de cristal líquido antes e depois de aplicar o campo eléctrico (adaptado Senyuk s.d.)

Tendo em conta as suas propriedades de fluência, a fase líquida cristalina é muito idêntica a um líquido, com viscosidades dentro da gama dos líquidos convencionais. Mas quando expostos à luz e a campos eléctricos e magnéticos, esta fase comporta-se como um cristal, exibindo anisotropia nas propriedades elásticas, eléctricas, magnéticas e ópticas. Com suporte nestas observações concluiu-se que o estado líquido cristalino detém uma organização molecular intermédia entre o estado sólido cristalino, onde as moléculas estão dispostas numa rede tridimensional, e o estado líquido isotrópico, onde as moléculas estão distribuídas aleatoriamente (Almeida 2003). Uma das características das moléculas dos cristais líquidos é que estas orientam-se segundo uma direcção preferencial, que tem o nome de *director* ( $n$ ). Diferentes combinações de ordem posicional e orientacional proporcionam as diferentes fases dos cristais líquidos. A ordem posicional é o que se observa num sólido cristalino, onde todas as moléculas estão dispostas segundo uma posição, enquanto a ordem orientacional é caracterizada pela orientação segundo um vector.



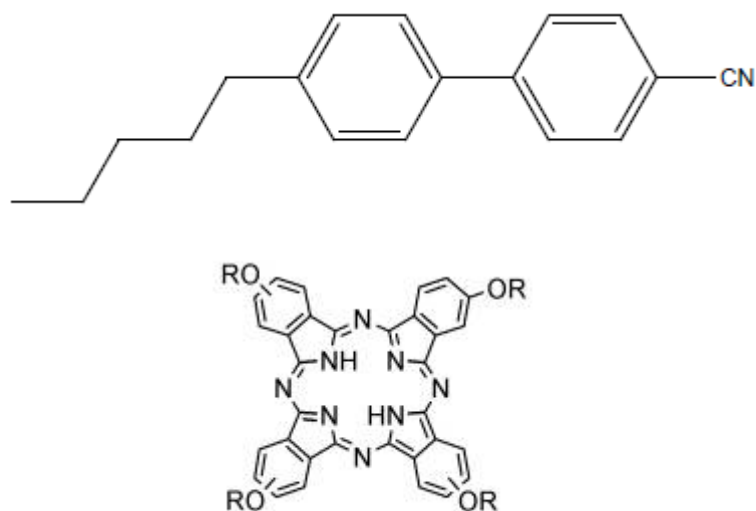
**Figura 1-3** - Estrutura das fases da matéria (adaptado Alcantara)

A Figura 1-3 representa os diferentes estados da matéria de acordo com a temperatura, onde no estado sólido a temperatura é inferior à temperatura de fusão, enquanto no cristal líquido a temperatura situa-se entre a temperatura de fusão e a temperatura de clarificação e no estado líquido a temperatura é superior à temperatura de clarificação.

Os cristais líquidos podem ser divididos em dois tipos, quanto ao modo como se formam as suas mesofases, os liotrópicos e os termotrópicos (Collings e Hird 1997).

Nos cristais líquidos liotrópicos a formação de mesofase requer a presença de um solvente e é dependente também da sua concentração. Bons exemplos de cristais líquidos liotrópicos são os tensoactivos e alguns fosfolípidos.

Nos cristais líquidos termotrópicos, as transições de fase ocorrem por variação de temperatura. As moléculas deste tipo de cristais líquidos apresentam diversas formas, segundo as quais é possível classificá-los. Os cristais líquidos termotrópicos compostos por moléculas alongadas (forma de bastonete) ou por moléculas em forma de discos, que dão origem respectivamente a mesofases denominadas calamíticas e discóticas (Almeida 2003).



**Figura 1-4** - Exemplo de um cristal líquido calamítico e de um cristal líquido discótico

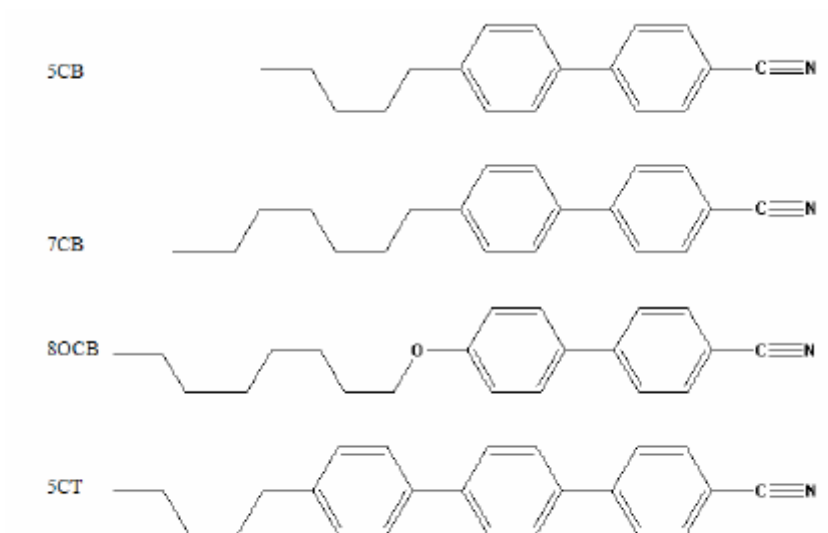
Os cristais líquidos mais comuns são os do tipo calamítico. Estas moléculas devem manter a sua rigidez, de forma a preservar a sua estrutura alongada, para beneficiar as interações que proporcionam a sua orientação.

Vamos restringir-nos apenas aos cristais líquidos do tipo calamítico, pois serão os utilizados no trabalho experimental.

As moléculas mesogénicas calamíticas têm um núcleo e cadeias laterais. O núcleo é geralmente constituído por um sistema de anéis aromáticos ligados linearmente que confere à molécula rigidez necessária para a anisotropia. As cadeias laterais terminais proporcionam flexibilidade para estabilizar o alinhamento molecular na mesofase. Estas moléculas calamíticas podem formar tanto mesofases nemáticas como esmécticas, dependendo do tipo de substituintes e as respectivas combinações.

O cristal líquido utilizado durante o trabalho experimental foi o E7 da Merck<sup>®</sup>, que é uma mistura de quatro cristais líquidos calamíticos com diferentes proporções de três moléculas de cianobifenilo e de um cianotrifenilo. Utilizámos esta mistura de cristais líquidos pois garantem ao E7 a sua utilização numa gama de temperatura de -62°C a 58°C, onde o valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é de -62°C (Bedjaoui, 2004) e a temperatura de

transição nemático-isotrópica ( $T_{N-I}$ ) é de 58°C (Merck®). Dessa forma, o E7 é um cristal líquido calamítico nemático.



**Figura 1-5** - Estrutura dos componentes do cristal líquido nemático E7 (Brás et al 2005)

**Tabela 1-1** – Composição do cristal líquido E7 da Merck®

Abreviatura	Nome	Composição (%)	$T_{N-I}$ (°C) (Bedjaoui)
5CB	4'-4'-n-pentil-cianobifenilo	51	35,3
7CB	4'-4'-n-heptil-cianobifenilo	25	42,8
8OCB	4-n-octiloxi-4'-cianobifenilo	16	80
5CT	4-pentil-4''-p-cianotriphenilo	8	240

Os cristais líquidos calamíticos podem apresentar as seguintes fases:

- Fase Nemática – é a fase mais simples do cristal líquido. As moléculas não apresentam ordem posicional (Collings e Hird 1997). No entanto, as moléculas que formam esta fase orientam-se paralelamente umas às outras, têm normalmente uma forma alongada e são caracterizadas por apresentarem ordem orientacional, ao contrário das moléculas na fase líquida. A fase nemática pode ser designada como um líquido anisotrópico.

A orientação preferencial das moléculas em cada ponto da fase nemática pode ser representada por um vector unitário  $n$  designado como director.

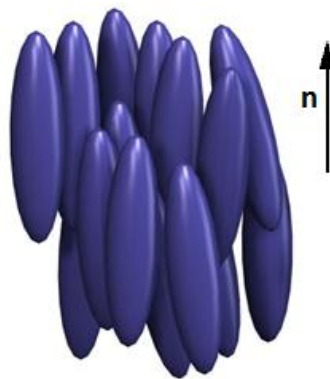


Figura 1-6 - Representação esquemática da fase nemática

Como a orientação das moléculas não é perfeita, é necessário quantificá-la. O grau de ordem ( $S$ ) é dado pela seguinte expressão:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

onde  $\theta$  é o ângulo formado pelo eixo molecular de uma molécula e o director do nemático e os parêntesis significam uma média no conjunto.

Na fase isotrópica tem-se  $S=0$ , no cristal  $S=1$  enquanto na fase nemática o valor de  $S$  está compreendido entre 0 e 1, dependendo da temperatura e do material considerado.

- Fase Colestérica – as moléculas que compõem esta fase não apresentam ordem posicional, mas apresentam ordem orientacional. Esta ordem varia segundo uma conformação helicoidal.

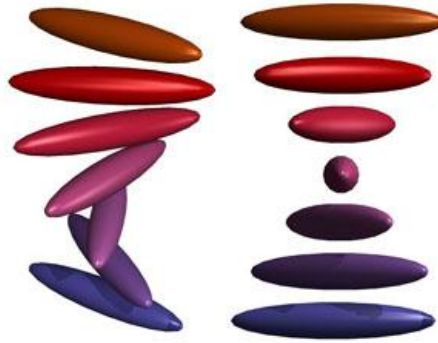


Figura 1-7 - Representação da fase colestérica

- Fase Esmética – esta fase é caracterizada por apresentar uma distribuição espacial com ordem superior à dos nemáticos e colestéricos, onde as moléculas arranjam-se por camadas sobrepostas. Na Figura 1-8 está representada a fase esmética A ( $S_A$ ), onde o director é perpendicular à superfície da camada e a fase esmética C ( $S_C$ ) onde o director forma um ângulo diferente de zero com a normal à superfície das camadas esméticas (Almeida 2003).

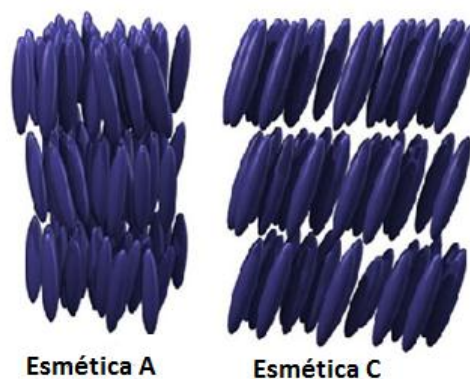


Figura 1-8 - Representação da fase esmética

## 1.2 Cristais Líquidos Dispersos numa Matriz Polimérica

Os PDLCs (Cristais Líquidos Dispersos numa matriz Polimérica) são uma classe de materiais que abrangem várias aplicações desde vidros inteligentes até monitores de projecção. O PDLC é um filme constituído por pequenas gotas de cristal líquido dispersas numa matriz polimérica. Estes materiais têm vindo a ser submetidos a diversas investigações devido às suas propriedades electro-ópticas (Almeida 2003).

Os PDLC's podem ser preparados essencialmente de duas formas, por emulsão e por separação de fases. No caso da emulsão, o sistema é heterogéneo durante todo o processo. O cristal líquido é misturado com o polímero num solvente que não dissolva o cristal líquido. A evaporação do solvente estabiliza a estrutura do compósito obtido devido à solidificação do polímero. O tamanho das gotas depende principalmente do sistema de agitação. A morfologia do PDLC é mal controlada devido à coalescência das gotículas (Klosowickz S.J, e Aleksander M. 2004). A separação de fases é um método que consiste em fazer uma mistura homogénea de cristal líquido com um monómero a polimerizar. Após a polimerização obtêm-se gotas de cristal líquido disperso na matriz polimérica. A preparação de um PDLC por separação de fases pode ser feita através de três formas diferentes: **TIPS** (Separação de fases induzida termicamente), **SIPS** (Separação de fases induzida pelo solvente) e **PIPS** (Separação de fases induzida por polimerização) (Malik e Raina 2004).

Vamos focar-nos no método PIPS, pois foi o utilizado na elaboração deste trabalho experimental.

No método PIPS a separação de fases e a polimerização ocorrem simultaneamente. Este método consiste na mistura de um monómero com um cristal líquido, formando uma solução homogénea. Depois do início da polimerização, o cristal líquido que se apresenta insolúvel no polímero começa a agrupar-se em domínios que aparecem dispersos no polímero. Através da polimerização, os domínios ficam retidos na matriz polimérica, que desta forma surge o PDLC.

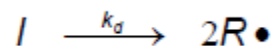
A polimerização consiste na união de moléculas de um determinado monómero com o intuito de formar um novo composto, denominado de polímero, cujo peso molecular é

superior ao do monómero. No presente trabalho todas as polimerizações, tanto térmica como fotoquímica, foram baseadas na polimerização radicalar.

Este tipo de polimerização tem três etapas principais: a iniciação, a propagação e a terminação (Colombani 1997).

A iniciação é o primeiro passo neste tipo de polimerização, onde é criado um radical a partir do qual vai se gerar a cadeia de polímero. Considera-se que envolve duas reacções, 1) a produção de radicais livres e 2) a adição desses radicais livres ao monómero.

1) Dissociação homolítica do iniciador



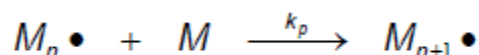
onde  $k_d$  é a constante de velocidade de dissociação do iniciador.

2) Adição do radical de iniciador a uma molécula de monómero



onde  $k_i$  é a constante de velocidade para o passo de iniciação.

A propagação consiste na sucessiva adição de monómero ao radical. A identidade do radical formado é a mesma, apenas se torna mais comprido a cada adição de monómero.



onde  $k_p$  é a constante de velocidade para a propagação.

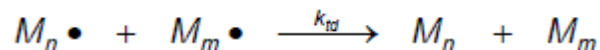
A terminação é a reacção dos dois radicais de forma a produzir um polímero não reactivo. Quando a propagação do radical na extremidade da cadeia pára, o crescimento termina, 1) por combinação ou 2) por dismutação.

## 1) Combinação



onde  $k_{tc}$  é a constante de velocidade para a terminação por combinação.

## 2) Dismutação

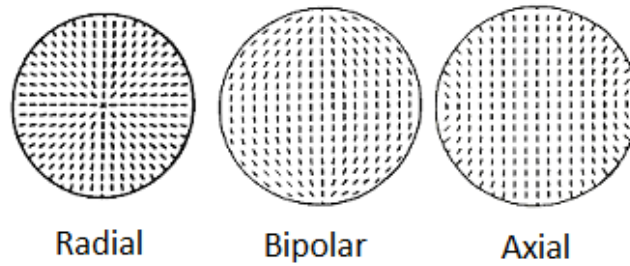


onde  $k_{td}$  é a constante de velocidade para a terminação por dismutação.

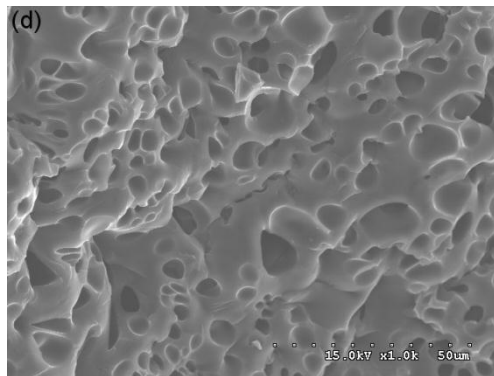
Quando a polimerização ocorre em condições adequadas, aparece a separação de fases que dá origem à separação do cristal líquido da matriz polimérica. O cristal líquido fica retido em domínios cercado pelo polímero, desta forma formam-se diferentes morfologias do PDLC.

O PDLC pode apresentar duas morfologias distintas, a morfologia do tipo *Swiss Cheese* (queijo suíço), que é uma morfologia do tipo micro-domínios de cristal líquido em matriz polimérica e a morfologia do tipo *Polymer Ball* (bolas de polímero), que é uma morfologia do tipo agregados de polímero em forma de esferas ligadas.

No tipo de morfologia *Swiss Cheese*, o cristal líquido encontra-se em pequenos domínios incorporados na matriz polimérica. O cristal líquido que se encontra no interior consegue apresentar diferentes configurações que dependem de factores como o tamanho e forma dos domínios. A configuração radial observa-se quando as moléculas de cristal líquido se encontram com uma orientação perpendicular à superfície do polímero. Quando as moléculas de cristal líquido se encontram orientadas perpendicularmente às paredes do polímero mas com uma fraca ancoragem, temos uma configuração axial. Se o cristal líquido possui uma orientação paralela em relação à superfície do polímero, criam-se dois defeitos pontuais nos pólos dos domínios, e nesta situação temos uma configuração bipolar (Introduction to PDLC's s.d.). Estas três configurações estão esquematizadas na Figura 1-9.

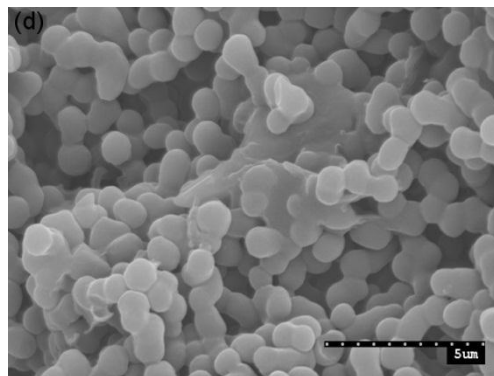


**Figura 1-9** - Configurações possíveis da molécula de cristal líquido no micro-domínio (Introduction to PDLC's s.d.)



**Figura 1-10** - Imagem SEM da morfologia *Swiss Cheese* onde o compósito foi lavado para se retirar o cristal líquido (Han 2006)

A morfologia do tipo *Polymer Ball* diferencia-se devido à presença de aglomerados de polímero em forma de cachos ligados entre si, formando a matriz polimérica, onde apresenta zonas com grandes domínios de polímero e outras zonas com domínios de cristal líquido.



**Figura 1-11** - Imagem SEM da morfologia *Polymer Ball* onde o compósito foi lavado para se retirar o cristal líquido (Han 2006)

Os PDLCs podem alternar entre dois estados, um estado opaco e um estado transparente, esta alteração deve-se à aplicação de um campo eléctrico. Na ausência do campo eléctrico, a orientação do director do cristal líquido varia aleatoriamente de micro-domínio para micro-domínio devido às diferentes condições de ancoragem em cada domínio à superfície do polímero e produzem uma forte dispersão da luz, que atribui ao PDLC um aspecto opaco. Na presença de um campo eléctrico com intensidade suficiente para alinhar as moléculas de cristal líquido nos diferentes micro-domínios e se o índice de refração do cristal líquido ( $n_o$ ) coincidir com o índice de refração do polímero ( $n_p$ ), o PDLC fica com um aspecto transparente (Malik e Raina 2004).

A transparência do PDLC no estado desligado/ligado depende de vários factores, como por exemplo, concentração do cristal líquido, tamanho das gotas, da energia de ancoragem entre o cristal líquido e o polímero e ainda das propriedades físicas da matriz polimérica (He et al, 2006).

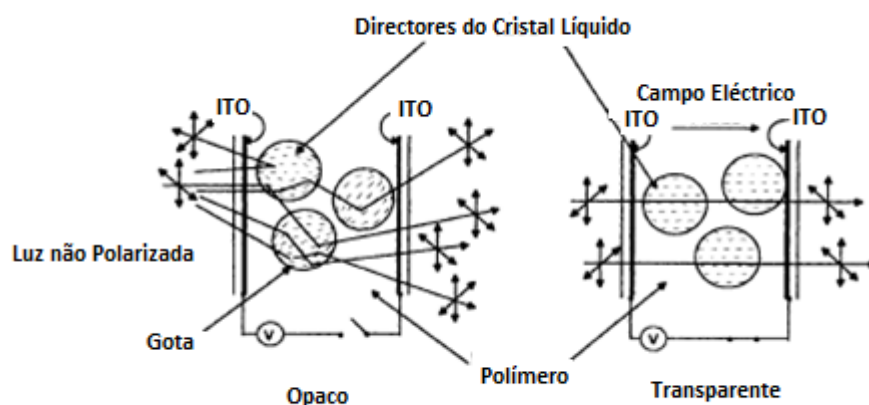
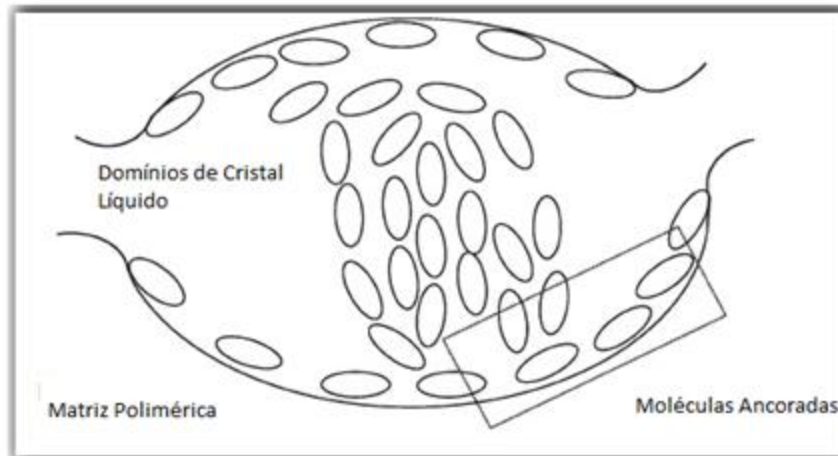


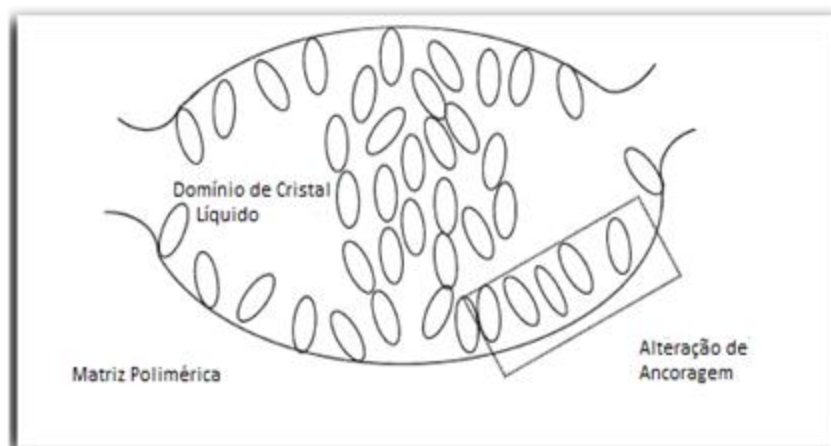
Figura 1-12 - Características da transmissão de luz num filme de PDLC (Coates 1995)

Sabe-se que a orientação das moléculas de cristal líquido nemático é afectado pela interacção existente entre a matriz polimérica e os domínios de cristal líquido, a esta interacção dá-se o nome de ancoragem (Kato et al 2004). Por isso, deve ser sempre tido em conta a escolha do polímero e as suas características aquando da formação de dispositivos de PDLC.

Nas figuras abaixo, encontra-se esquematizado uma hipótese de alinhamento das moléculas de um cristal líquido nemático dentro da matriz polimérica.



**Figura 1-13** - Exemplo de ancoragem das moléculas de cristal líquido na matriz polimérica quando  $E=0$  (adaptado Brás et al 2008)

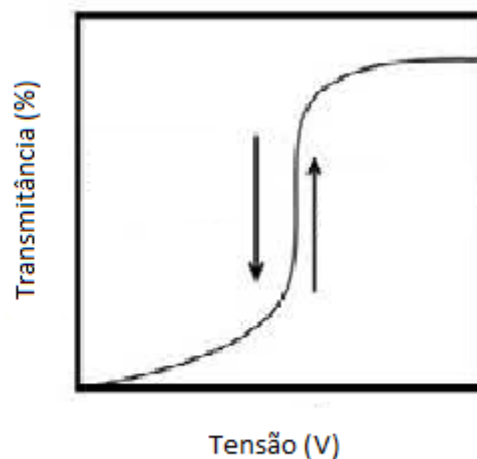


**Figura 1-14** - Exemplo da alteração de ancoragem das moléculas de cristal líquido que adoptam a direcção do campo eléctrico aplicado (adaptado Brás et al 2008)

Comparando as figuras acima, verifica-se que na ausência de campo eléctrico as moléculas de cristal líquido encontram-se dispostas aleatoriamente no domínio de cristal líquido e após a aplicação de um campo eléctrico, as moléculas de cristal líquido adoptam a direcção do campo eléctrico aplicado, onde as moléculas que são mais susceptíveis a essa orientação são as moléculas mais próximas da superfície do domínio de cristal líquido. A estrutura do polímero pode influenciar a forma como as moléculas de cristal líquido se

orientam no domínio. Por exemplo, uma estrutura mais reticulada vai apresentar domínios mais pequenos, onde as moléculas vão se encontrar em maior percentagem, logo quando o campo eléctrico é aplicado, existe uma maior possibilidade de todas as moléculas de cristal líquido se orientarem do que se considerarmos uma estrutura menos reticulada.

A resposta electro-óptica dos PDLC's depende do tamanho e da morfologia dos domínios de cristal líquido. Como foi dito anteriormente, os dispositivos de PDLC podem alternar entre um estado opaco e transparente, através da aplicação de um campo eléctrico. Após a remoção da tensão aplicada, o filme de PDLC volta ao seu estado inicial, opaco. Geralmente, os dispositivos PDLC não apresentam nenhuma histerese significativa (Torgova et al, 2004) (Fuh et al,1992).



**Figura 1-15** - Propriedade Electro-óptica sem efeito de histerese (adaptado Drzaic 1995)

Ao medir a variação da transmittância com o aumento e com a diminuição da tensão aplicada, as curvas obtidas nem sempre são coincidentes, a esta diferença entre as curvas dá-se o nome de histerese. Esta diferença nas curvas tem a ver com o grau de orientação que as moléculas adquirem quando sujeitas à primeira tensão aplicada, que vai fazer com que a transmittância seja superior para uma tensão aplicada decrescente.

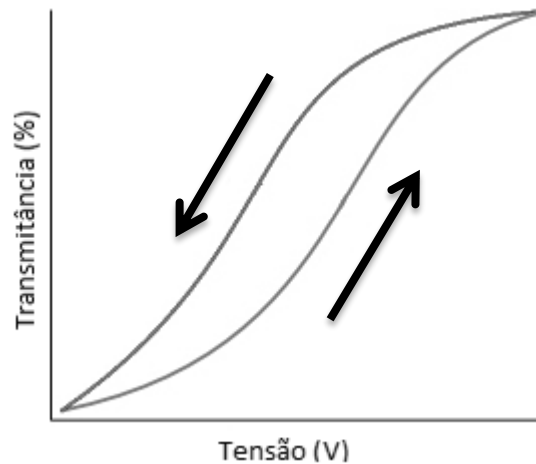


Figura 1-16 - Propriedade Electro-óptica com efeito de histerese

O efeito de histerese pode ser mais ou menos acentuado, dependendo da velocidade com que o campo eléctrico é aplicado e removido. Trabalhos experimentais realizados demonstraram que PDLC's onde a tensão foi aplicada mais rapidamente tem tendência a mostrar um maior efeito de histerese, do que PDLC's cuja tensão foi aplicada e removida de uma forma mais lenta (Drzaic 1995).

No entanto, existem alguns dispositivos PDLC que mantêm o estado transparente após a remoção do campo eléctrico, estes dispositivos tem a designação de PDLC's com efeito de memória permanente. Os PDLC's que apresentam este efeito de memória permanente, ou seja, mantêm a sua transparência por um longo período de tempo após a tensão aplicada ser removida, apresentam maioritariamente uma morfologia *Polymer Ball* (Yamaguchi e Sato 1992). Após aquecer o dispositivo PDLC acima da temperatura nemática-isotrópica do cristal líquido, o efeito de memória é apagado.

O efeito de memória permanente pode ser observado em filmes de PDLC que contenham as diferentes fases do cristal líquido, nemática, colestérica e esméctica.

O efeito de memória permanente pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$\text{Efeito de Memória (\%)} = \frac{C - A}{B - A} \times 100\%$$

onde,

A – transmitância inicial do dispositivo (%)

B – transmitância do filme quando a tensão é aplicada (%)

C – transmitância depois de a tensão ser removida (%)

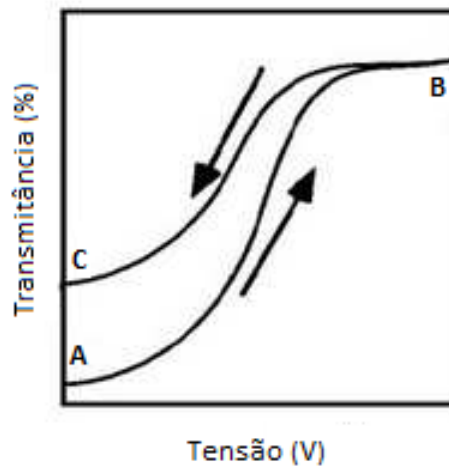


Figura 1-17 - Efeito de Memória Permanente (adaptado Drzaic 1995)

### 1.3 Aplicações de PDLC's

Os PDLC's apresentam uma vasta gama de aplicações que os faz diferenciar de outros dispositivos, devido às propriedades mecânicas e electro-ópticas dos dispositivos de PDLC. A aplicação de PDLC's requer no entanto alguns requisitos, como por exemplo, elevada transparência no estado transparente, tensões baixas de funcionamento e tempo reduzido para a mudança de estado opaco/transparente e o contrário.

Uma das aplicações de PDLC's é a construção de *Smart Windows* (janelas de transparência regulável).

As janelas de transparência regulável podem ser utilizadas em edifícios de escritórios de forma a proporcionar privacidade aos trabalhadores, mas também podem ser utilizadas em apartamentos habitacionais.

Na Figura 1-18, está demonstrado um exemplo de janelas de transparência regulável, onde estas passam de um estado opaco para um estado transparente após aplicação de tensão.



Figura 1-18 – Exemplo de uma *Smart Window*

No entanto, estes dispositivos exigem o gasto de energia não só para alterar a transparência do estado inicial OFF para o estado ON, como também para se manter no estado ON. Os PDLC's com efeito de memória permanente apresentam uma maior vantagem no que diz respeito a gastos energéticos, visto que só necessitam de energia para passar do estado OFF para o estado ON, não exigindo energia para manter o estado ON, requerendo apenas uma pequena quantidade de calor para voltarem de novo ao estado inicial.

Uma aplicação possível para os PDLC's com efeito de memória permanente é a sua utilização em sistemas de *write-read-erase* (escrever-ler-apagar), onde são necessários dois estados termodinamicamente estáveis, intermutáveis através de uma reacção totalmente reversível. De facto é possível escrever informação num dado dispositivo como o que está apresentado na figura seguinte, onde está representado um conjunto de 16 pixéis, onde cada um deles pode apresentar duas configurações distintas (0 ou 1), onde o 0 indica estado opaco e o 1 estado transparente. A informação pode ser escrita através de um estímulo eléctrico, aplicada independentemente a cada pixel. A informação pode ser lida através de um laser, e após a leitura é possível voltar ao estado inicial bastando aplicar calor a um pixel escolhido ou ao conjunto dos pixéis.

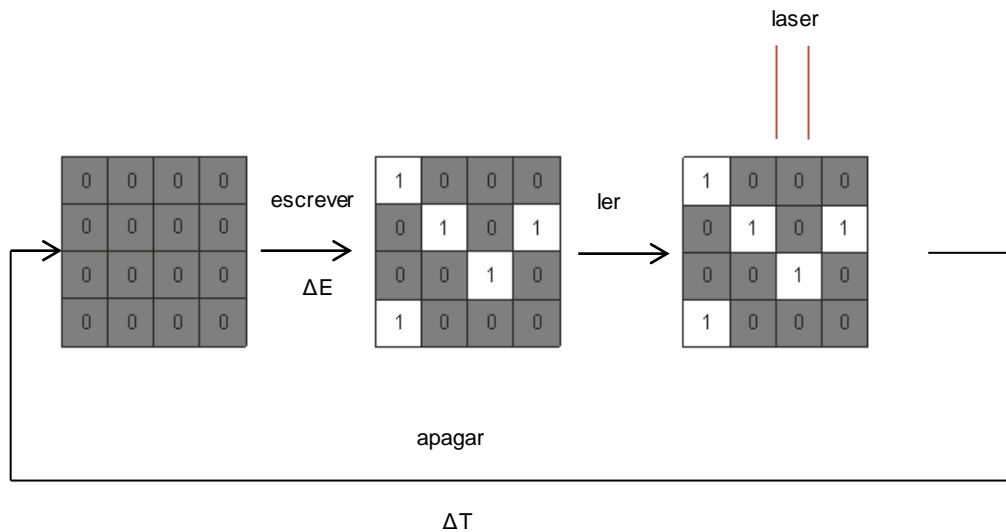




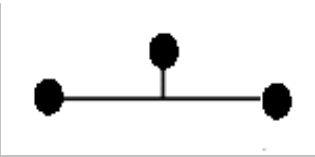
Figura 1-19 – Esquema representativo da escrita digital

## 1.4 Efeito da Reticulação no Desempenho de PDLC's

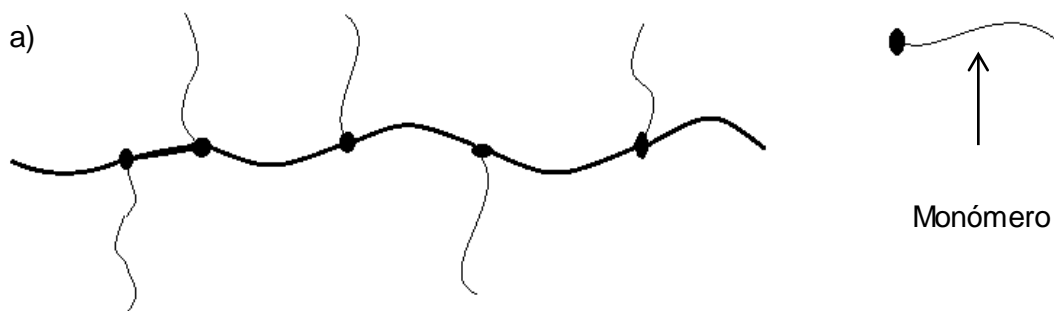
O trabalho experimental é sobre o efeito da reticulação no desempenho de PDLC's. A reticulação é um processo que ocorre quando cadeias lineares ou ramificadas são interligadas através de ligações covalentes, ou seja, ligações entre moléculas de modo a produzir polímeros com alto peso molecular.

É importante saber de que forma a reticulação influencia a morfologia e o desempenho electro-óptico de filmes de PDLC.

Tabela 1-2 – As diferentes estruturas dos monómeros utilizados no trabalho experimental

Funcionalidade	Estrutura
Mono	
Di	
Tri	

De acordo com a Tabela 1-2, nota-se que o monómero monofuncional só apresenta um local de propagação da polimerização, o que poderá dar origem a um polímero com uma estrutura longa e pouco densa (ver Figura 1-20 a)). O monómero difuncional já apresenta dois locais de propagação da polimerização, ou seja, o polímero formado pode apresentar uma estrutura mais fechada (ver Figura 1-20 b)) do que a estrutura do polímero proveniente do monómero monofuncional. O monómero trifuncional apresenta três locais de propagação da polimerização, que poderá dar origem a um polímero com uma estrutura mais compacta, mais densa (ver Figura 1-20 c)) do que os polímeros provenientes dos monómeros mono e difuncionais.



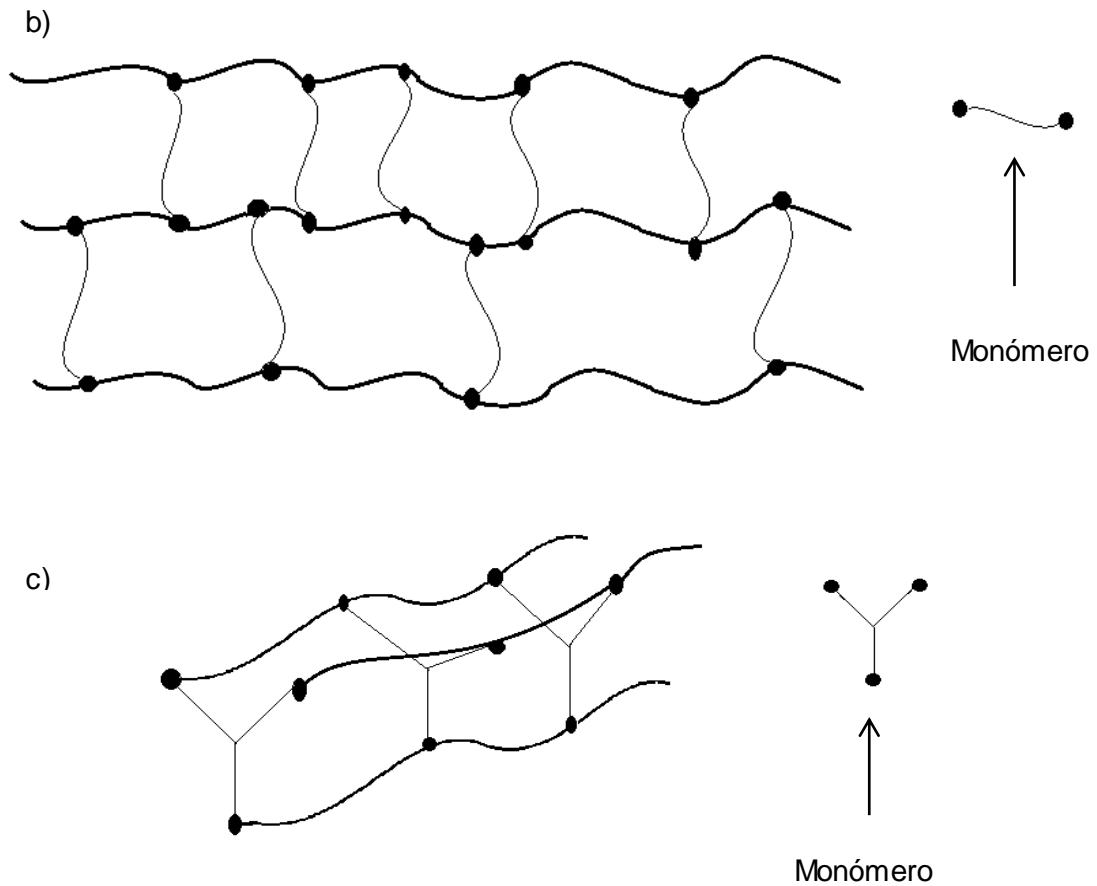


Figura 1-20 – Esquema das estruturas possíveis após a polimerização

Na Figura 1-20 está representado um esquema que ilustra as possíveis estruturas após a polimerização, onde é bem explícito que a estrutura do polímero trifuncional é muito mais reticulada do que a estrutura do polímero mono e difuncional. Durante a polimerização, numa estrutura como a do trifuncional, as zonas disponíveis para a formação de microdomínios de cristal líquido têm uma menor dimensão do que numa estrutura menos reticulada, como por exemplo a estrutura do monofuncional.



## 2. Parte Experimental

Neste capítulo serão descritos os materiais, as técnicas e os métodos de análise utilizados na realização deste trabalho.

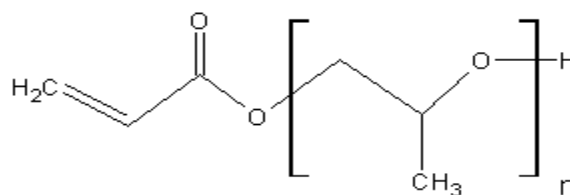
### 2.1 Materiais

Neste capítulo vamos focar-nos nos componentes utilizados na preparação dos PDLC's, tais como: os monómeros, os iniciadores e o cristal líquido. Também vai ser feita referência às células usadas como suporte para a preparação dos PDLC's.

#### 2.1.1 Monómeros

Os compostos abaixo apresentados correspondem aos monómeros utilizados neste trabalho experimental. Os monómeros quando adquiridos contêm inibidores, que têm como função impedir a auto-polimerização. Como os monómeros em laboratório são usados sem inibidor, logo antes da sua utilização são passados por uma coluna que vai remover os inibidores.

- Acrilato de Polipropilenoglicol

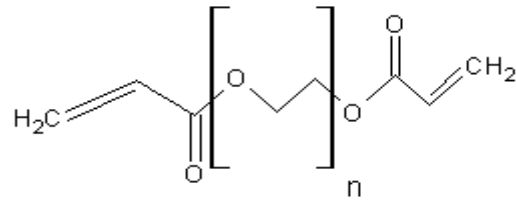


$$M_n = 475$$

$$n \approx 7$$

**Figura 2-1** - Estrutura Molecular do Acrilato de Polipropilenoglicol (Sigma Aldrich®)

- Diacrilato de Polietilenoglicol

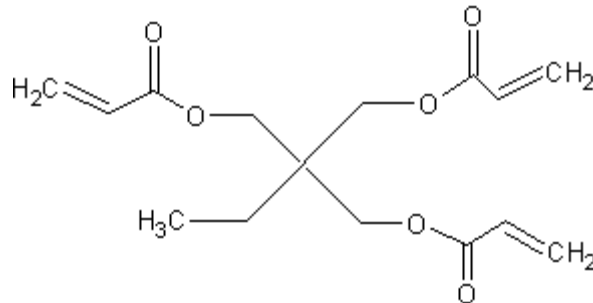


$M_n = 700$

$n \approx 13$

**Figura 2-2** – Estrutura Molecular do Diacrilato de Polietilenoglicol (Sigma Aldrich®)

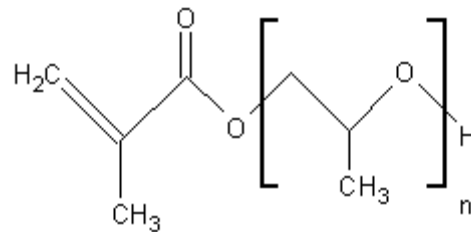
- Triacrilato de Trimetilolpropano



$M_w = 296,32 \text{ g.mol}^{-1}$

**Figura 2-3** – Estrutura Molecular do Triacrilato de Trimetilolpropano (Sigma Aldrich®)

- Metacrilato de Polipropilenoglicol

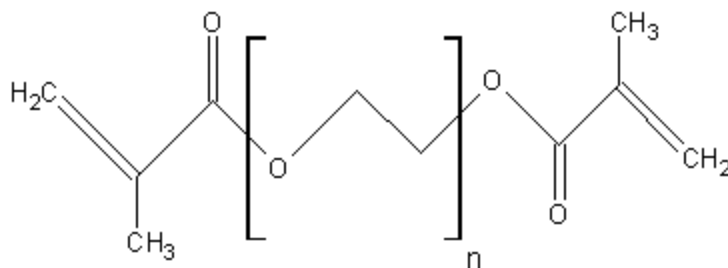


Mn = 375

n ≈ 5

Figura 2-4 – Estrutura Molecular do Metacrilato de Polipropilenoglicol (Sigma Aldrich®)

- Dimetacrilato de Polietilenoglicol

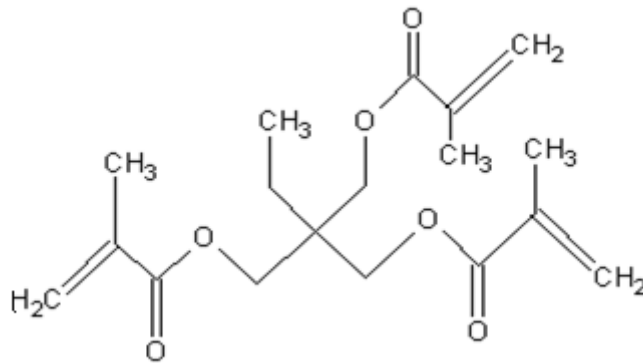


Mn = 875

n ≈ 16

Figura 2-5 – Estrutura Molecular do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (Sigma Aldrich®)

- Trimetacrilato de Trimetilolpropano



$$M_w = 338 \text{ g.mol}^{-1}$$

Figura 2-6 - Estrutura Molecular do Trimetacrilato de Trimetilolpropano (Sigma Aldrich®)

### 2.1.2 Cristal Líquido (E7)

O cristal líquido utilizado neste trabalho experimental é o E7, este composto pode ser adquirido comercialmente através da empresa Merck®. O E7 é uma mistura com diferentes proporções de três moléculas de cianobifenilo (51% de 5CB, 25% de 7CB e 16% de 8OCB) e de uma molécula de cianotrifenilo (8% de 5CT).

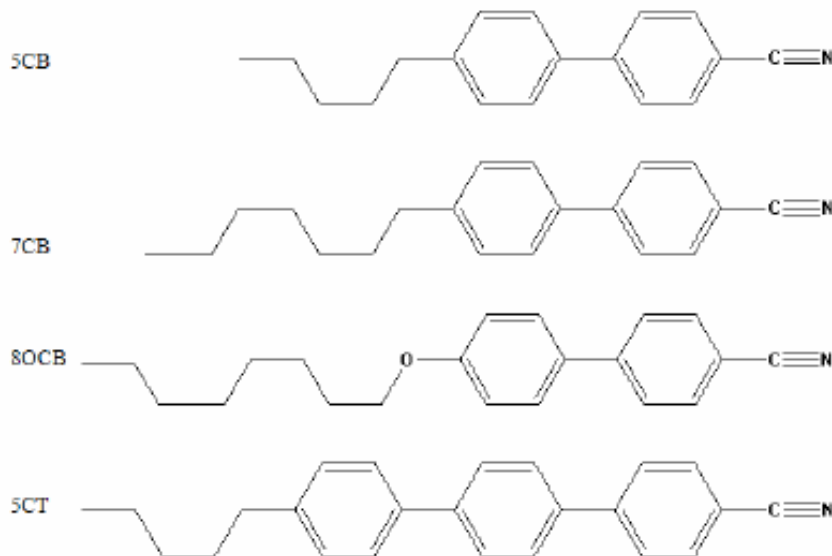


Figura 2-7 - Estrutura do cristal líquido E7, da Merck (Brás et al 2005)

O E7 exibe uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-62^\circ\text{C}$  (Bedjaoui, 2004) e uma temperatura de transição nemático-isotrópico ( $T_{N-I}$ ) de  $58^\circ\text{C}$ , este valor é fornecido pela empresa Merck®.

### 2.1.3 Iniciadores

A polimerização inicia-se geralmente através do uso de agentes capazes de formar radicais livres, que são denominados de iniciadores de polimerização. Estes agentes decompõem-se na presença de energia, quer esta seja sob a forma de calor ou de luz.

Durante o trabalho experimental foram usados dois iniciadores, um térmico (AIBN) e outro fotoquímico (XDT).

- AIBN

O iniciador térmico utilizado é o 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN), este composto pode ser adquirido comercialmente através da Fluka®. Este iniciador na presença de calor decompõe-se em dois radicais e em azoto. Os dois radicais livres vão dar origem à reacção de polimerização. A temperatura à qual os dois radicais se formam é aos  $64^\circ\text{C}$ .

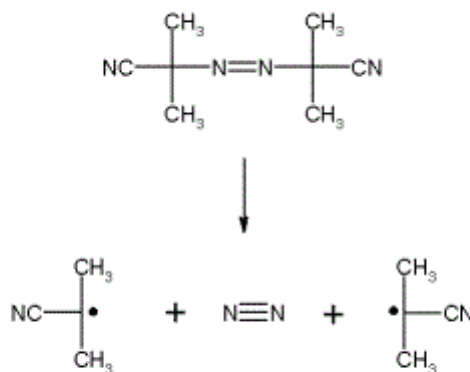


Figura 2-8 - Estrutura inicial do AIBN e a respectiva decomposição

▪ XDT

O iniciador fotoquímico utilizado é o bis (N,N-dietilditiocarbamato) de p-xileno (XDT).

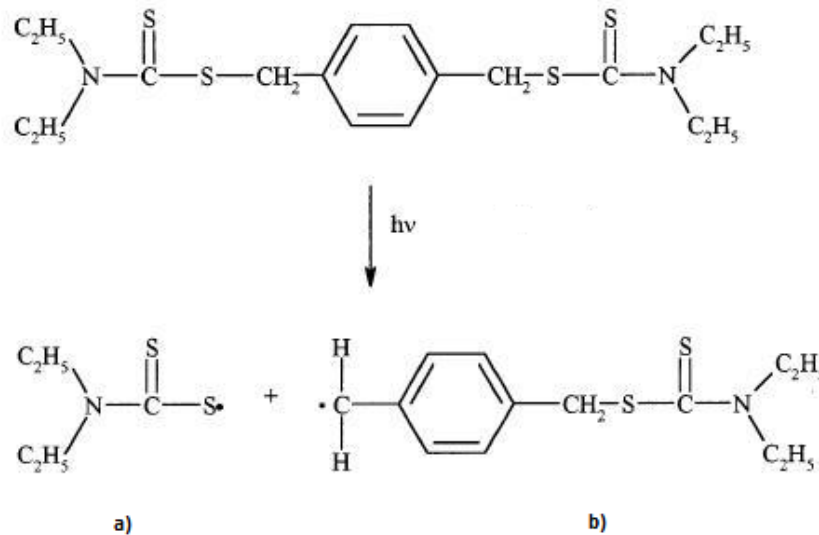


Figura 2-9 - Estrutura molecular do XDT e a respectiva decomposição

Quando a molécula de XDT é submetida a radiação ultravioleta, produz um radical de carbono (b) e um radical de ditiocarbamilo (a), este último contém enxofre e é um radical estável e relativamente inerte. Por isso quando se inicia a polimerização, os radicais de carbono vão se ligar às ligações  $\text{C}=\text{C}$  do monómero, que vai provocar a propagação da polimerização, por outro lado os restantes radicais formados vão retardar a polimerização. Durante a polimerização, existe a formação de uma rede polimérica que vai provocar um aumento da viscosidade do meio, restringindo a propagação dos radicais livres de carbono, que vai dar origem a uma diminuição da velocidade de polimerização, e conseqüentemente o seu fim (Kannurpatti et al 1997). Esta polimerização é designada por “living polymerization”. O XDT é sintetizado no laboratório onde foi realizado o trabalho experimental.

### 2.1.4 Células

As células utilizadas como suporte para os filmes de PDLC para a aplicação de um campo eléctrico externo são constituídas por um vidro coberto por uma camada fina de óxido condutor de índio e de estanho (ITO). Estas células são adquiridas comercialmente à Instec.Inc<sup>®</sup>.

Tabela 2-1 - Características das células de ITO (Inc s.d.)

Tipo	Área (mm)	Espaçamento (µm)	Resistência ( $\Omega/\square$ )
Alinhamento	5 X 5	5	100
Homogéneo anti-			
paralelo			

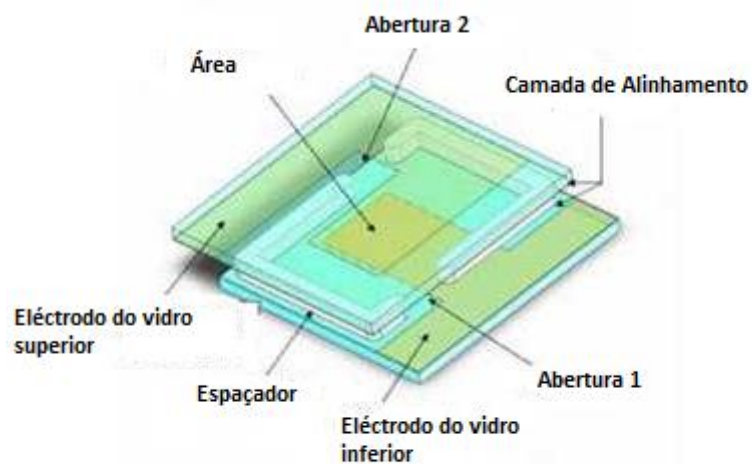


Figura 2-10 - Esquema de uma célula de ITO

## 2.2 Técnicas Utilizadas

### 2.2.1 Preparação de Dispositivos de PDLC

Os dispositivos de PDLC são constituídos a partir de uma amostra que contém monómero, cristal líquido e iniciador. Esta amostra é pesada numa balança RADWAG com as seguintes características (max= 120 g, d= 0,1 mg).

O monómero e o cristal líquido são colocados num *ependorf* à temperatura ambiente e misturados num *Vortex* até se obter uma mistura homogénea que contém uma proporção de 30:70 em peso, respectivamente, esta mistura ainda contém 1% de iniciador, esta percentagem é em relação ao peso do monómero.

A mistura é introduzida por capilaridade numa célula de ITO com uma área de 5x5 mm e com 20 µm de espessura e polimerizada térmica e fotoquimicamente, formando-se assim o dispositivo de PDLC.

### 2.2.2 Polimerização

A polimerização consiste na união de moléculas de um determinado monómero com o intuito de formar um novo composto, denominado de polímero, cujo peso molecular é superior ao do monómero. No presente trabalho todas as polimerizações, tanto térmica como fotoquímica, foram baseadas na polimerização radicalar.

Este tipo de polimerização tem três etapas principais: a iniciação (a formação do radical), a propagação (a sucessiva adição de monómero ao radical) e a terminação (a reacção dos dois radicais de forma a produzir um polímero não reactivo) (Colombani 1997), segundo 1.2 atrás.

- Polimerização Térmica

Na polimerização térmica, usa-se o AIBN, como iniciador. A amostra é introduzida numa estufa construída para o efeito, e é aquecida até ao monómero presente na amostra polimerizar. A temperatura usada para a polimerização térmica é de 74°C.

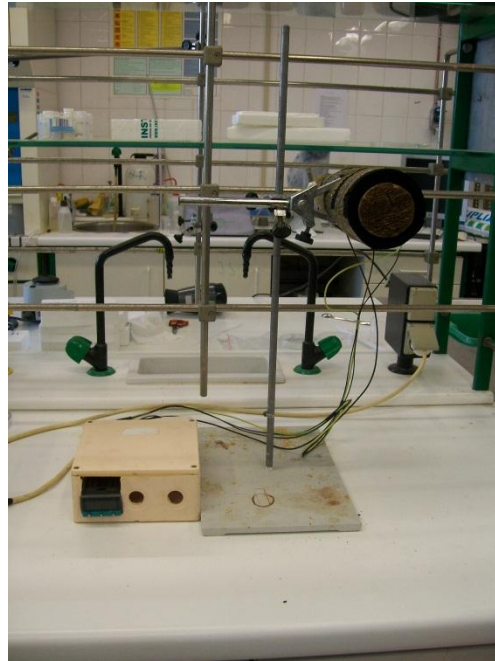


Figura 2-11 – Estufa utilizada na polimerização térmica

#### ▪ Polimerização Fotoquímica

Na polimerização fotoquímica, usa-se o XDT, como iniciador. A amostra é irradiada com luz ultra-violeta monocromática com um comprimento de onda de 366 nm.

A polimerização fotoquímica ocorre num equipamento Oriel 60115, com uma lâmpada de 100 W, alimentada por uma fonte Oriel 68800. O tempo de polimerização é programado num controlador em segundos. A lâmpada possui um sistema de refrigeração que é composto por um sistema de água e uma ventoinha. A luz emitida é seleccionada através dos seguintes filtros:

- ✓ Um filtro de água que absorve comprimentos de onda superiores a 2800 nm;
- ✓ Um filtro de vidro que absorve comprimentos de onda inferiores a 300 nm;
- ✓ Um filtro BG3 que transmite comprimentos de onda entre 250 e 500 nm;
- ✓ Um filtro que transmite comprimentos de onda entre 360 e 370 nm.



Figura 2-12 – Montagem utilizada para a polimerização fotoquímica

onde,

- 1 – Suporte
- 2 – Controlador de Tempo
- 3 – Lâmpada
- 4 – Fonte de Alimentação
- 5 – Filtros
- 6 – Ventoinha
- 7 – Circuito de Água Fria

De forma a determinar o número de fótons emitidos pela lâmpada e absorvidos pela amostra, usa-se um processo químico denominado por actinometria química (ver Anexo I).

Através da actinometria química, é feito o cálculo da intensidade da radiação. Este valor é calculado através da seguinte equação:

$$I_0^\lambda = F^\lambda \times \frac{\Delta A^{510}}{\Delta t} N. h. v. min^{-1}$$

onde,  $F^\lambda = 2,775 \times 10^{-6}$  para um comprimento de onda de 366 nm.

Através deste cálculo, determinou-se que a lâmpada usada neste trabalho experimental emitia fótons com uma intensidade de  $4 \times 10^{-6}$  N.h.v.min<sup>-1</sup>.

## 2.3 Métodos de Análise

### 2.3.1 Espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared)

Os espectros obtidos por FTIR podem ser utilizados como uma “impressão digital” da amostra, pois pode conter informações sobre ligações químicas ou sobre a presença de determinadas estruturas moleculares. A espectroscopia de FTIR permite uma análise proveitosa para a caracterização de materiais orgânicos e de alguns materiais inorgânicos.

Esta técnica de espectroscopia foi desenvolvida para ultrapassar as limitações de outras técnicas de espectroscopia de infravermelho. A espectroscopia de FTIR permite medir todas as frequências de infravermelho ao mesmo tempo em vez de as medir individualmente o que faz com que o sinal seja medido muito rapidamente, geralmente na ordem do segundo. O sinal resultante destas medições é o interferograma (Nicolet 2001). A transformada de Fourier altera o interferograma no espectro de infravermelho. Todo este processo pode ser repetido inúmeras vezes, sendo o somatório de todos os ciclos efectuados o espectro final.

Os espectros foram analisados em um ATI Mattson / Unicam Genesis Series FTIR™.

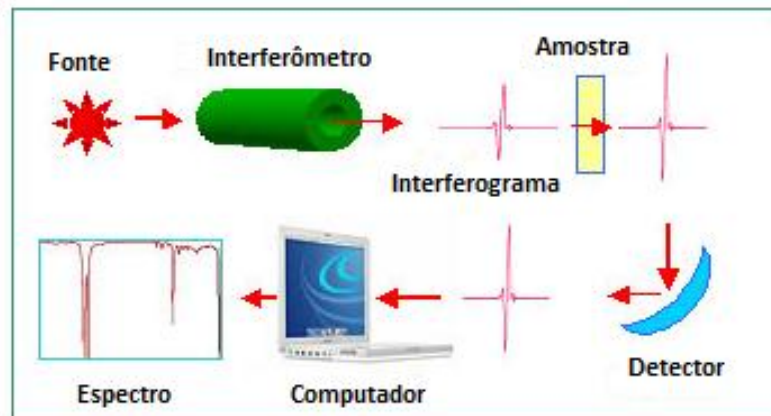


Figura 2-13 – Esquema do FTIR

- Preparação das amostras para FTIR

É colocada uma gota de amostra (99% de monómero e 1% de iniciador) entre dois discos de brometo de potássio, KBr. Dependendo do tipo de polimerização pretendida, a amostra é colocada na estufa a 74°C (polimerização térmica) ou colocada no suporte da montagem experimental do sistema de irradiação (ver Figura 2-12), durante um determinado tempo até a amostra polimerizar (polimerização fotoquímica). Estas amostras são analisadas por FTIR em intervalos de tempo.

A técnica de FTIR permite calcular a conversão da mistura homogênea de monómero e iniciador. Os cálculos para a conversão do monómero são efectuados através de uma relação entre os picos de absorção do espectro de infravermelho. O cálculo para conversão ( $\eta$ ) ao longo do tempo é dado por:

$$\eta = 1 - \frac{A^{C=C} A_0^{C=O}}{A_0^{C=C} A^{C=O}}$$

onde  $A^{C=C}$  é a absorvância lida a  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à ligação dupla carbono-carbono do grupo metacrilato do monómero e  $A^{C=O}$  é a absorvância lida a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à ligação dupla carbono-oxigénio do grupo carbonilo do monómero. A banda C=C irá diminuir de intensidade ao longo do tempo devido à polimerização, pois as ligações

duplas serão quebradas e as moléculas vão-se ligar umas às outras através de ligações simples formando assim a matriz polimérica.

A conversão é determinada através de uma aplicação do Microsoft Office Excel<sup>®</sup> desenvolvida para esse efeito.



Figura 2-14 – Espectroscopia de FTIR

### 2.3.2 Estudo Electro-Óptico

A tensão necessária a aplicar ao PDLC para este ter uma resposta electro-óptica é um dos parâmetros mais importantes para a caracterização dos PDLC's.

O estudo electro-óptico de um PDLC possibilita-nos determinar os parâmetros que quantificam a sua transmitância e a variação desta com a tensão aplicada ao dispositivo. A transmissão é determinada através da razão entre a intensidade do feixe luminoso depois de atravessar a amostra e a sua intensidade inicial. O estudo electro-óptico permite-nos também identificar quais os PDLC's que possuem histerese ou efeito de memória permanente.

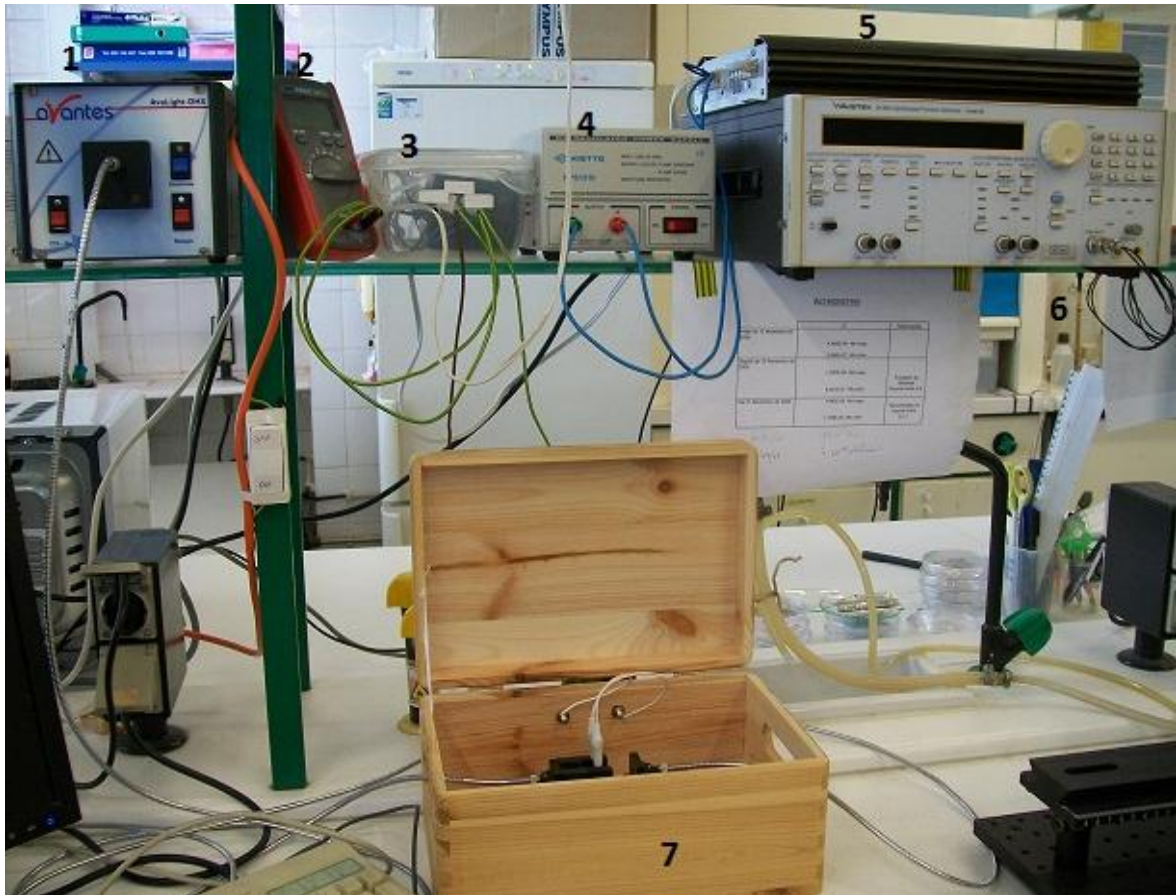


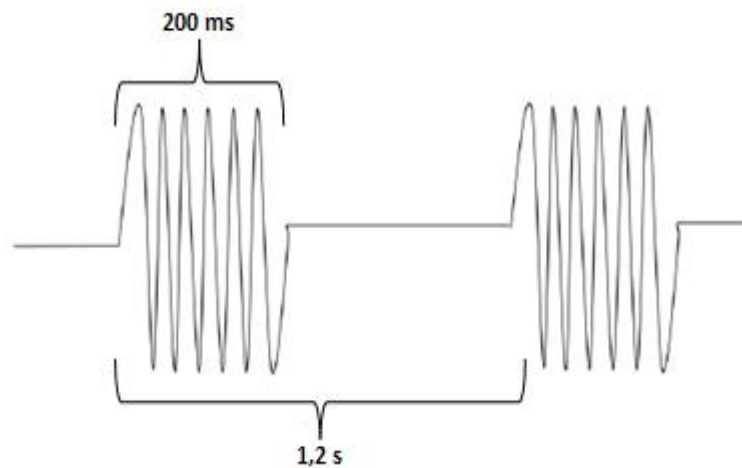
Figura 2-15 – Montagem para o Estudo Electro-Óptico

onde,

- 1 – *Housing*
- 2 – Multímetro
- 3 – Transformador e Resistências
- 4 – Fonte de Alimentação do Amplificador
- 5 – Amplificador
- 6 – Gerador de Sinais
- 7 – Porta Amostras

A parte óptica consiste num vector de díodos inserido no *Housing (Avalight-DHS)* que emite luz através de uma lâmpada de Halogénio com comprimentos de onda na gama do visível, sendo seleccionado o comprimento de onda de 633 nm, e um cabo de fibra óptica que transporta a luz até ao porta-amstras.

O pulso eléctrico é produzido através de um gerador de sinais (*Wavetek 20MHz Synthesized Function Generator Model 90*), que vai criar uma corrente alterna com uma amplitude entre 0 V e 27 V. O gerador está ligado a um transformador que está montado de modo inverso de maneira a ampliar a tensão até 24x. O gerador também está ligado a um amplificador (*Vtrek TP-430*). Uma resistência de 1  $\Omega$  têm o propósito de proteger o amplificador de curto-circuitos, enquanto uma resistência de 150 k $\Omega$  têm o objectivo de uniformizar a tensão. Todas as medidas foram realizadas a uma frequência de 1 KHz. A tensão aplicada é medida através de um multímetro e a forma da onda é observada através de um osciloscópio. O amplificador é alimentado através de uma fonte de alimentação (*Kiotto KPS 1310*).



**Figura 2-16** – Pulso eléctrico aplicado à amostra (adaptado Maiau 2009)

O estudo é dividido em três ciclos, que correspondem a 1/3, 2/3 e 3/3 da tensão máxima aplicada (400 V). Cada ciclo é constituído por 35 pontos experimentais e cada ponto é feito em 1,2 s. O pulso é aplicado à amostra 10 ms após activado e tem a duração de 200 ms.

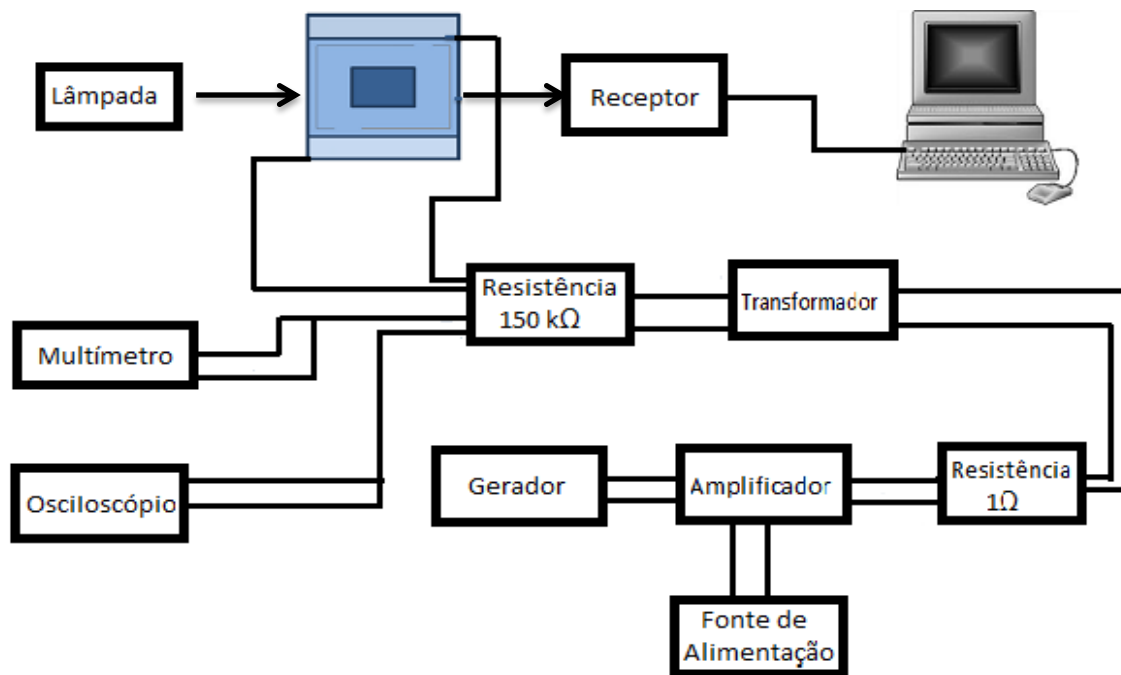


Figura 2-17 – Esquema do dispositivo de medida de propriedades electro-ópticas

### 2.3.3 Microscopia de Luz Polarizada (POM)

O microscópio de luz polarizada é um equipamento muito utilizado para estudar a morfologia de materiais birrefringentes. O microscópio é equipado com dois filtros polarizadores, um polarizador no percurso do feixe da luz antes de atingir a amostra e um analisador no tubo entre a objectiva e a ocular. Os polarizadores têm de ser rotativos e planares, ou seja, dispositivos que transmitem selectivamente a luz polarizada num plano específico. Quando os polarizadores se encontram alinhados, o analisador transmite a luz proveniente do polarizador, mas se os polarizadores se encontrarem cruzados, o analisador não transmite a luz proveniente do polarizador, se a amostra não desviar o plano da luz.

Durante o trabalho experimental foi observado através do microscópio de luz polarizada, o cristal líquido, E7 assim como o PDLC antes e depois da polimerização.

A mistura homogénea de monómero e E7 é considerada isotrópica, por isso quando é observada com polarizadores cruzados, reparamos que a imagem é escura, isto acontece

porque o E7 está orientado em todas as direcções, entre as quais a direcção de um dos polarizadores.



**Figura 2-18** – Microscopia de Luz Polarizada

Sendo o E7 um cristal líquido, quando é observado, com os polarizadores cruzados, exhibe uma imagem com zonas claras e escuras, onde as zonas claras significam que a molécula de E7 não está orientada segundo nenhum polarizador, por outro lado, as zonas escuras significam que a molécula de E7 está orientada segundo um dos polarizadores.

Estas observações foram realizadas num microscópio Olympus BH-2 e as fotografias obtidas por uma câmara Olympus Carmedia C-5060 incorporada na ocular do microscópio.

### 2.3.4 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Estes microscópios utilizam um feixe energético de electrões para analisar as amostras numa escala muito fina. A imagem obtida por SEM dá-nos a possibilidade de estudar a estrutura da matriz do polímero através de imagens da textura interna da amostra e possibilita a avaliação da dimensão dos espaços criados pelo cristal líquido.

Estes estudos foram realizados no Departamento de Mecânica do Instituto Superior Técnico no microscópio electrónico de varrimento da marca Hitachi S-2400.

- Preparação das amostras para SEM

As amostras foram preparadas em células de ITO de 20  $\mu\text{m}$ . Para se conseguir uma amostra representativa da morfologia, as células foram cortadas com um cortador de vidro. De seguida as amostras são imersas em diclorometano para remover o cristal líquido. Depois de removido o cristal líquido, as amostras são colocadas em discos de alumínio e são revestidas por uma camada de ouro com uma espessura de 3 a 6  $\text{\AA}$ .

### 3. Resultados Experimentais e Discussão

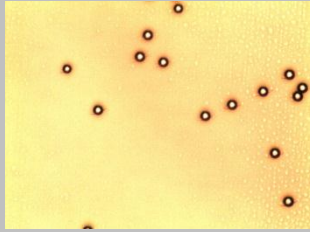
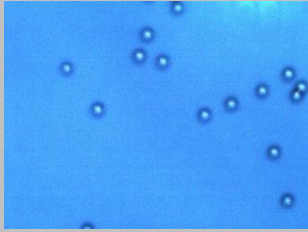
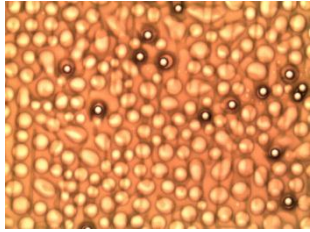
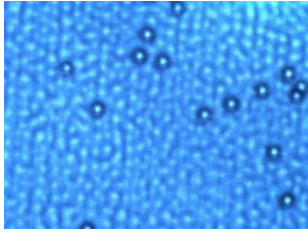
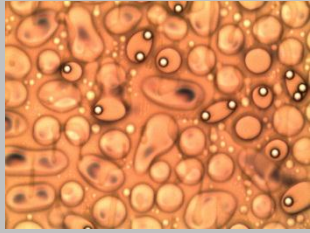
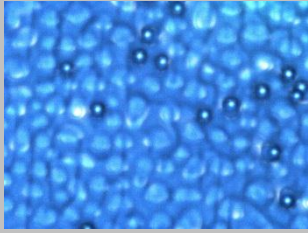
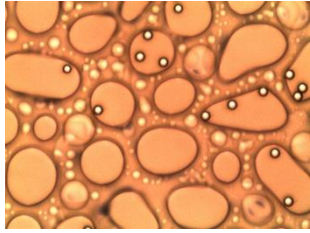
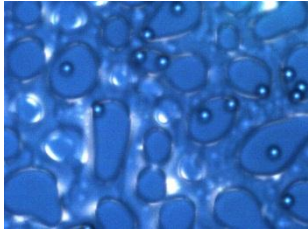
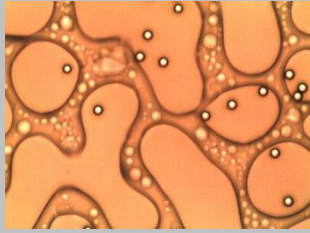
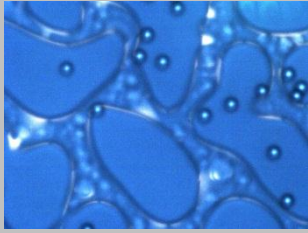
#### 3.1 Temperatura de Transição Nemático-Isotrópica

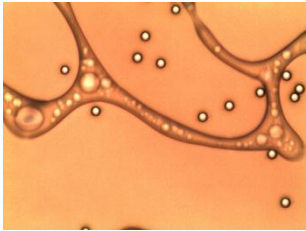
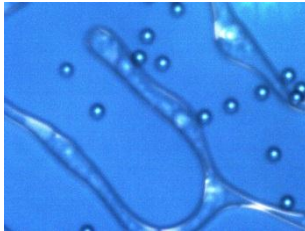
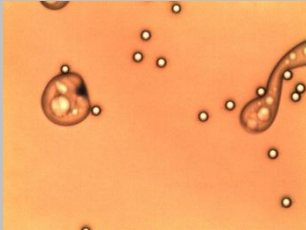
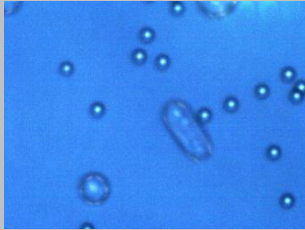
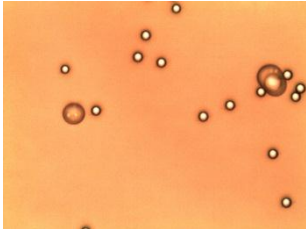
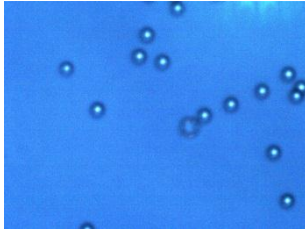
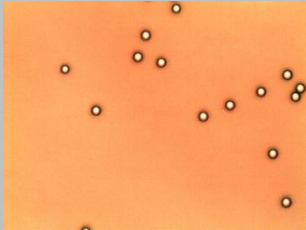
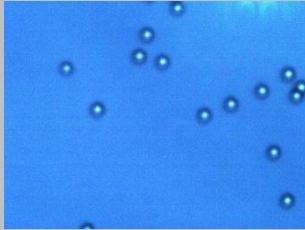
Antes do estudo do efeito da reticulação no desempenho dos PDLC's, determinou-se a temperatura de transição nemático-isotrópica do cristal líquido E7. As seguintes fotos foram tiradas por POM e com o auxílio de uma platina Mettler FP9 acoplado ao microscópio óptico de luz polarizada, fez-se um varrimento de temperatura de 56,1°C a 59°C à velocidade de 1°C/min. As fotografias foram obtidas com polarizadores alinhados e com polarizadores cruzados.

O valor de temperatura de transição nemático-isotrópica segundo a Merck® é de 58°C, como se pode observar na Tabela 3-1, a temperatura obtida experimentalmente situa-se entre os 56,1 e os 58,6°C, centrada em 57,5°C.

Através da determinação da temperatura de transição nemático-isotrópica temos que o cristal líquido se encontra na fase nemática numa gama de temperaturas entre -62°C – 57,5°C. Fora desta gama de temperaturas o cristal líquido comporta-se como líquido isotrópico, perdendo as propriedades que caracterizam os cristais líquidos.

Tabela 3-1 – Temperatura de Transição Nemático-Isotrópica

Temperatura (°C)	Polarizadores Alinhados	Polarizadores Cruzados
56,1		
56,3 Transição Nemático-Isotrópica		
56,6		
56,9		
57,2		

57,6		
58,1		
58,6		
59,0		

Foi igualmente determinada a temperatura de transição nemático-isotrópica dos diferentes componentes que constituem o cristal líquido E7. Na Tabela 3-2 estão apresentados os valores determinados e as temperaturas que estão descritas na literatura.

Tabela 3-2 – Temperaturas de Transição Nemático-Isotrópica dos componentes do E7

Molécula	T <sub>N-I</sub> experimental (°C)	T <sub>N-I</sub> (°C) (Bedjaoui)
5CB	35,5	35,3
7CB	43,1	42,8
8OCB	81,1	81
5CT	239,8	240

## 3.2 Polimerização

### 3.2.1 Polimerização Térmica

O estudo térmico foi realizado à temperatura de 74°C, com seis diferentes misturas. Três das misturas contêm acrilato e iniciador e as restantes misturas contêm metacrilatos e iniciador.

- Acrilatos

Os resultados seguintes referem-se à polimerização térmica de acrilatos (MA, DA e TA), e a respectiva conversão de polimerização. A polimerização foi seguida através de espectroscopia FTIR e após a obtenção do espectro, a conversão foi calculada através de uma aplicação no Office Excel<sup>®</sup> desenvolvida para este efeito.

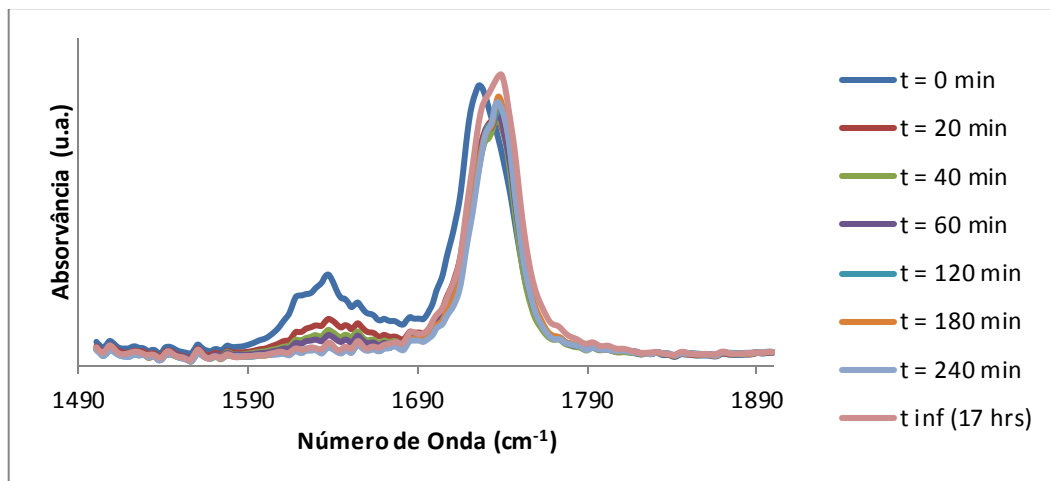


Figura 3-1 – Espectro de FTIR do MA (1% AIBN)

Quando a polimerização ocorre, observa-se a diminuição da banda C=C, situada nos 1637 cm<sup>-1</sup>. Como é possível observar através da Figura 3-1, a banda C=C diminui ao longo do tempo. A banda C=O situada nos 1726 cm<sup>-1</sup> apresenta algumas alterações ao longo da polimerização, isto acontece porque durante a polimerização, os grupos C=O vão ter vizinhanças diferentes que vão dar origem a bandas situadas em diferentes números de onda.

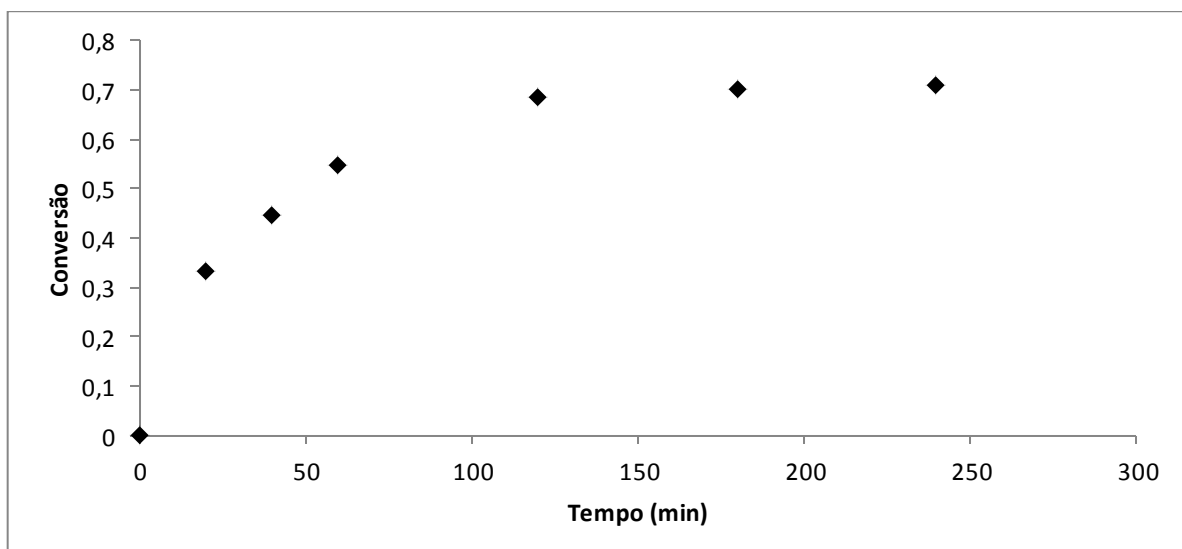


Figura 3-2 – Conversão do MA (1% AIBN)

Através da Figura 3-2, verifica-se que o monómero apresenta uma conversão de polimerização de 70% e demora cerca de 2 horas a atingir essa conversão.

Na Tabela 3-3 estão representados os valores das conversões de polimerização dos acrilatos e respectivos tempos de polimerização.

**Tabela 3-3** – Conversão e tempos de polimerização dos acrilatos (polimerização térmica)

Monómero	Conversão (%)	Tempo (min)
MA	70	120
DA	74	100
TA	42	100

No Anexo II estão representados os espectros e os gráficos da conversão do DA e do TA.

- Metacrilatos

Os resultados seguintes referem-se à polimerização térmica de metacrilatos (MM, DM e TM), e a respectiva conversão de polimerização. A polimerização foi seguida de forma semelhante à polimerização térmica dos acrilatos.

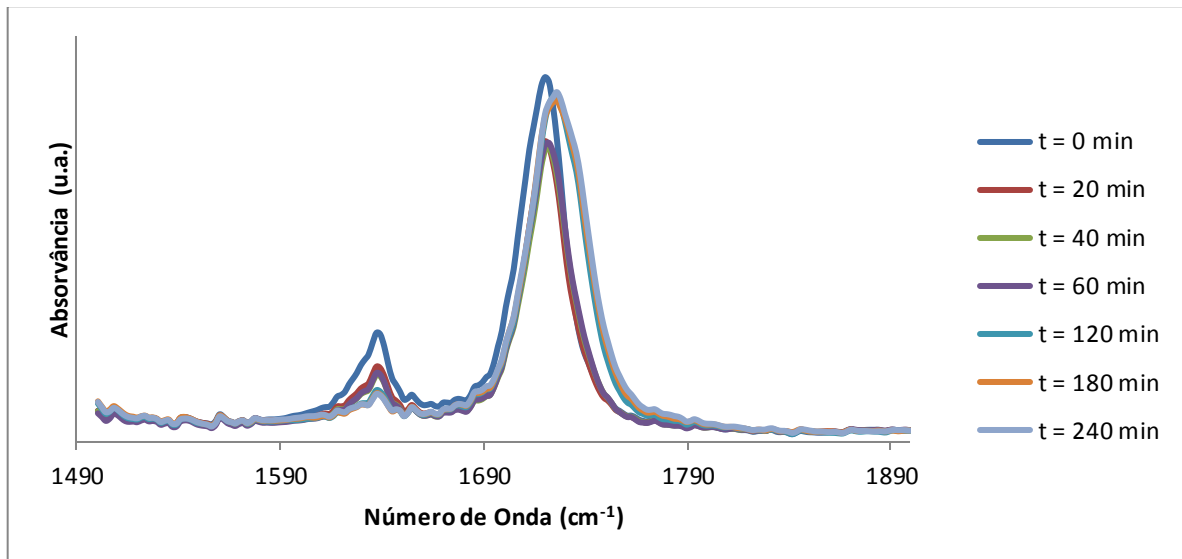


Figura 3-3 – Espectro FTIR do MM (1% AIBN)

Quando a polimerização ocorre, observa-se a diminuição da banda C=C, situada nos 1637 cm<sup>-1</sup>. Como é possível observar através da Figura 3-3, a banda C=C diminui ao longo do tempo. A banda C=O situada nos 1720 cm<sup>-1</sup>, a análise do espectro FTIR é semelhante à análise realizada para o MA (1% AIBN).

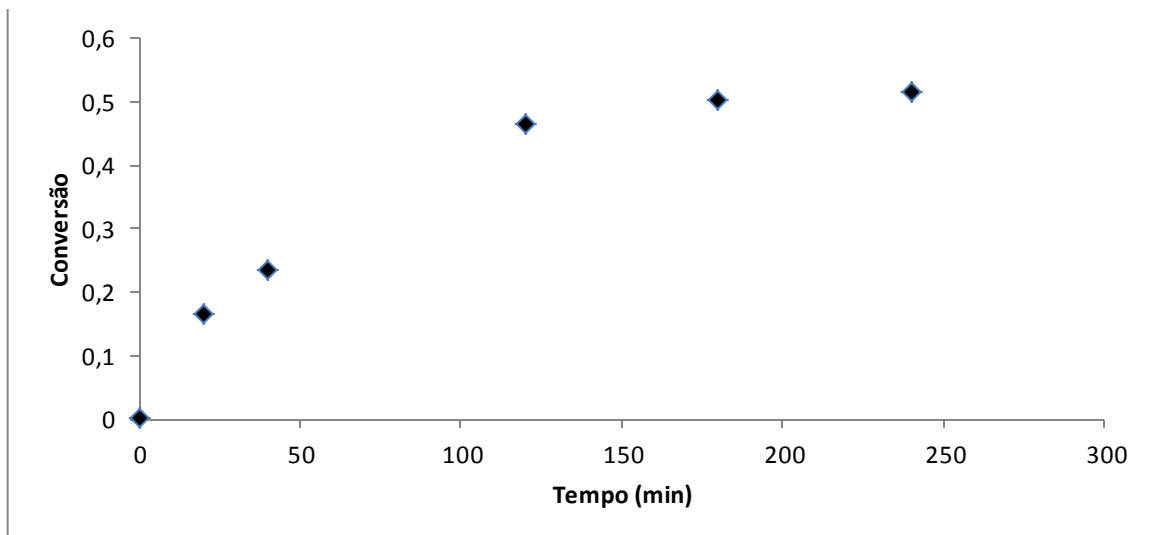


Figura 3-4 – Conversão do MM (1% AIBN)

Através da Figura 3-4, verifica-se que o monómero apresenta uma conversão de polimerização de 50% e demora cerca de três horas a atingir essa conversão.

Na Tabela 3-4 estão representados os valores da conversão de polimerização e respectivos tempos de polimerização para os metacrilatos.

**Tabela 3-4** - Conversão e tempos de polimerização dos metacrilatos (polimerização térmica)

Monómero	Conversão (%)	Tempo (min)
MM	50	180
DM	82	180
TM	42	180

Os espectros FTIR e respectivos gráficos da conversão de polimerização do DM e do TM encontram-se no Anexo II.

### 3.2.2. Polimerização Fotoquímica

A polimerização foi realizada fotoquimicamente com uma radiação UV de intensidade  $4 \times 10^{-6}$  Nhv/min. Para este estudo foram utilizados seis monómeros, três acrilatos e três metacrilatos.

- Acrilatos

Os resultados seguintes referem-se à polimerização fotoquímica de acrilatos (MA, DA e TA), e a respectiva conversão de polimerização. A polimerização fotoquímica foi seguida por espectroscopia FTIR e após a obtenção do espectro é possível calcular a conversão de polimerização e o tempo para que a polimerização ocorra de forma igual como se tratou a polimerização térmica.

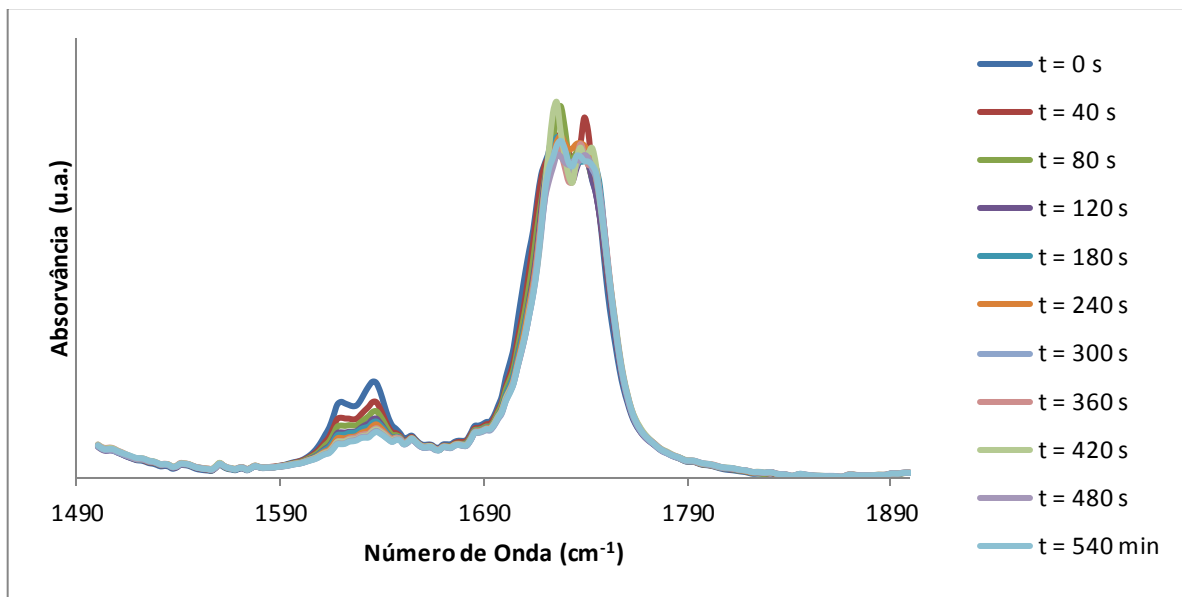


Figura 3-5 – Espectro FTIR do MA (1% XDT)

Quando a polimerização ocorre, observa-se a diminuição da banda C=C, situada nos  $1635 \text{ cm}^{-1}$ . Como é possível observar através da Figura 3-5, a banda C=C diminui ao longo do tempo. A banda C=O situada nos  $1726 \text{ cm}^{-1}$  mantém a sua intensidade ao longo da polimerização, no entanto aparece um segundo pico. Durante a polimerização, vão se criar grupos C=O com diferentes vizinhanças, que vão dar origem a um segundo pico.

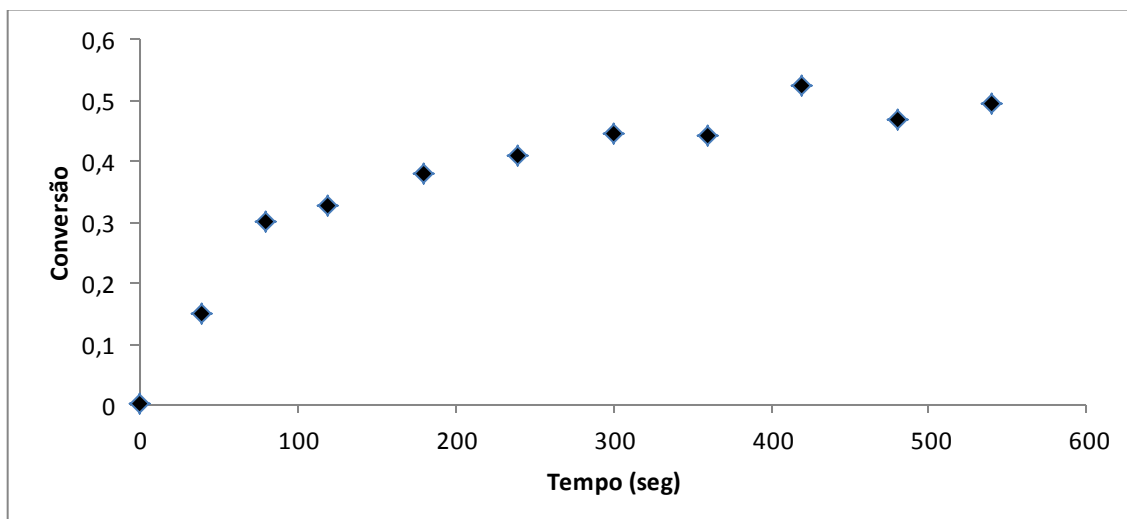


Figura 3-6 – Conversão do MA (1% XDT)

Através da Figura 3-6, verifica-se que o monómero apresenta uma conversão de polimerização de 48% e demora cerca de 9 minutos a atingir essa conversão.

Na Tabela 3-5 estão representados os valores da conversão de polimerização e respectivos tempos de polimerização.

**Tabela 3-5** - Conversão e tempos de polimerização dos acrilatos (polimerização fotoquímica)

Monómero	Conversão (%)	Tempo (min)
MA	48	9
DA	54	6
TA	45	8

Os espectros FTIR e os gráficos de conversão de polimerização do DA e do TA encontram-se no Anexo II.

- Metacrilatos

Os resultados seguintes referem-se à polimerização fotoquímica de metacrilatos (MM, DM e TM), e a respectiva conversão de polimerização. A polimerização foi tratada de forma semelhante à polimerização fotoquímica dos acrilatos.

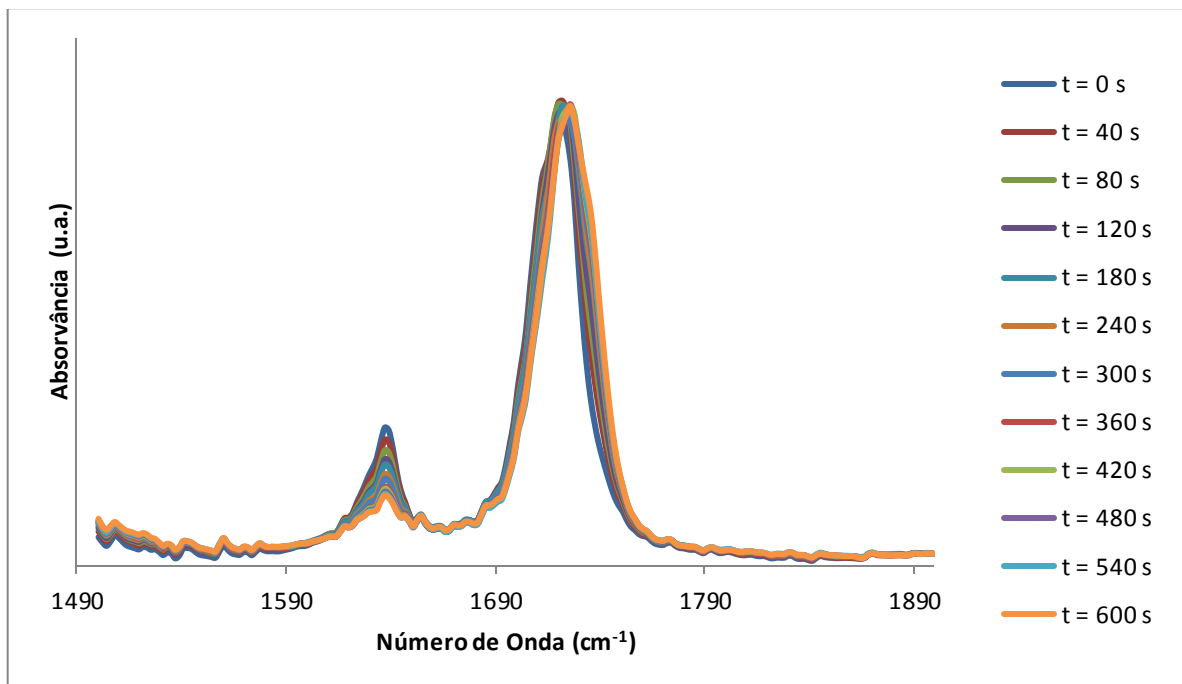


Figura 3-7 – Espectro FTIR do MM (1% XDT)

Quando a polimerização ocorre, observa-se a diminuição da banda C=C, situada nos  $1637 \text{ cm}^{-1}$ . Como é possível observar através da Figura 3-7, a banda C=C diminui ao longo do tempo. A banda C=O situada nos  $1722 \text{ cm}^{-1}$  ao longo do tempo não apresenta alterações relevantes, que é o comportamento esperado ao longo da polimerização.

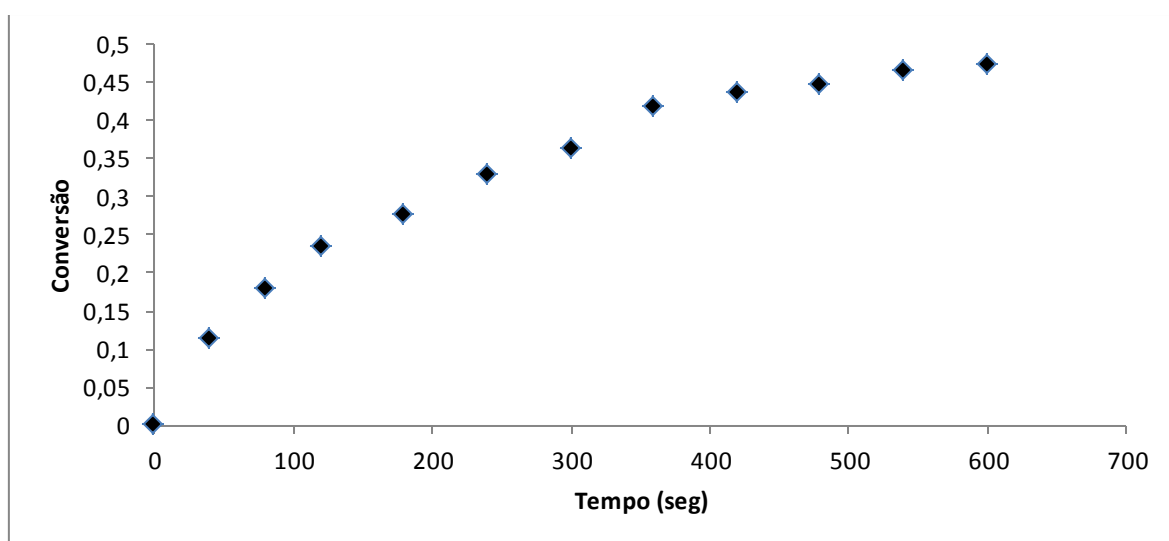


Figura 3-8 – Conversão do MM (1% XDT)

Através da Figura 3-8, verifica-se que o monómero apresenta uma conversão de polimerização de 47% e demora cerca de 9 minutos a atingir essa conversão.

Na Tabela 3-6 estão representados os valores da conversão de polimerização e respectivos tempos de polimerização.

**Tabela 3-6** - Conversão e tempos de polimerização dos metacrilatos (polimerização fotoquímica)

Monómero	Conversão (%)	Tempo (min)
MM	47	9
DM	58	5
TM	38	5

Os espectros FTIR e os gráficos de conversão de polimerização do DM e do TM encontram-se no Anexo II.

Através dos resultados obtidos, é possível concluir que tanto na polimerização térmica como na fotoquímica, os monómeros DA e DM apresentam os valores de conversão mais elevados. Também se pode observar que as conversões durante a polimerização fotoquímica são mais baixas que durante a polimerização térmica, estes resultados podem ser justificados pelo facto que durante a polimerização fotoquímica a luz só incide numa zona da amostra, enquanto na polimerização térmica o calor incide em toda a amostra. Apesar de na polimerização fotoquímica apresentar os valores mais baixos de conversão, demoram menos tempo a alcançar esses valores comparando com os tempos de polimerização durante a polimerização térmica.

Também foram determinados os valores das viscosidades dos monómeros utilizados no trabalho experimental. O propósito da determinação destes valores era para ver se a viscosidade dos monómeros poderia influenciar a conversão da polimerização. Os valores da viscosidade foram determinados no Departamento de Materiais da FCT-UNL, através das medidas de estado estacionário da viscosidade para diferentes taxas de corte. Esses valores estão apresentados na tabela seguinte.

Tabela 3-7 – Viscosidades dos monómeros utilizados no trabalho experimental

Monómero	Viscosidade (mPa.s)
MA	101
DA	90
TA	79
MM	96
DM	80
TM	40

Observando estes valores não é possível concluir que uma alteração na viscosidade dos monómeros implique uma dependência na conversão de polimerização dos mesmos.

### 3.3 Estudo dos PDLC's formados

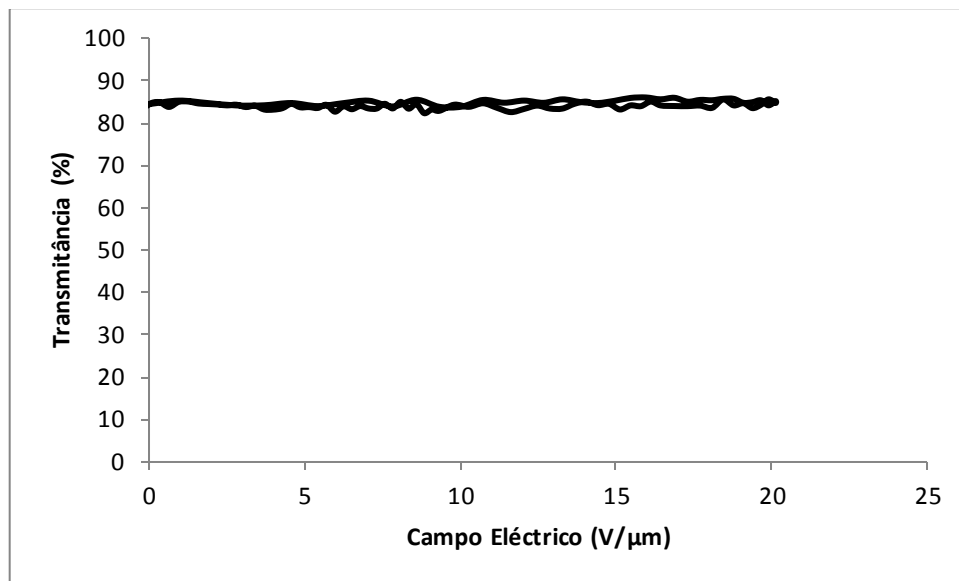
#### 3.3.1 Filmes de PDLC a partir de um único monómero

Os resultados seguintes referem-se a PDLC's compostos por monómero (1% de iniciador) + E7 com 30/70 (p/p), no entanto o acrilato e o metacrilato de polipropilenoglicol foram preparados com percentagem de cristal líquido inferiores a 70%, quando polimerizados termicamente. Quando se utilizou uma mistura destes monómeros monofuncionais com E7 30/70 (p/p), a polimerização térmica não ocorreu, mas diminuindo a percentagem de E7 para 60 e 50%, já foi possível polimerizar a mistura.

- Metacrilato de Polipropilenoglicol (MM) (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p)

Os resultados seguintes referem-se ao PDLC composto por MM (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p). A polimerização térmica ocorreu numa estufa a 74°C durante três horas (Tabela 3-4).

Após a polimerização foi aplicado ao dispositivo um campo eléctrico, de modo a ser efectuado um estudo electro-óptico neste dispositivo PDLC.



**Figura 3-9** – Estudo electro-óptico do PDLC composto por MM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

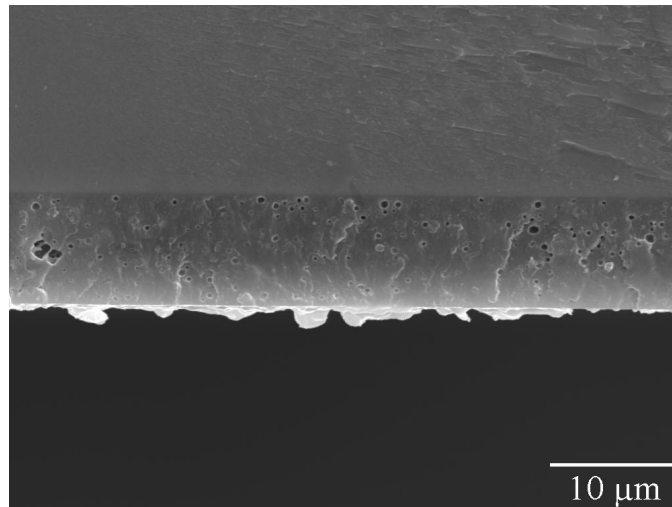
Através da Figura 3-9, verifica-se que o dispositivo PDLC não tem resposta electro-óptica, sendo por isso impossível de calcular o valor do efeito de memória.

Na Figura 3-10, estão representadas as imagens por POM do PDLC antes e depois da aplicação do campo eléctrico, com polarizadores cruzados, não se identificando nenhum domínio de cristal líquido no meio da matriz polimérica.



**Figura 3-10** - PDLC composto por MM (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico

De forma a identificar a morfologia do PDLC composto por acrilato de polipropilenoglicol (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p), observou-se a célula por SEM. Através da Figura 3-11, observa-se uma morfologia do PDLC do tipo *Swiss Cheese* pouco pronunciada.

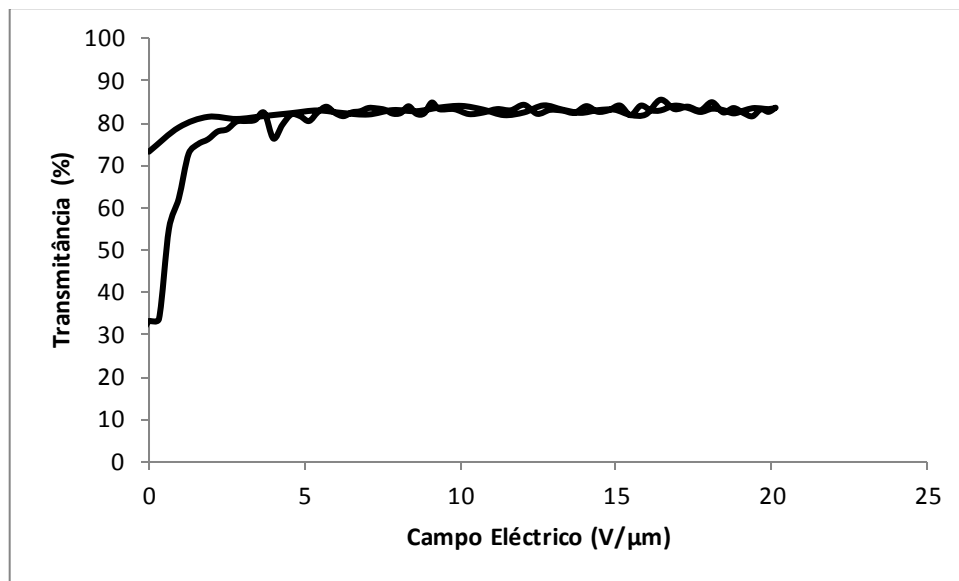


**Figura 3-11** – Imagem SEM – MM (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p); Ampliação 2000x

- Dimetacrilato de Polietilenoglicol (DM) (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

Os resultados seguintes referem-se ao PDLC composto por dimetacrilato de polietilenoglicol (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p). A polimerização térmica ocorreu numa estufa a 74°C durante três horas (Tabela 3-4).

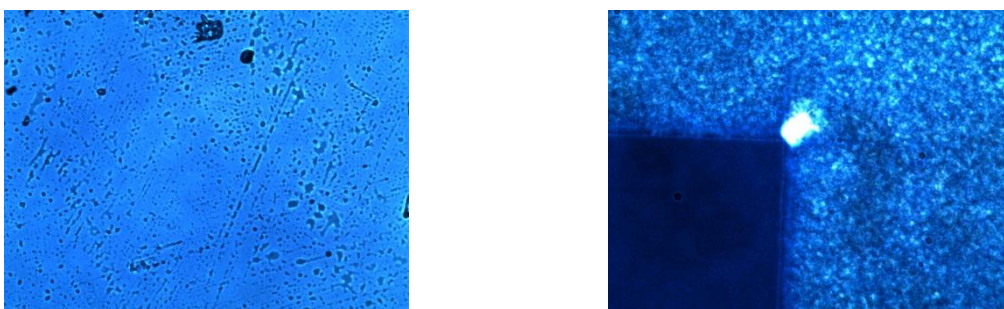
De seguida aplicou-se campo eléctrico ao dispositivo de forma a ser efectuado um estudo electro-óptico e determinar a transmitância máxima obtida pelo dispositivo PDLC.



**Figura 3-12** - Resposta electro-óptica do PDLC composto por DM(1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

O PDLC de início apresenta uma transmitância de aproximadamente 34%, que revela alguma transparência antes de aplicar o campo eléctrico. Quando é aplicado o máximo do campo eléctrico, o dispositivo apresenta uma transmitância de 84%. Após a remoção do campo eléctrico, o PDLC permanece com uma transmitância de 73%, que significa que este possui efeito de memória permanente de 79%.

Na Figura 3-13, está representada a imagem obtida por POM do dispositivo PDLC antes e depois da aplicação do campo eléctrico, com polarizadores cruzados.



**Figura 3-13** - PDLC composto por DM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico

Observando a Figura 3-13 é visível o efeito de memória permanente que foi calculado através do estudo electro-óptico, este efeito é observado pela diferença existente entre o centro da célula e a restante célula. O centro da célula é onde o campo eléctrico é aplicado.

Através do estudo por SEM, é possível determinar a morfologia do PDLC composto por DM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p). Este compósito apresenta uma morfologia *Polymer Ball*.

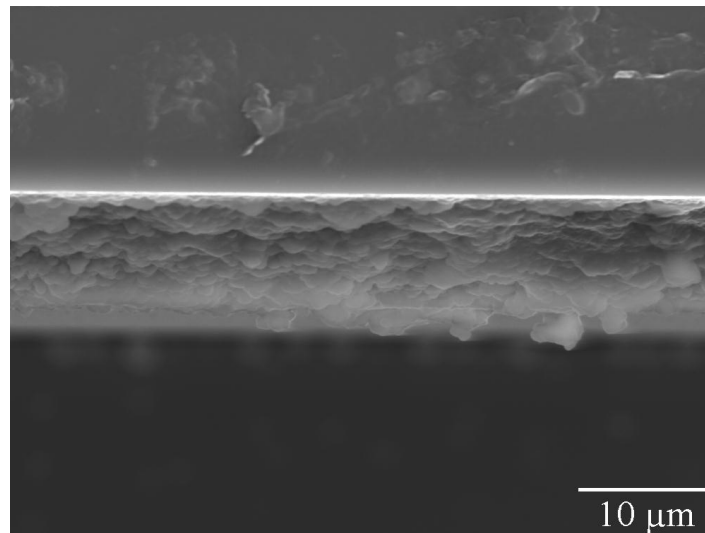
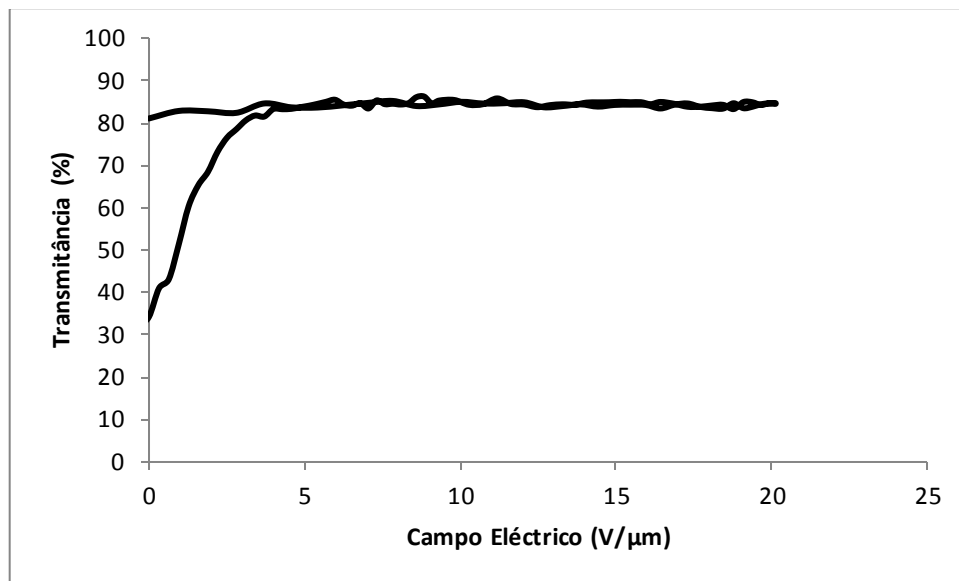


Figura 3-14 – Imagem SEM - DM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x

- Trimetacrilato de Trimetilopropano (TM) (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

Os resultados seguintes referem-se a um dispositivo PDLC composto por trimetacrilato de trimetilopropano (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p). A polimerização térmica foi realizada numa estufa a 74°C durante três horas (Tabela 3-4).

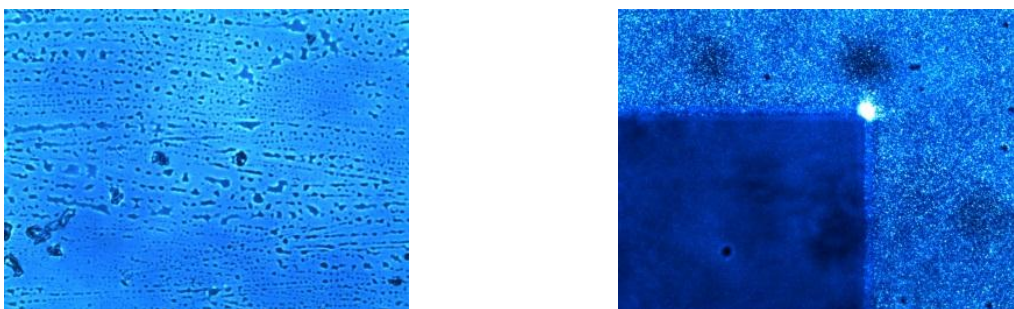
De seguida aplicou-se campo eléctrico ao dispositivo de forma a ser efectuado um estudo electro-óptico e determinar a transmitância máxima obtida pelo dispositivo PDLC.



**Figura 3-15** - Resposta electro-óptica do PDLC composto por TM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

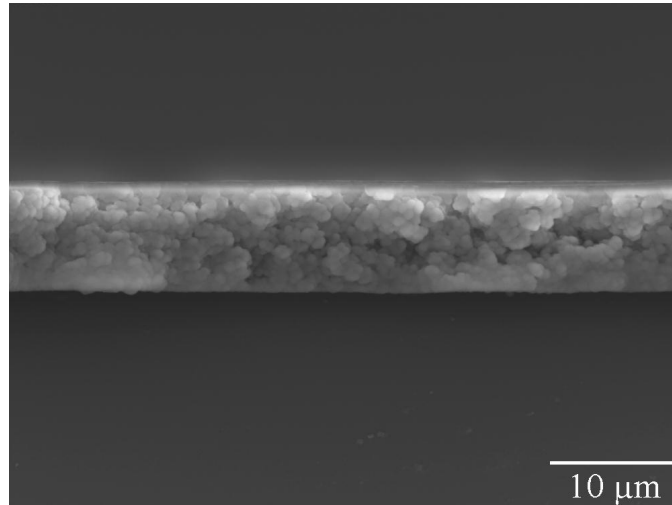
O PDLC apresenta uma transmittância inicial de 32%, que indica alguma transparência na célula. Quando é aplicado o máximo de campo eléctrico, o dispositivo apresenta uma transmittância de 85%. Quando é removido o campo eléctrico, a célula permanece com uma transmittância de 81%, que indica um efeito de memória permanente de 93%.

Na Figura 3-16 está representada a imagem obtida por POM do dispositivo PDLC antes e depois da aplicação do campo eléctrico, com polarizadores cruzados.



**Figura 3-16** - PDLC composto por TM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico

De forma a identificar a morfologia do PDLC, observou-se a célula por SEM. Conclui-se que este PDLC apresenta uma morfologia do tipo *Polymer Ball*.

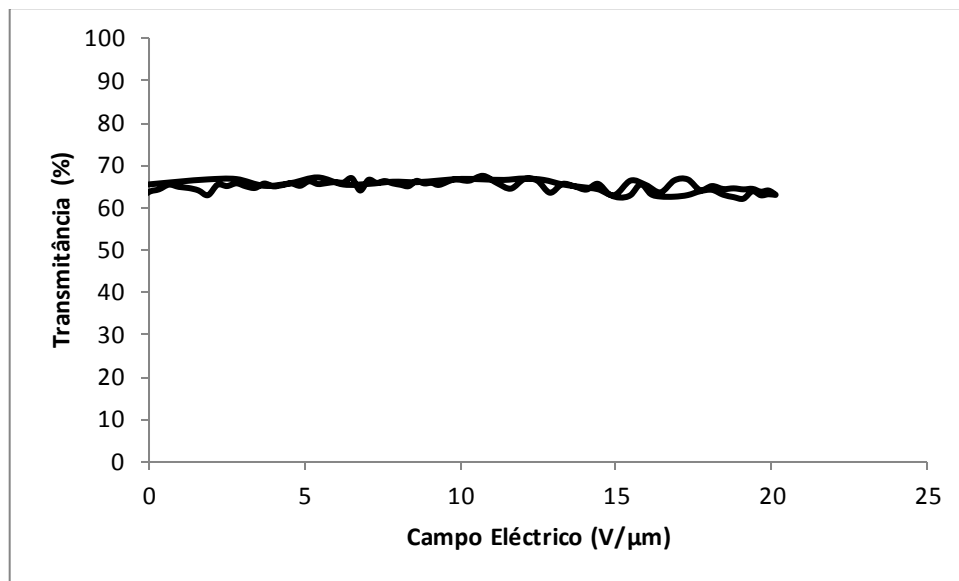


**Figura 3-17** - Imagem SEM - TM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x

- Metacrilato de Polipropilenoglicol (MM) (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)

Os resultados seguintes referem-se ao PDLC composto por MM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p). A polimerização fotoquímica ocorreu com radiação UV de intensidade de  $4 \times 10^{-6}$  N.h.v.min<sup>-1</sup>, durante 9 minutos (Tabela 3-6).

Posteriormente aplicou-se campo eléctrico ao dispositivo PDLC, de forma a ser efectuado um estudo electro-óptico e determinar a transmitância máxima obtida pelo dispositivo PDLC.



**Figura 3-18** - Resposta electro-óptica do PDLC composto por MM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)

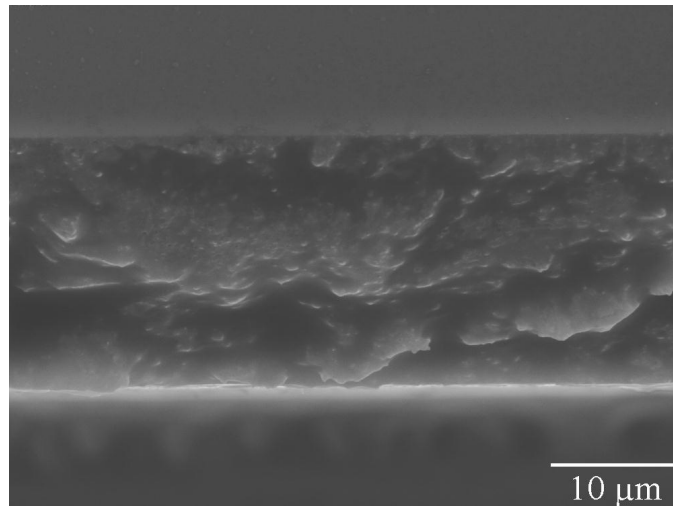
Através da Figura 3-18, verifica-se que o dispositivo PDLC não tem resposta electro-óptica, sendo por isso impossível de calcular o valor do efeito de memória.

De seguida, estão representadas as imagens obtidas por POM antes e depois de aplicar o campo eléctrico, com polarizadores cruzados.



**Figura 3-19** - PDLC composto por MM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico

De forma a identificar a morfologia do PDLC composto por MM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p), observou-se a célula por SEM. De acordo com a Figura 3-20, a morfologia do PDLC é do tipo *Polymer Ball*.

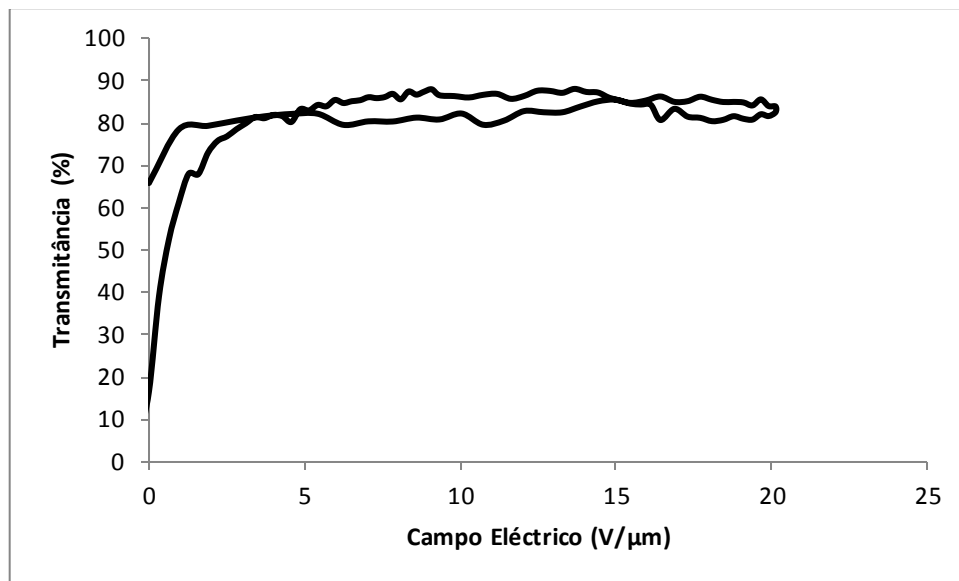


**Figura 3-20** - Imagem SEM - MM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x

- Dimetacrilato de Polietilenoglicol (DM) (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)

Os resultados seguintes referem-se ao PDLC composto por DM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p). A polimerização fotoquímica ocorreu com radiação UV de intensidade de  $4 \times 10^{-6}$  N.h.v.min<sup>-1</sup>, durante 5 minutos (Tabela 3-6).

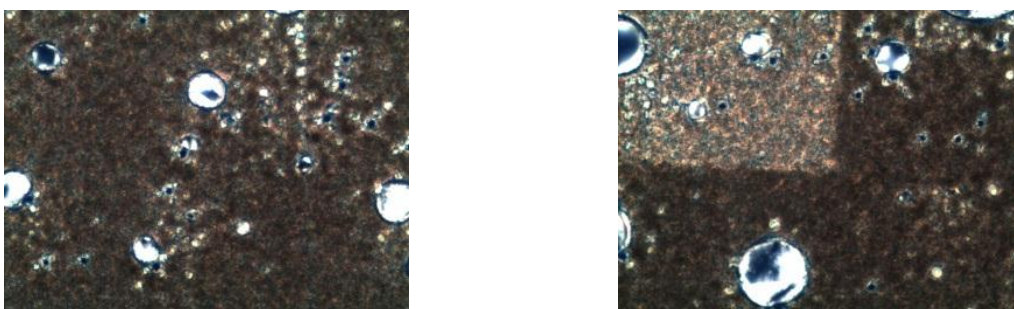
De seguida, aplicou-se um campo eléctrico ao dispositivo PDLC de forma a ser efectuado um estudo electro-óptico e determinar a transmitância máxima obtida pela PDLC.



**Figura 3-21** - Resposta electro-óptica do PDLC composto por DM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)

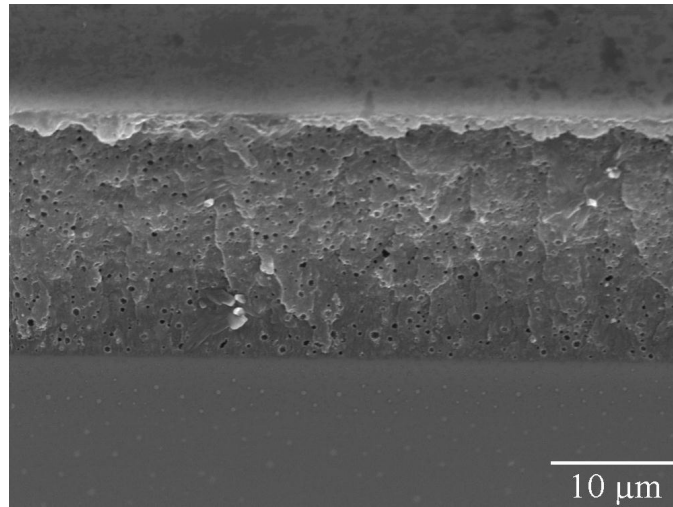
O dispositivo PDLC apresenta uma transmitância inicial de 17%, que indica uma relativa opacidade da célula. Quando é aplicado o campo eléctrico máximo atinge-se uma transmitância de 83%. Após a remoção do campo eléctrico, a célula permanece com uma transmitância de 66%, que indica um efeito de memória permanente de 74%.

Na Figura 3-22, estão representadas as imagens obtidas por POM do PDLC antes e depois da aplicação do campo eléctrico, com os polarizadores cruzados.



**Figura 3-22** - PDLC composto por DM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo eléctrico

Para se determinar a morfologia do PDLC, utilizou-se o SEM. Observando a figura abaixo, conclui-se que o compósito apresenta uma morfologia do tipo *Swiss Cheese*.

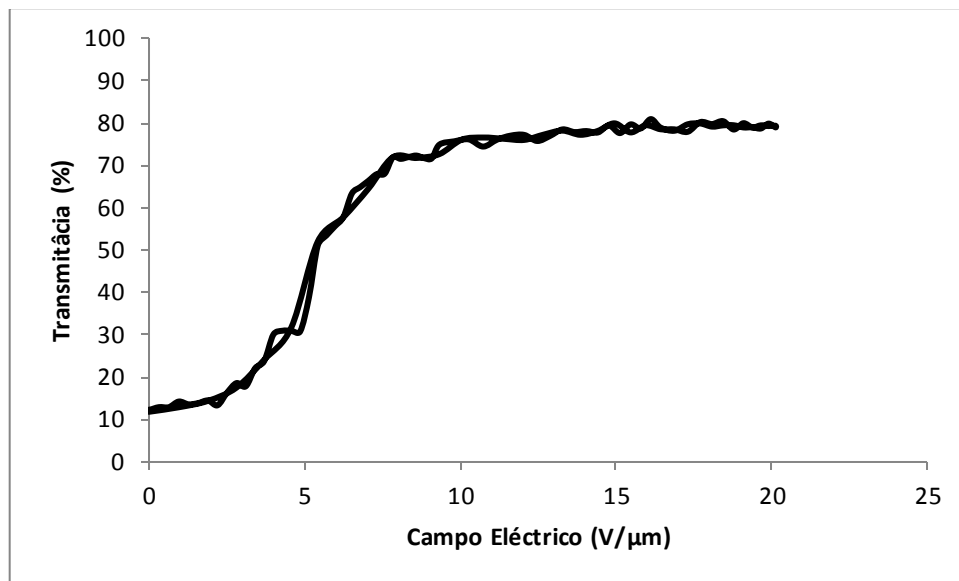


**Figura 3-23** - Imagem SEM - DM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x

- Trimetacrilato de Trimetilopropano (TM) (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)

Os resultados seguintes referem-se a um dispositivo PDLC composto por trimetacrilato de trimetilopropano (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p). A polimerização fotoquímica ocorreu através da radiação UV com intensidade de  $4 \times 10^{-6}$  N.h.v.min<sup>-1</sup> durante 5 minutos (Tabela 3-6).

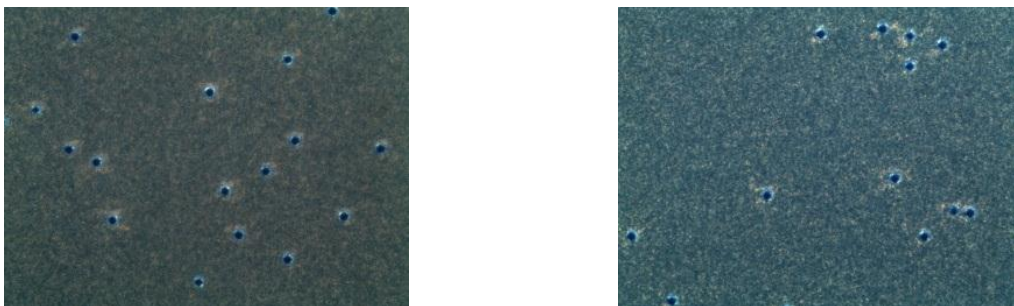
De seguida, foi aplicado um campo eléctrico ao dispositivo PDLC, de forma a ser efectuado um estudo electro-óptico e determinar a transmitância máxima do PDLC.



**Figura 3-24** - Resposta electro-óptica do PDLC composto por TM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)

O PDLC apresenta uma transmissividade inicial de 12%, que indica uma relativa opacidade. Quando é aplicado o campo elétrico máximo, atinge-se uma transmissividade de aproximadamente 79%. Quando é removido o campo elétrico, o dispositivo apresenta uma transmissividade de 12%, igual à transmissividade inicial, por isso, o PDLC não apresenta efeito de memória permanente.

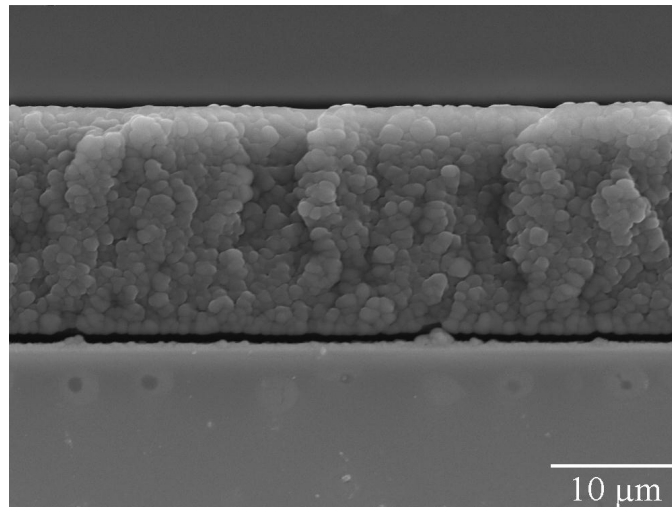
Na figura seguinte, estão representadas as imagens obtidas por POM da célula antes e depois de aplicar o campo elétrico, com os polarizadores cruzados.



**Figura 3-25** - PDLC composto por TM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) antes e depois de aplicar o campo elétrico

Através da Figura 3-25, não se verifica qualquer alteração antes e depois de aplicar o campo eléctrico, que corrobora a informação dada pelo estudo electro-óptico, que indica a ausência de efeito de memória permanente.

De forma a identificar a morfologia do PDLC composto por TM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p), observou-se a célula por SEM. Através da Figura 3-26, observa-se que a morfologia do PDLC é do tipo *Polymer Ball*.



**Figura 3-26** - Imagem SEM - TM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p); Ampliação 2000x

Um dos parâmetros electro-ópticos mais importantes dos dispositivos PDLC é o campo eléctrico necessário para atingir o efeito electro-óptico. De forma a escolher qual o PDLC com melhor efeito electro-óptico comparam-se os valores de campo eléctrico necessário para atingir 90% da transmitância máxima, e qual a percentagem de efeito de memória permanente obtida.

A tabela seguinte apresenta os valores correspondentes aos parâmetros referidos anteriormente. Como já foi dito anteriormente, os filmes de PDLC foram preparados com 70% E7, à excepção do MA e do MM, que foram preparados com 50 e 60% de E7, sendo impossível determinar o  $E_{90}$  e por conseguinte verificar se possui ou não efeito de memória permanente. Na tabela seguinte está representado o MA e o MM com 50% de E7.

**Tabela 3-8** – Tabela com morfologia, valores de efeito de memória,  $E_{90}$  para os PDLC's formados por polimerização térmica

PDLC	$E_{90}$ (V/ $\mu$ m)	Efeito de Memória (%)	Morfologia
MA	S/ resposta	-	<i>Swiss Cheese</i>
DA	8	47	<i>Polymer Ball</i>
TA	10	64	<i>Polymer Ball</i>
MM	S/ resposta	-	<i>Swiss Cheese</i>
DM	2	79	<i>Polymer Ball</i>
TM	3	93	<i>Polymer Ball</i>

Os estudos electro-ópticos, imagens obtidas por POM e SEM dos restantes dispositivos PDLC encontram-se no Anexo III.

Analisando a tabela anterior e os respectivos valores de efeito de memória e de  $E_{90}$ , é possível afirmar que o PDLC com melhor efeito electro-óptico é o dispositivo composto por trimetacrilato de trimetilopropano (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p), pois este apresenta a melhor percentagem de efeito de memória permanente (93%) e necessita de 3 V/ $\mu$ m para atingir 90% da transmitância máxima.

Através da Tabela 3-8 é visível um aumento do efeito de memória permanente quando estamos na presença de um PDLC com uma matriz polimérica mais reticulada, esta situação também é acompanhada pelo aumento do campo eléctrico necessário para atingir 90% da transmitância máxima. Isto deve-se ao facto de estes compostos formarem uma rede mais densa devido ao aglomerado de domínios formados, assim a ancoragem entre o cristal líquido e o polímero é mais forte, ou seja, será necessário um campo eléctrico superior para contrariar essa ancoragem e fazer com que o cristal líquido se alinhe segundo a orientação do campo aplicado.

Alguns autores (Yamaguchi e Sato 1992) afirmam que sistemas que apresentam morfologia do tipo *Polymer Ball* possuem efeito de memória permanente. Existem ainda autores (Han 2006) que dizem que não se encontrou efeito de memória em sistemas com morfologia do tipo *Swiss Cheese*. Os resultados obtidos vão de encontro a estas afirmações.

A tabela seguinte apresenta os valores de  $E_{90}$ , efeito de memória e morfologia dos PDLC's formados através de polimerização fotoquímica. Todos os PDLC's contêm 70% de E7.

**Tabela 3-9** - Tabela com morfologia, valores de efeito de memória,  $E_{90}$  para os PDLC's formados por polimerização fotoquímica

PDLC	$E_{90}$ (V/ $\mu$ m)	Efeito de Memória (%)	Morfologia
MA	S/ resposta	-	<i>Swiss Cheese</i>
DA	7	52	<i>Swiss Cheese</i>
TA	15	S/ efeito memória	<i>Polymer Ball</i>
MM	S/ resposta	-	<i>Polymer Ball</i>
DM	2	74	<i>Swiss Cheese</i>
TM	8	S/ efeito memória	<i>Polymer Ball</i>

Através da Tabela 3-9, é possível concluir que o dispositivo PDLC com melhor efeito electro-óptico é o PDLC composto por dimetacrilato de polietilenoglicol + E7 com 30/70 (p/p), pois apresenta um efeito de memória permanente de 74% e necessita apenas 2 V/ $\mu$ m para atingir 90% da transmitância máxima. Também se verifica um aumento do campo eléctrico necessário quando estamos na presença de um PDLC com uma matriz polimérica mais reticulada, que vai ao encontro da justificação apresentada para os resultados dos PDLC's preparados termicamente (Tabela 3-8).

As morfologias obtidas para os dispositivos PDLC formados através de polimerização fotoquímica contrariam a bibliografia, pois foi possível calcular o efeito de memória permanente em PDLC's com morfologias do tipo *Swiss Cheese*.

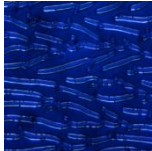
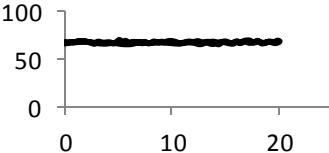

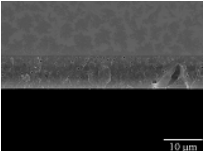
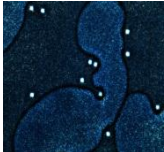
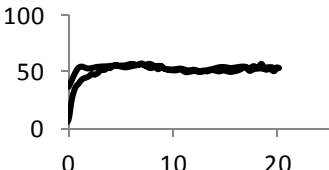
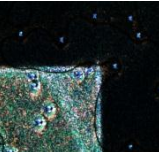
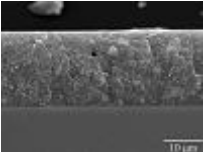
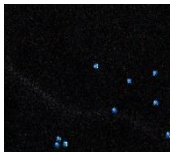
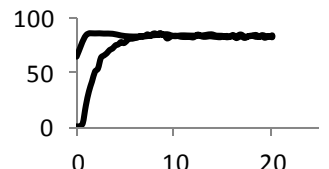

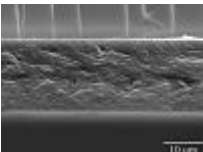
### 3.3.2 Filmes de PDLC a partir de uma mistura de monómeros

Os resultados seguintes referem-se a PDLC's compostos por misturas de dois monómeros (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p). Procurou-se utilizar uma mistura entre um composto não reticulado e um composto reticulado, de forma a estudar a influência da reticulação no desempenho electro-óptico dos dispositivos de PDLC.

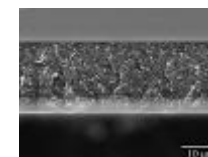
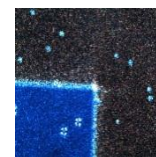
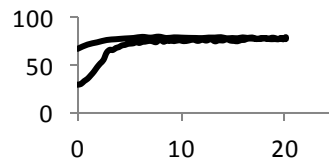
Os PDLC's foram formados através de polimerização térmica numa estufa a 74°C, durante três horas. Os estudos electro-ópticos, observação por POM e SEM, foram realizados de forma análoga aos filmes de PDLC a partir de um único monómero.

Utilizaram-se misturas entre acrilato de polipropilenoglicol (MA) (monómero com uma estrutura não reticulada) e triacrilato de trimetilopropano (TA) (monómero com uma estrutura reticulada). Na tabela seguinte, encontram-se os gráficos com as respostas electro-ópticas, imagens obtidas através de POM e SEM de todos os dispositivos PDLC preparados. De salientar que todos os filmes contêm 70% de E7, à excepção do PDLC composto apenas por MA, que foi preparado com 50 e 60%.

Tabela 3-10 – Tabela com o estudo electro-óptico, POM e SEM dos PDLC's formados a partir de uma mistura de acrilatos

PDLC	POM antes E.O. (polarizadores cruzados)	Resposta electro-óptica	POM depois E.O. (polarizadores cruzados)	SEM (2000x)
MA + TA (100/0)				
MA + TA (75/25)				
MA + TA (50/50)				

MA + TA (25/75)



MA + TA (0/100)

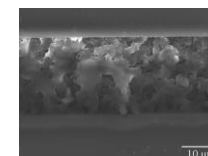
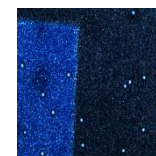
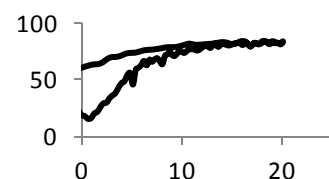
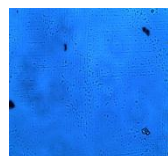


Tabela 3-11 – Valores de  $E_{90}$ , efeito de memória permanente e morfologia dos PDLC's formados a partir de uma mistura de acrilatos

PDLC	$E_{90}$ (V/ $\mu$ m)	Efeito de Memória (%)	Morfologia
MA + TA (100/0)	S/ resposta	-	Swiss Cheese
MA + TA (75/25)	3	63	Swiss Cheese
MA + TA (50/50)	4	77	Swiss Cheese
MA + TA (25/75)	5	75	Swiss Cheese
MA + TA (0/100)	10	64	Polymer Ball

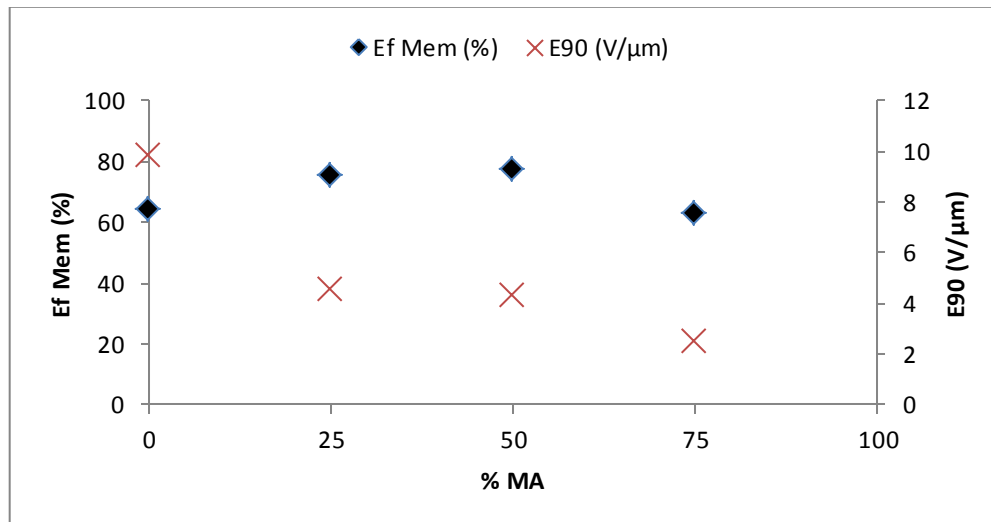
De acordo com os valores da Tabela 3-11, representados na Figura 3-27 é possível concluir que o PDLC com o melhor efeito electro-óptico é o dispositivo composto pela mistura de MA e TA (50/50) + E7 com 30/70 (p/p), pois apresenta um efeito de memória permanente de 77% e necessita de 4 V/ $\mu\text{m}$  para atingir 90% da transmitância máxima. O efeito de memória permanente não varia muito e o  $E_{90}$  diminui com a percentagem de MA.

É visível um aumento do  $E_{90}$  quando a reticulação aumenta, este aumento vai de encontro ao esperado, pois compostos mais reticulados formam uma rede mais densa devido ao aglomerado de domínios formados, logo a ancoragem entre o cristal líquido e o polímero é mais forte, ou seja, é necessário um campo eléctrico superior para contrariar essa ancoragem e fazer com que o cristal líquido se alinhe segundo a orientação do campo aplicado.

Em relação ao efeito de memória, verifica-se que o PDLC só apresenta efeito de memória quando o dispositivo contém um agente reticulante (TA). Mas com o aumento da percentagem de TA não é visível uma alteração relevante no efeito de memória. De notar que se espera que um aumento do  $E_{90}$  implique uma diminuição do efeito de memória permanente, pois é uma consequência de uma interacção mais forte entre o cristal líquido e a matriz polimérica.

Como já foi referido anteriormente, alguns autores afirmam que filmes de PDLC com morfologia *Swiss Cheese* não apresentam efeito de memória permanente, no entanto os resultados obtidos refutam essas afirmações, pois os dispositivos PDLC com MA + TA (75/25), (50/50) e (25/75), apresentam uma morfologia *Swiss Cheese* e têm efeito de memória permanente.

Na Figura 3-27 está representado a influência da reticulação no efeito de memória e no  $E_{90}$  para os filmes PDLC preparados a partir de uma mistura de acrilatos.

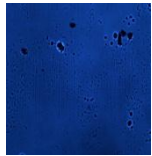
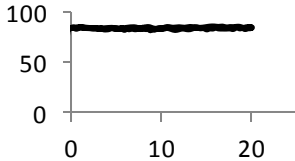

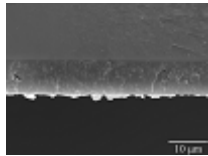
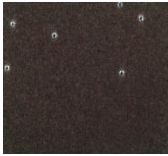
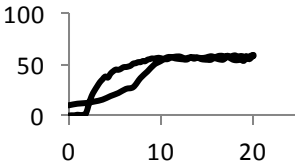
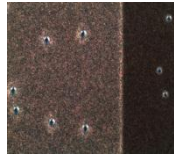
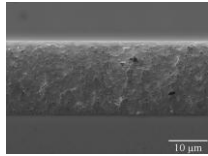
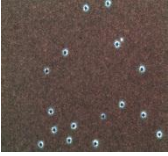
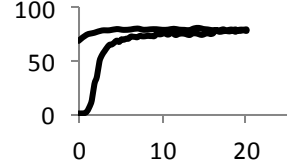
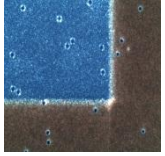
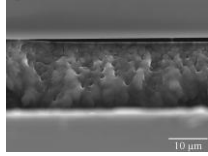


**Figura 3-27** – Influência da reticulação no efeito de memória e  $E_{90}$  para os filmes formados a partir da mistura de acrilatos

No gráfico da Figura 3-27, a porcentagem de agente reticulante é inversamente proporcional à porcentagem de MA.

Na Tabela 3-12, estão representados os gráficos da resposta electro-óptica, o POM e o SEM dos dispositivos de PDLC formados a partir da mistura de metacrilatos (MM e TM). A porcentagem de E7 nos PDLC's é semelhante aos PDLC's formados a partir de uma mistura de acrilatos.

Tabela 3-12 - Tabela com o estudo electro-óptico, POM e SEM dos PDLC's formados a partir de uma mistura de metacrilatos

PDLC	POM antes E.O. (polarizadores cruzados)	Resposta electro-óptica	POM depois E.O. (polarizadores cruzados)	SEM (2000x)
MM + TM (100/0)				
MM + TM (75/25)				
MM + TM (50/50)				

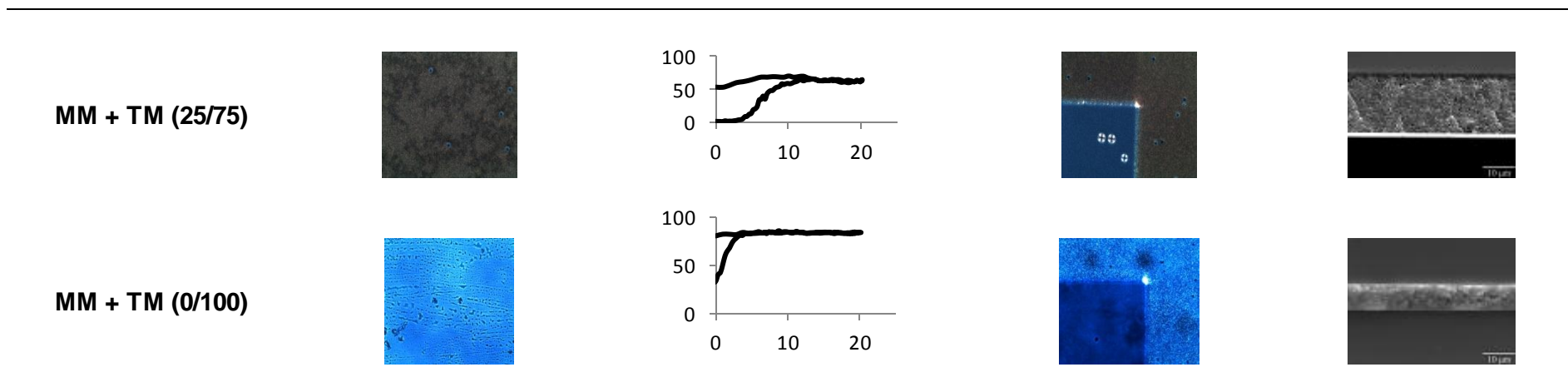
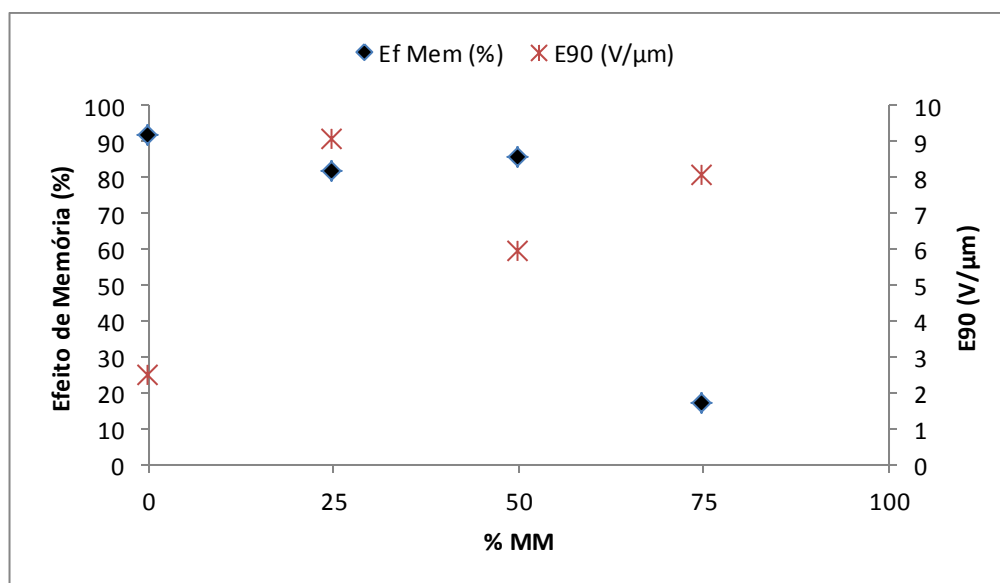


Tabela 3-13 - Valores de  $E_{90}$ , efeito de memória permanente e morfologia dos PDLC's formados a partir de uma mistura de metacrilatos

PDLC	$E_{90}$ (V/ $\mu$ m)	Efeito de Memória (%)	Morfologia
MM + TM (100/0)	S/ resposta	-	Swiss Cheese
MM + TM (75/25)	8	17	Swiss Cheese
MM + TM (50/50)	6	86	Polymer Ball
MM + TM (25/75)	9	82	Swiss Cheese
MM + TM (0/100)	3	92	Polymer Ball

Da Tabela 3-13 é possível concluir que o dispositivo PDLC com melhor efeito electro-óptico é o PDLC composto apenas por TM + E7 com 30/70 (p/p), pois apresenta um efeito de memória de 92% e necessita apenas de 3 V/ $\mu\text{m}$  para atingir 90% da transmitância máxima, no entanto este dispositivo revela alguma transparência antes do estudo electro-óptico, que é visível através do valor da sua transmitância inicial (aproximadamente 40%).

A partir dos resultados obtidos é visível uma influência da reticulação no efeito de memória permanente, isto porque na presença de um dispositivo PDLC com 25% de um agente reticulante temos um efeito de memória de 17% e quando se aumenta a percentagem de agente reticulante vai observar-se um aumento do efeito de memória.



**Figura 3-28** - Influência da reticulação no efeito de memória e  $E_{90}$  para os filmes formados a partir da mistura de metacrilatos

A percentagem de agente reticulante no gráfico da Figura 3-28 é inversamente proporcional à percentagem de MM.

Como sucedeu nos resultados dos PDLC's formados a partir de uma mistura de acrilatos, também foi possível calcular o efeito de memória permanente para PDLC's com uma morfologia do tipo *Swiss Cheese*.



## 4. Conclusão

Durante o trabalho experimental, foram preparados filmes de PDLC a partir de um único monómero e a partir de uma mistura de monómeros.

Quando os PDLC's foram preparados a partir de um único monómero, observou-se um aumento do campo eléctrico necessário para atingir 90% da transmitância máxima e um aumento do efeito de memória permanente na presença de um PDLC com uma matriz polimérica mais reticulada, quando era possível determinar o efeito de memória. Tanto na polimerização térmica com na fotoquímica não se obteve qualquer resposta electro-óptica em PDLC's compostos por monómeros monofuncionais (MA e MM), pois estes filmes de PDLC já apresentavam uma elevada transparência antes de se realizar o estudo electro-óptico.

Nos dispositivos PDLC formados a partir de uma mistura de acrilatos (MA e TA), é visível um aumento do  $E_{90}$  ao longo do aumento da percentagem de agente reticulante (TA), por outro lado o efeito de memória permanente não apresenta uma grande variação a partir dos 25% de TA. Quando foram utilizados metacrilatos (MM e TM), observou-se um aumento do efeito de memória permanente com o aumento da percentagem de TM, o que foi acompanhado com uma ligeira diminuição do  $E_{90}$ .

Através dos resultados obtidos, conclui-se que no caso de uma aplicação em dispositivos electrónicos é indicado um PDLC composto por TM (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p), pois não apresenta efeito de memória permanente, no caso da aplicação pretendida em dispositivos com efeito de memória (por exemplo, janelas de transparência regulável) é indicado um PDLC composto por TM (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p), pois apresenta um efeito de memória permanente de 93%.



## 5. Bibliografia

- Alcantara, Maria R. *About Liquid Crystals*. <http://www.iq.usp.br/mralcant/AboutLC.html>. [Acedido em 27/06/2011]
- Almeida, Pedro L.M.M. de, "Estudo e Optimização de um novo dispositivo electro-óptico tipo PDLC." Dissertação de Doutoramento, Lisboa, 2003.
- Bedjaoui, Lamia, et al. "Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane." *Polymer*, 2004, 45: 6555-6560.
- Brás, A.R.E., et al. "Characterization of a Nematic Mixture by Reversed-Phase HPLC and UV Spectroscopy: Application to Phase Behavior Studies in Liquid Crystal-CO<sub>2</sub> Systems." *Liquid Crystal*, 2005, 35(4): 429-441.
- Coates, David. "Polymer-dispersed Liquid Crystals." *J. Mater. Chem*, 1995, 5(12): 2063-2072.
- Collings, Peter J. *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*. New Jersey: Princeton, 2002.
- Collings, Peter J. e Hird, Michael. *Introduction to Liquid Crystals*. Great Britain: Taylor & Francis, 1997.
- Colombani, D. "Chain-growth control in free radical polymerization." *Prog. Polym. Sci.*, 1997, 22: 1649-1720.
- Dias, S.I., *Estudo do Efeito de Memória em Dispositivos PDLC*. Tese de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa, 2010.
- Drzaic, Paul S. *Liquid Crystal Dispersions*. Singapore: World Scientific, 1995.

- Fuh, Andy Ying-Guey, Ko, Tsung Chih, and Li, Mo Huang. "Polymer Dispersed Liquid Crystal Films with Memory Characteristics". *Japanese Journal of Applied Physics: Part 1: Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1992, 31(10): 3366-3369.
- Han, Jinwoo. "Study of memory effect in Polymer Dispersed Liquid Crystal Films." *Journal of the Korean Physical Society*, 2006, 49(4): 1482-1487.
- He, Jie, Bin Yan, Binyu Yu, Shoulian Wang, Yu Zeng e Yinghan Wang. "The effect of molecular weight of polymer matrix on properties of polymer-dispersed liquid crystals." *European Polymer Journal*, 2007, 43: 2745-2749.
- Inc, Instec. <http://www.instec.com/products.php> [acedido em 01/09/2011]
- *Introduction to Polymer-Dispersed Liquid Crystals.* <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/pdlc/intro/intro.htm> [acedido em 29/06/2011]
- Kannurpatti, Anandkumar R., Jay W. Anderson, e Cristopher N. Bowman Anseth. "Use of "Living" Radical Polymerizations to study the Structural Evolution and Properties of Highly Crosslinked Polymer Networks." *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1997, 35: 2297-2307.
- Kato, Shinji, Feng-Qi Chen, e Chyongjin Pac. "Anchoring Effects of Self-Assembled Monolayers for Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films." *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 320-326.
- Klosowickz, S.J. e Aleksander, M. "Effect of polymer-dispersed liquid crystal morphology on its optical performance". *Opto-Electronics Review*, 2004, 12(3): 305-312.
- Macchione, Marialuigia, Daniela Cupelli, Giovanni de Filpo, Fiore P. Nicoletta, e Giuseppe Chidichimo. "Morphology and electro-optical properties of reverse mode polymer dispersed liquid crystals." *Liquid Crystals*, 2000, 27(10): 1337-1341.
- Maiau, A. M. *Preparation and Characterization of New PDLCs*. Tese de Mestrado, FCT/UNL, Lisboa, 2001.

- 
- Malik, Praveen, e Raina, K.K. "Droplet orientation and optical properties of polymer dispersed liquid crystal composite films." *Optical Materials*, 2004, 27: 613-617.
  
  - Martins, Assis F. "Os Cristais Líquidos." *Ciências*, 1991.
  
  - Nicolet, Thermo. *Thermo Nicolet*. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> [acedido em 29/07/2011]
  
  - Otsu, T., "Iniferter Concept and Living Radical Polymerization". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38: 2121-2136.
  
  - Senyuk, B. *Liquid Crystals: a Simple View on a Complex Matter*. <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/index.html> [acedido em 25/07/2011]
  
  - Torgova, S.I., Dorozhkina, G.N., Novoseletskii, N.V., & Umanskii, B.A. "Investigation of memory effect in dichroic dyes based PDLC films". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 412: 513-517.
  
  - Yamaguchi, Rumiko, and Sato, Susumu. "Highly Transparent Memory States by Phase Transition with a Field in Polymer Dispersed Liquid Crystal Films." *Japanese Journal of Applied Physics: Part 2: Letters*, 1992, 31(3): 254-256.



## 6. Anexos

### Anexo I

- Actinometria Química

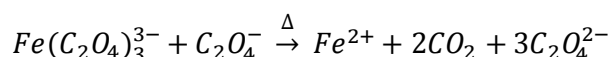
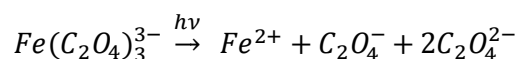
A fotoquímica foca-se na reactividade de substâncias sob excitação de luz. A velocidade de uma reacção pode ser quantificada pelo rendimento quântico, também conhecido como eficiência quântica, definido como:

$$\Phi = \frac{\text{número de moléculas que reagiu por unidade de tempo}}{\text{número de fótons absorvidos por unidade de tempo}}$$

A actinometria permite determinar o fluxo de fótons para um sistema com uma geometria específica e um domínio espectral bem definido, o caso mais favorável é quando a luz incidente é monocromática.

Para ser considerado um bom actinómetro, o rendimento quântico deverá ser, tanto quanto possível, independente do comprimento de onda de excitação, temperatura e concentração. Além disso, o número de moléculas que reagiu deverá ser determinado por um método rápido e prático de análise. No entanto, nenhum dos actinómetros propostos pela literatura preenche todos os requisitos.

Foi utilizado o actinómetro Oxalato de Ferro, este actinómetro foi proposto por Hatchard and Parker, e é um dos mais utilizados e práticos para a luz ultra violeta e visível num comprimento de onda na ordem dos 500 nm. Após a incidência de luz na amostra, o Oxalato de Ferro decompõe-se de acordo com as seguintes equações:



A quantidade de iões de ferro formados durante a irradiação é calculada pela formação de um complexo colorido de fenantrolina ( $\epsilon = 11100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  e  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ).

A actinometria é realizada através dos seguintes passos:

1. 3 ml da solução de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  (0,006 M) são irradiados durante 0s, 15s, 30s e 45s;
2. 2 ml da solução irradiada são misturados em 1 ml de solução tampão de acetato e com 2 ml de fenantrolina (0,1% (w/w) em água) e perfaz-se o volume até 25 ml com água destilada;
3. Deixa-se as soluções a repousar cerca de 60 minutos e de seguida é medida a absorvância.

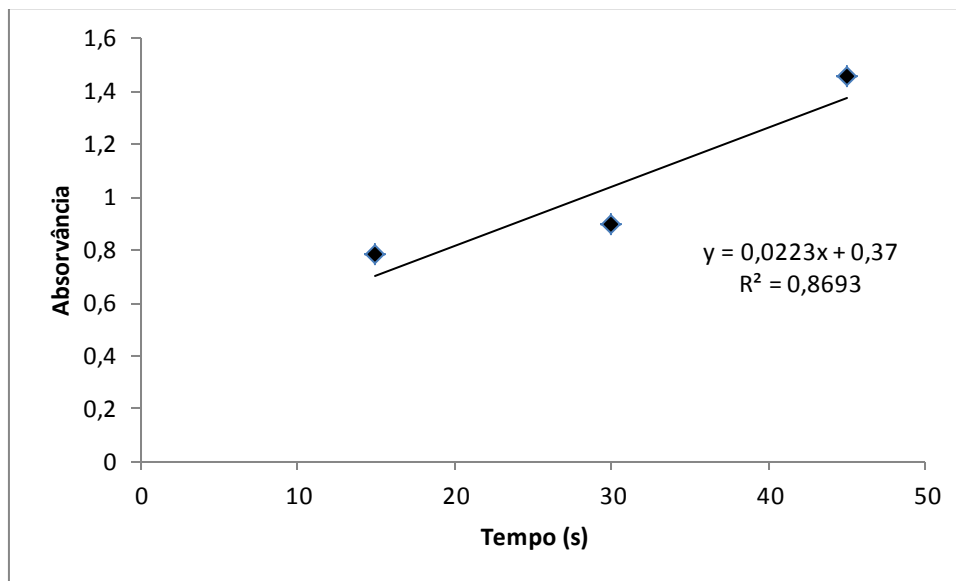
Usando a actinometria química, é feito o cálculo da intensidade da radiação. A equação usada para este cálculo é a seguinte:

$$I_0^\lambda = F^\lambda \times \frac{\Delta A^{510}}{\Delta t(\text{min})} \text{ N. h. v. min}^{-1}$$

onde, para um comprimento de onda de 366 nm, temos um  $F^\lambda = 2,775 \times 10^{-6}$ .

**Tabela 6-1** – Absorvância medida para o cálculo da intensidade da irradiação

<b>Tempo (min)</b>	<b>Absorvância</b>
15	0,78
30	0,89
45	1,45



**Figura 6-1** – Gráfico da absorvância em função do tempo para o cálculo da intensidade da irradiação

$$I_0^\lambda = 6 \times 10^{-8} N.h.v. seg^{-1}$$

$$I_0^\lambda = 4 \times 10^{-6} N.h.v. min^{-1}$$

## Anexo II

### ▪ Polimerização Térmica

#### ✓ Diacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN)

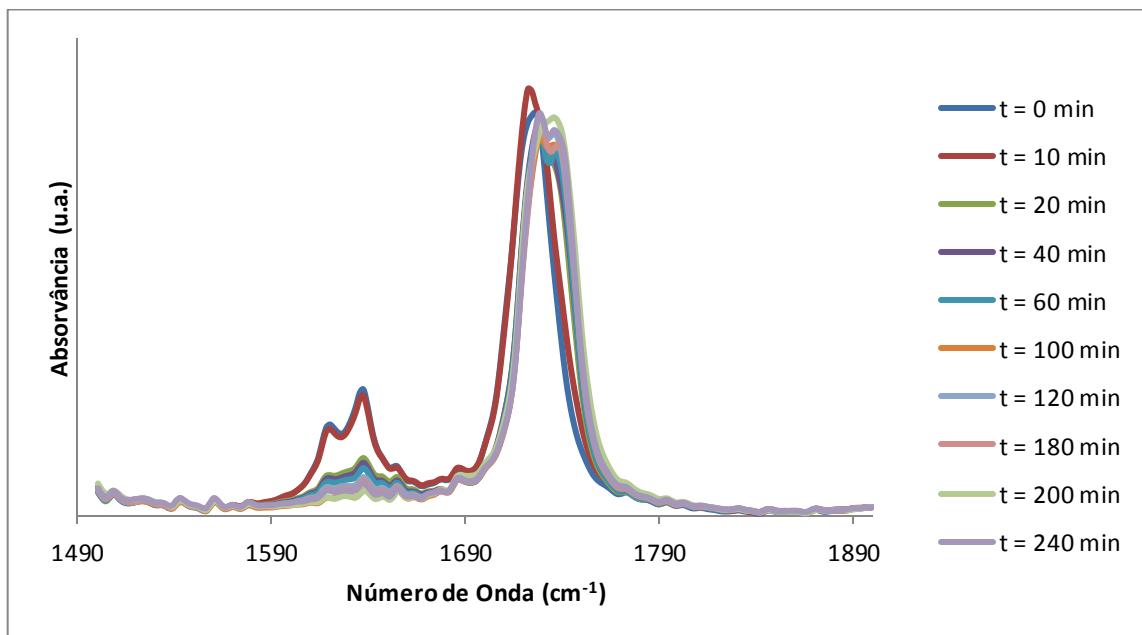


Figura 6-2 - Espectro de FTIR do Diacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN)

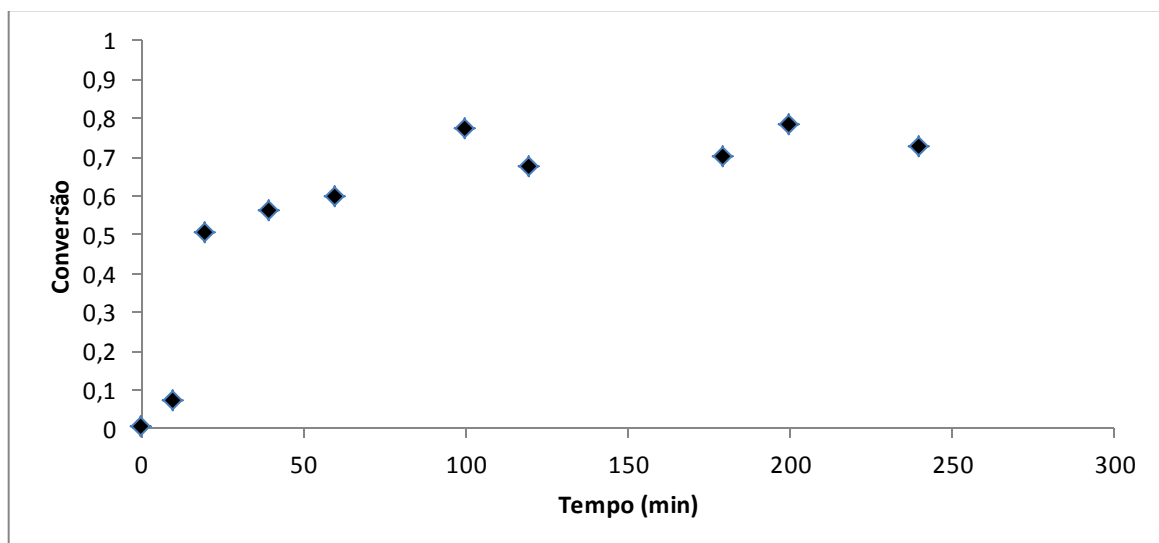


Figura 6-3 – Conversão do Diacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN)

- ✓ Triacrilato de Trimetilolpropano (1% AIBN)

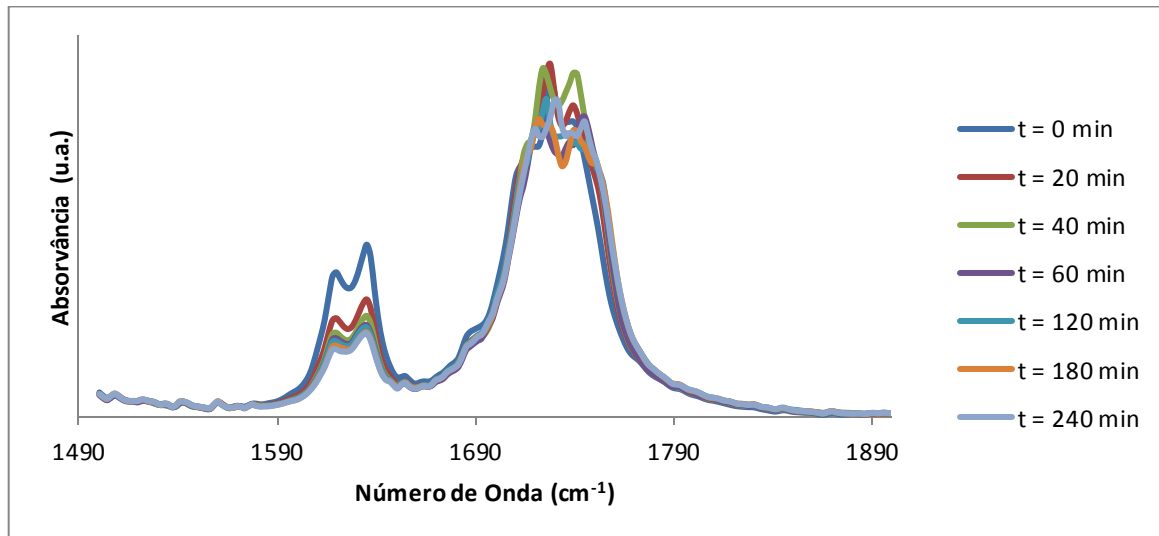


Figura 6-4 – Espectro de FTIR do Triacrilato de Trimetilolpropano (1% AIBN)

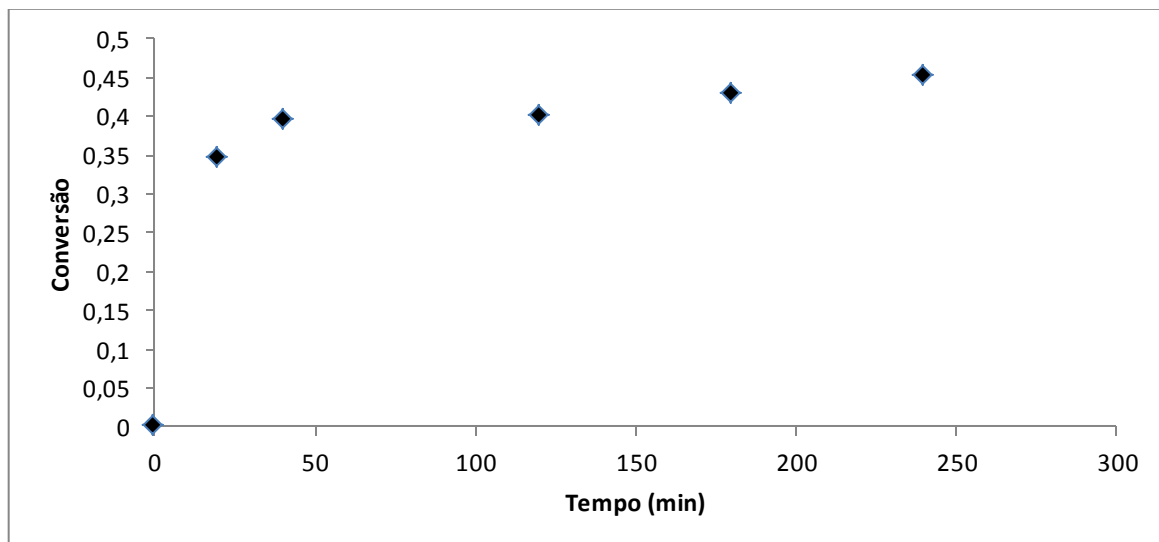


Figura 6-5 – Conversão do Triacrilato de Trimetilolpropano (1% AIBN)

✓ Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN)

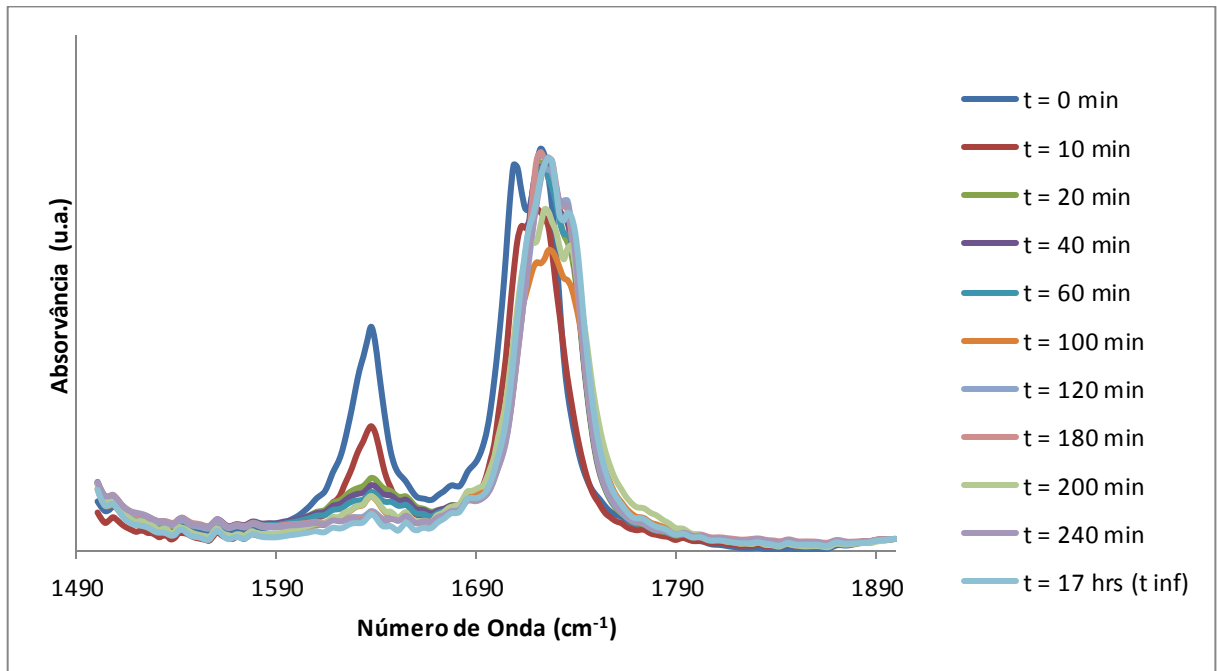


Figura 6-6 – Espectro FTIR do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN)

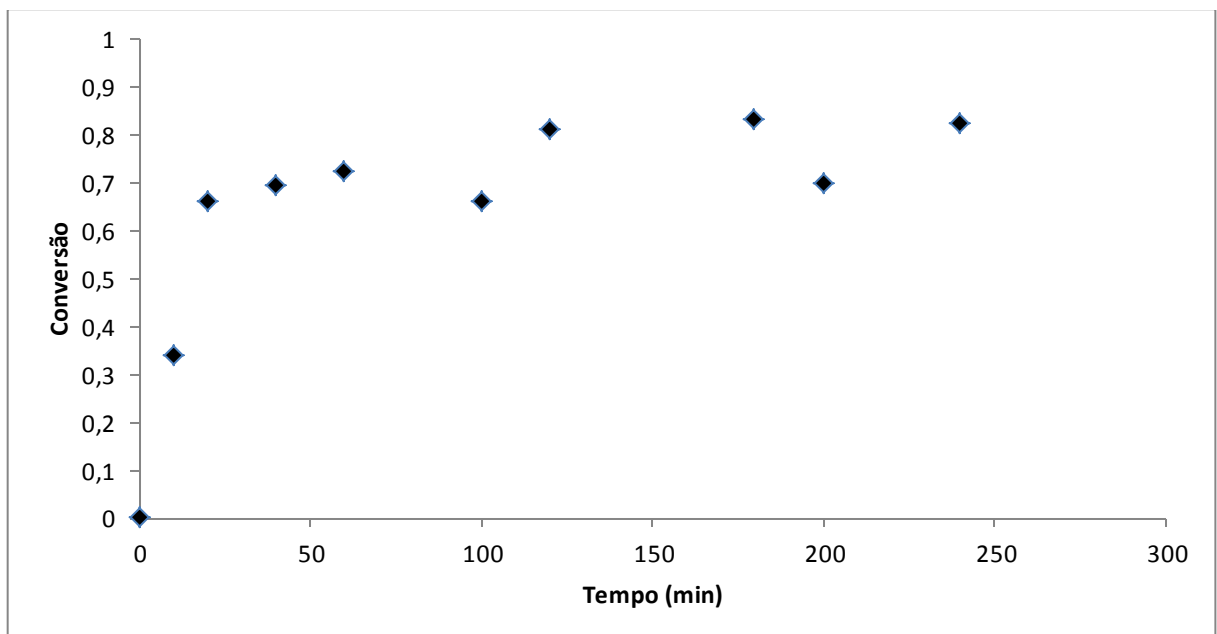


Figura 6-7 – Conversão do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% AIBN)

✓ Trimetacrilato de Trimetilopropano (1% AIBN)

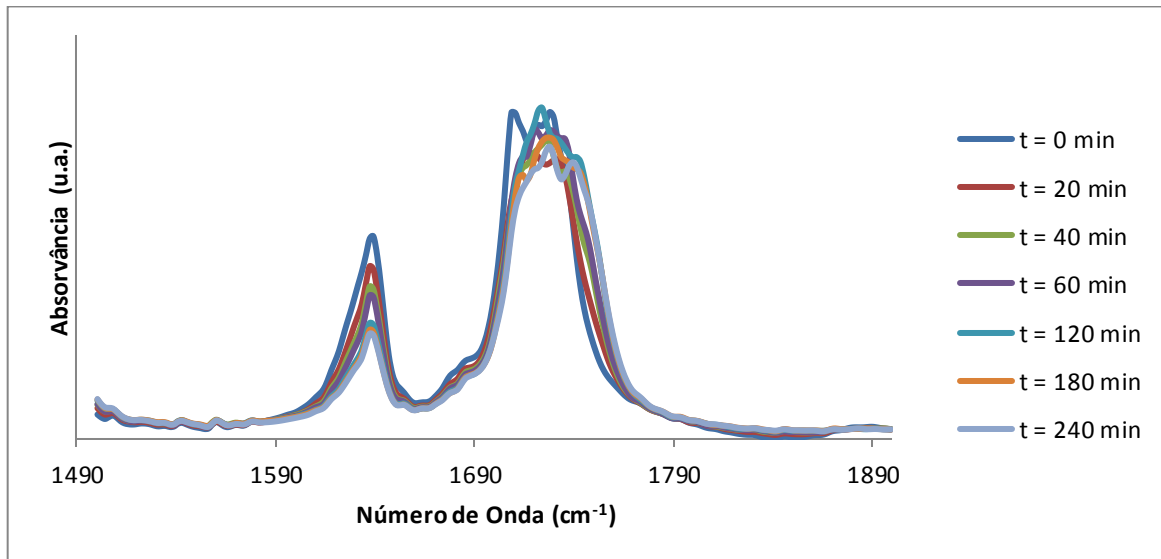


Figura 6-8 – Espectro FTIR do Trimetacrilato de Trimetilopropano (1% AIBN)

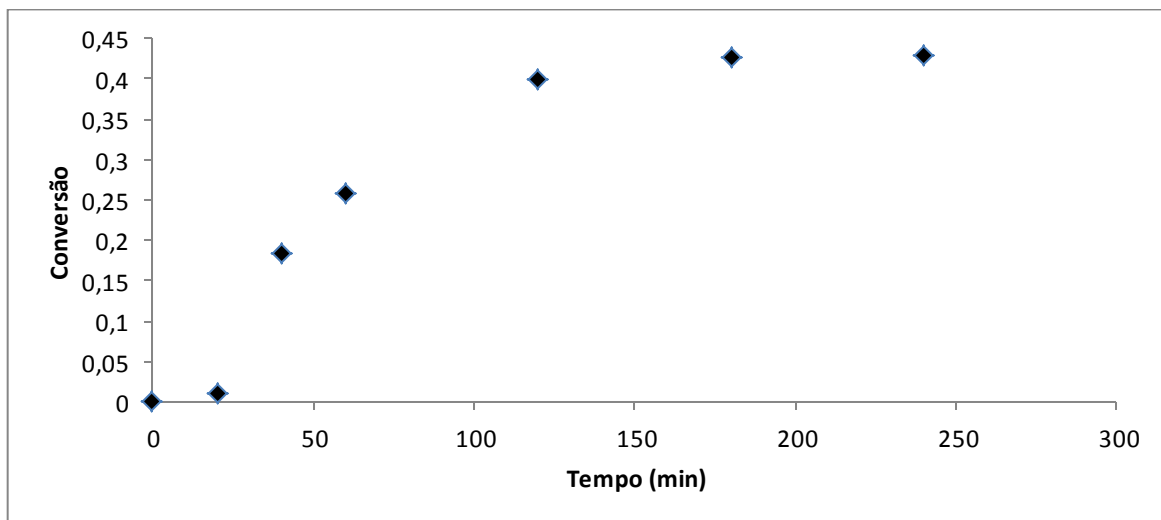


Figura 6-9 – Conversão do Trimetacrilato de Trimetilopropano (1% AIBN)

- Polimerização Fotoquímica
  - ✓ Diacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT)

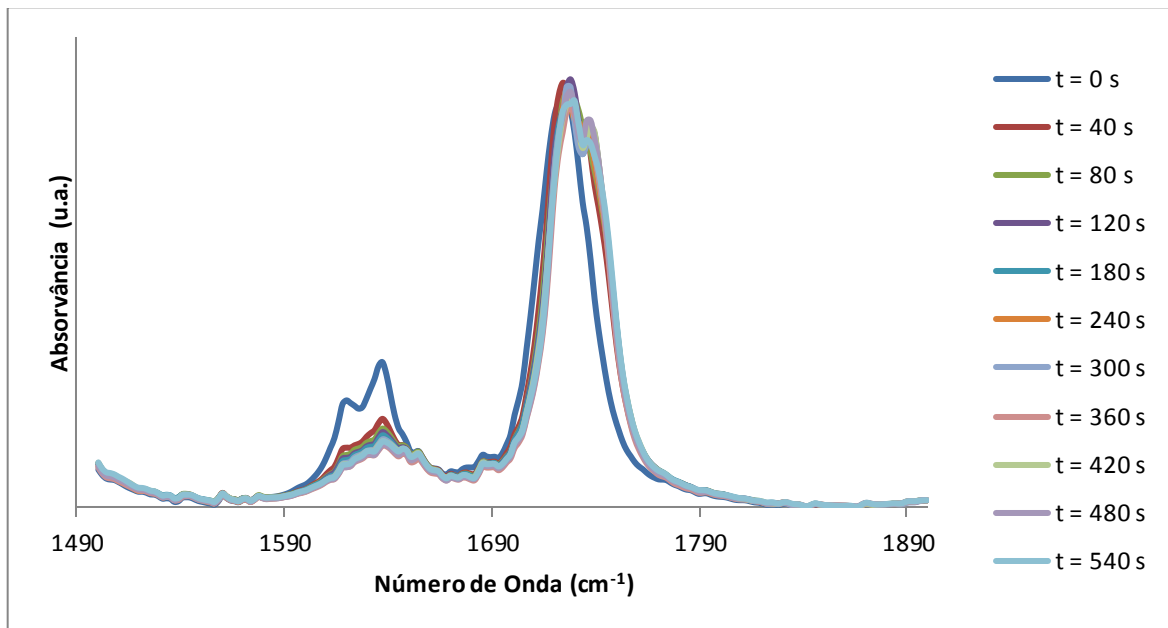


Figura 6-10 – Espectro FTIR do Diacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT)

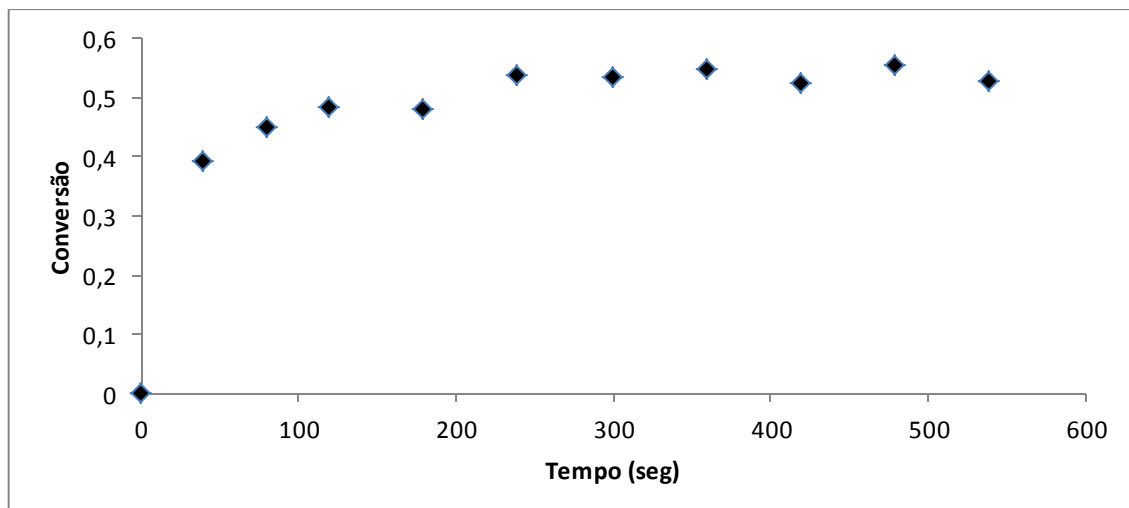


Figura 6-11 – Conversão do Diacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT)

✓ Triacrilato de Trimetilolpropano (1% XDT)

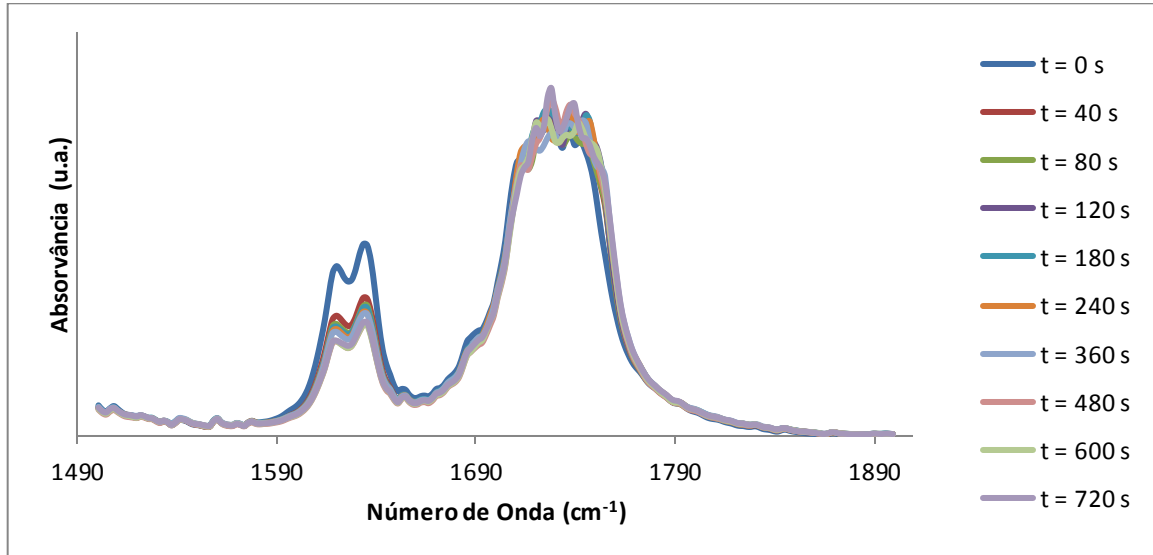


Figura 6-12 – Espectro FTIR do Triacrilato de Trimetilolpropano (1% XDT)

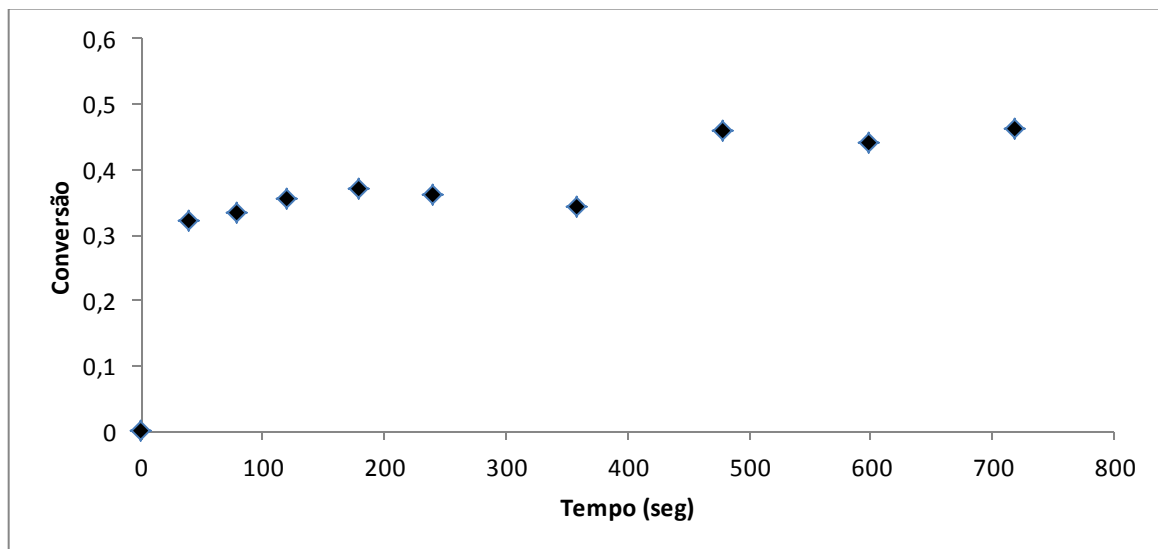


Figura 6-13 – Conversão do Triacrilato de Trimetilolpropano (1% XDT)

✓ Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT)

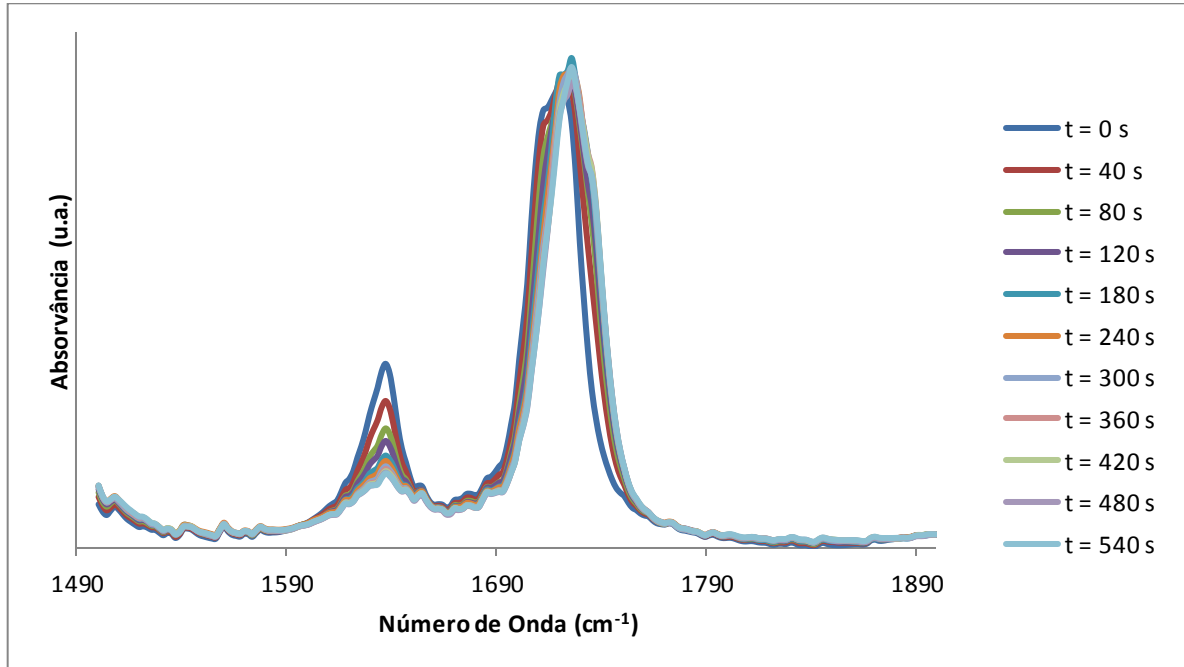


Figura 6-14 – Espectro FTIR do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT)

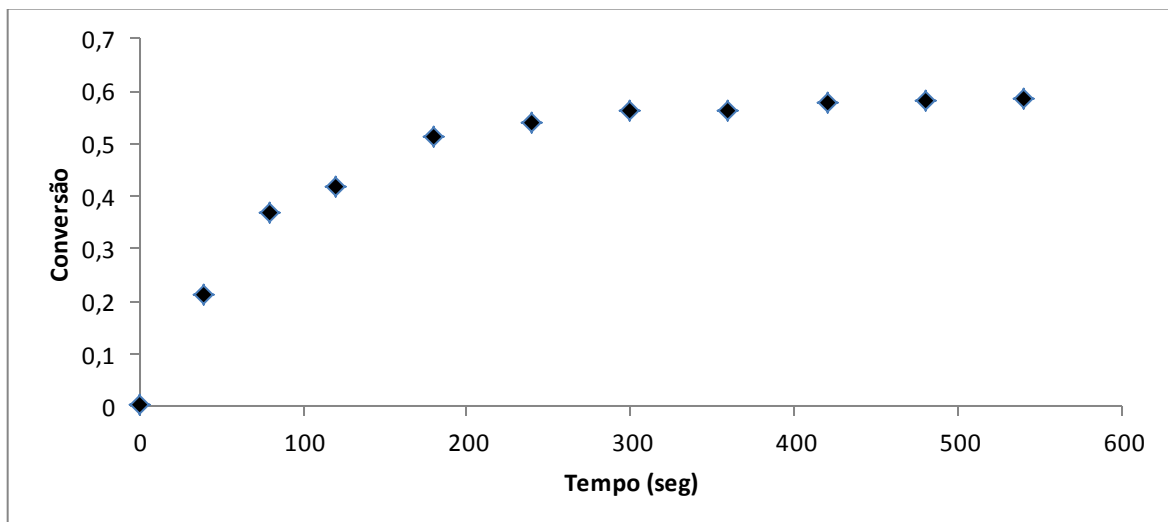


Figura 6-15 – Conversão do Dimetacrilato de Polietilenoglicol (1% XDT)

✓ Trimetacrilato de Trimetilolpropano (1% XDT)

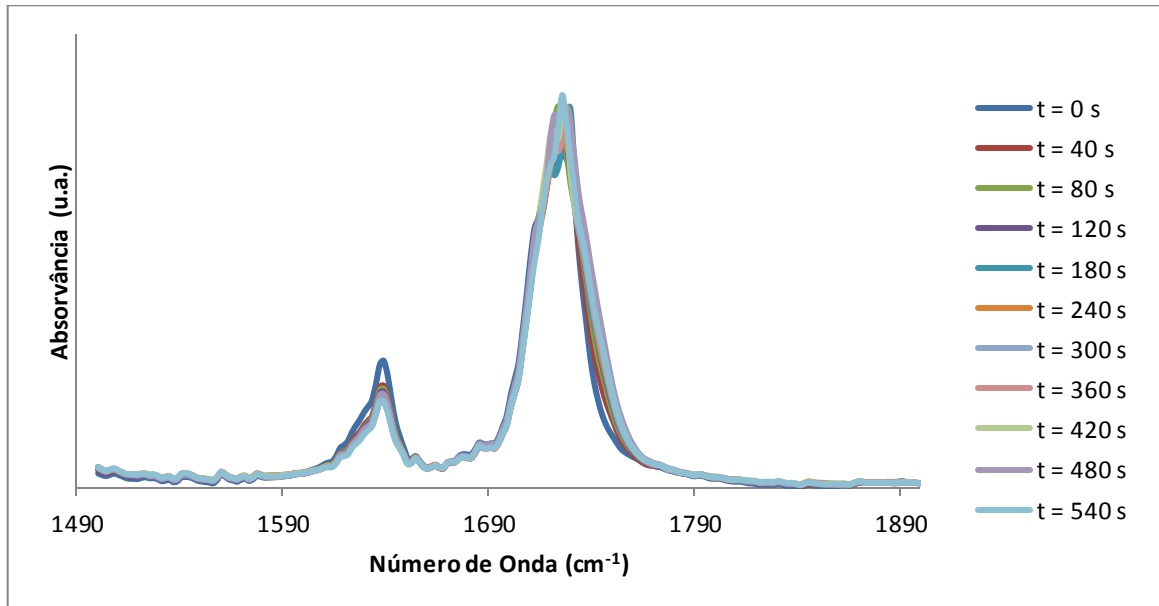


Figura 6-16 – Espectro FTIR do Trimetacrilato de Trimetilolpropano (1% XDT)

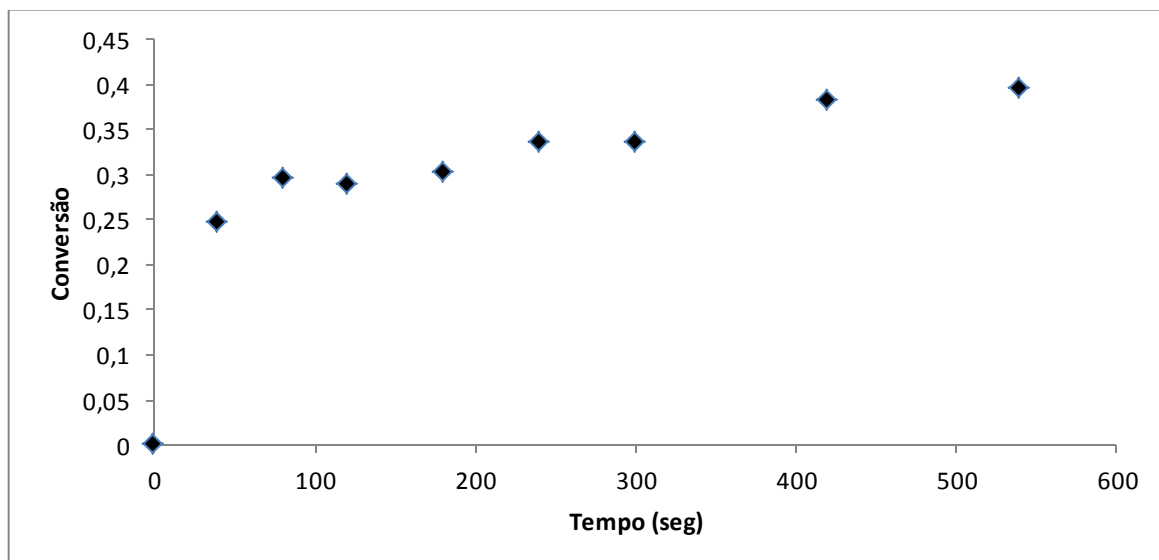
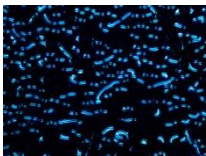
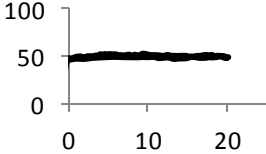
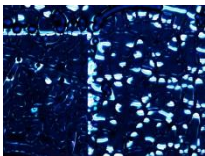
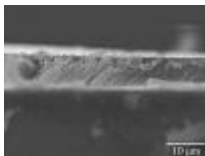
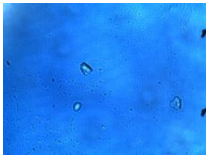
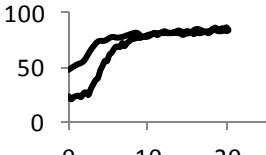

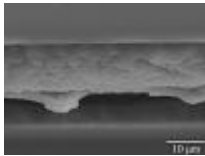

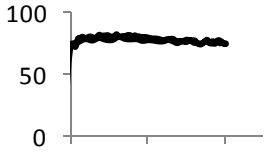
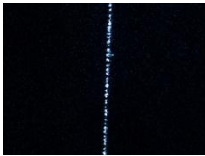
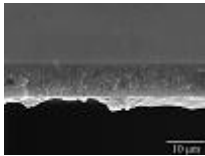


Figura 6-17 – Conversão do Trimetacrilato de Trimetilolpropano (1% XDT)

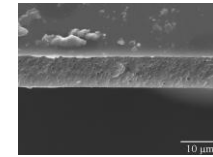
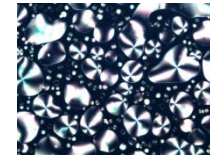
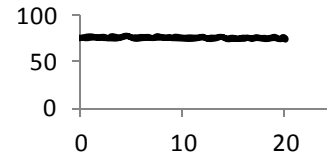
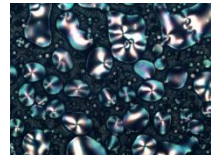
### **Anexo III**

- PDLC's a partir de um único monómero

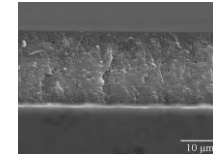
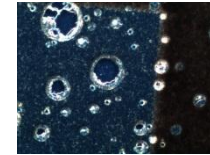
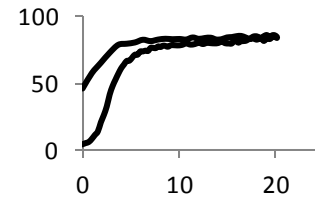
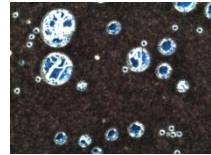
Tabela 6-2 - Tabela com o estudo electro-óptico, POM e SEM dos PDLC's formados a partir de um único monómero

PDLC	POM antes E.O. (polarizadores cruzados)	Resposta electro-óptica	POM depois E.O. (polarizadores cruzados)	SEM (2000x):
MA (1% AIBN) + E7 (40/60)				
DA (1% AIBN) + E7 (30/70)				
MM (1% AIBN) + E7 (40/60)				

**MA (1% XDT) + E7 (30/70)**



**DA (1% XDT) + E7 (30/70)**



**TA (1% XDT) + E7 (30/70)**

